

Desempenho catalítico do óxido de lantânio sintetizado com extrato da semente do *Syzygium malaccense* por meio da reação de Fenton

Araiele Santos Freitas^{1*}, João Daniel Santos Castro¹, Rafael Silva dos Santos¹, Edinilson Ramos Camelo¹, Jullia Nunes Aguiar², Alexilda Oliveira de Souza² e Cesário Francisco das Virgens¹

¹Universidade do Estado da Bahia, Campus I, Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Salvador, BA, Brasil, CEP: 41150-000. *araielesantosfreitas@gmail.com

²Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Programa de Pós-graduação em Química, Laboratório de Catálise e Química de Materiais, Itapetinga, BA, Brasil, CEP: 45700-000.

Resumo/Abstract

RESUMO- A poluição da água devido à descarga contínua de contaminantes provenientes de atividades industriais, agrícolas e domésticas, representa um desafio global crítico, ameaçando ecossistemas, a saúde humana e a sustentabilidade dos recursos hídricos. Dentre esses contaminantes, os corantes sintéticos do tipo azo destacam-se pelo potencial poluidor devido à estrutura não biodegradável. Nesse contexto, a proposta do presente estudo foi obter novos catalisadores para remoção do corante violeta cristal em meio aquoso por um mecanismo do tipo Fenton heterogêneo. Foram produzidos materiais baseados em óxido de ferro ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) com diferentes teores de ferro (5/10/15 e 20%) suportado em óxido de lantânio, produzido por um processo eco-friendly, empregando o extrato aquoso das sementes da espécie *Syzygium malaccense* (L.) Merr. & L.M.Perry. De acordo com os resultados notou-se que todos os materiais foram eficientes na descoloração do sistema. Entretanto, o catalisador LF15 destacou-se, sendo capaz de remover 93% do corante nos primeiros 30 minutos de reação.

Palavras-chave: Processos oxidativos avançados, corantes azo, reação de Fenton.

ABSTRACT – Water pollution due to the continuous discharge of contaminants from industrial, agricultural, and domestic activities represents a critical global challenge, threatening ecosystems, human health, and the sustainability of water resources. Among these contaminants, azo-type synthetic dyes stand out for their polluting potential due to their non-biodegradable structure. In this context, the aim of the present study was to obtain new catalysts for the removal of crystal violet dye from aqueous media through a heterogeneous Fenton-type mechanism. Materials based on iron oxide ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) with different iron contents (5/10/15 and 20%) supported on lanthanum oxide were produced by an *eco-friendly* process using the aqueous extract of seeds from the species *Syzygium malaccense* (L.) Merr. & L.M.Perry. According to the results, all materials were effective in the discoloration of the system. However, the LF15 catalyst stood out, being able to remove 93% of the dye within the first 30 minutes of reaction.

Keywords: Advanced oxidation processes, azo dyes, Fenton reaction

Introdução

A atividade têxtil, nas últimas décadas, tem intensificado pela grande liberação de compostos orgânicos perigosos, como os corantes sintéticos do tipo azo, tornando-se uma das principais fontes de contaminação de corpos hídricos (1). Nesse contexto, surge a necessidade urgente de desenvolver materiais capazes de remover esses contaminantes, uma demanda diretamente alinhada ao Objetivo de Desenvolvimento Sustentável 6 (ODS 6), que visa assegurar a disponibilidade e a gestão sustentável da água potável e saneamento para todos (2). Dentre as alternativas promissoras, destacam-se rotas de síntese *eco-friendly* com extratos vegetais, por se tratar de uma abordagem sustentável e ecologicamente viável, uma vez que substitui o agente precipitante, normalmente agressivo ao meio ambiente (3). Paralelamente, a reação de Fenton tem sido eficaz na degradação de poluentes orgânicos, gerando radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que promovem a quebra dessas moléculas e contribuem para o tratamento de águas residuais (5).

Diante do exposto, a proposta deste trabalho foi utilizar o extrato da semente da espécie *Syzygium malaccense* (L.) Merr. & L.M.Perry como agente precipitante da síntese do óxido de lantânio, que foi utilizado como suporte para obtenção de novos catalisadores do tipo Fenton heterogêneo.

Experimental

Inicialmente o extrato foi preparado pelo método de decocção a 80°C por 2h, empregando como solvente a água ultrapura. Em um balão de fundo redondo de 125 mL adicionou-se 50 mL de extrato aquoso e 50 mL da solução de nitrato de lantânio 0,001mol L⁻¹ [La(NO₃)₃.6H₂O] que foi conduzido para um reator de microondas (CEM- Discovery), com sistema de refluxo nas condições operacionais de 5 minutos e Potência 300W. Após os 5 minutos no reator foi observada a formação de um precipitado de cor amarela onde esse precipitado foi seco em estufa com circulação de ar (SOLAB) em 40°C por 24h seguido da calcinação a 500°C por 2h em mufla de microondas (MFL 1000, Provector Analítica) gerando o material (L).

Síntese dos catalisadores suportados

A deposição do óxido de ferro sobre o óxido de lantânio (suporte) foi realizada através da técnica de impregnação por via úmida em excesso de solução. A solução foi preparada a partir do precursor do metal ($\text{FeOH}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), nas concentrações de 5/10/15 e 20% do metal em relação à massa do suporte. Posteriormente, uma massa previamente definida do suporte foi adicionada à solução contendo o metal e, em seguida, o sistema foi levado à agitação em mesa agitadora a 150 rpm, por 24 horas. Na sequência, o sistema foi filtrado, seco em estufa a 120 °C por 4 horas, e por fim, resfriado em dessecador. As amostras obtidas receberam a simbologia: LF5, LF10, LF15 e LF20 em que os números 5,10,15 e 20% representam os percentuais de ferro em relação à massa do suporte. A simbologia LF, representa o material baseado em óxido de ferro suportado em óxido de lantânio.

Aplicação dos catalisadores

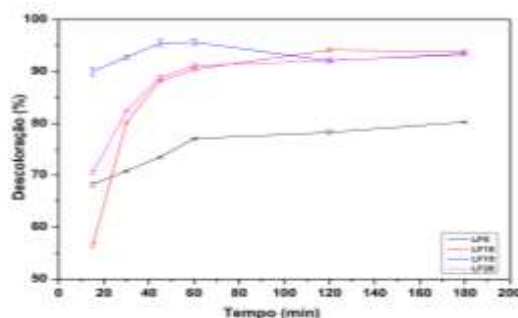
Os testes cinéticos para remoção do corante violeta cristal (VC) pelo mecanismo do tipo Fenton heterogêneo foram conduzidos seguindo o seguinte procedimento: volumes de 25 mL da solução do corante na concentração de 10 mg L⁻¹ e 0,5 mL de H₂O₂ P.A foram adicionados a tubos falcon contendo 0,040 g do catalisador e mantidos sob agitação constante, nos intervalos de tempo (15, 30, 45, 60, 120 e 180 minutos). Ao final do tempo estabelecido para cada sistema, os tubos foram levados a centrífuga por 10 minutos (3000 rpm) e em seguida foi feita a leitura do sobrenadante em espectrofotômetro UV/Vis no comprimento de onda de 584 nm. Os ensaios foram realizados em triplicatas. A eficiência de remoção dos corantes foi determinada com base nos valores de absorbância da solução inicial (A₀) e da absorbância média da solução no tempo t, conforme a Equação 1.

$$\text{Descoloração (\%)} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos para a cinética de descoloração do corante, por meio da reação de Fenton heterogêneo, estão destacados na Figura 1. Notou-se que todos os materiais utilizados como catalisadores foram ativos e o desempenho variou em função dos teores de ferro presentes nas amostras. Vale ressaltar que os catalisadores clássicos para a reação de Fenton heterogêneo são materiais baseados em óxidos de ferro mássicos ou suportados. Verificou-se que, na ausência dos sólidos suportados, o peróxido de hidrogênio não foi capaz de remover o corante no tempo de reação estudado. De acordo com os resultados notou-se que a descoloração do sistema foi rápida nos primeiros 15 minutos onde todos os catalisadores foram eficientes na remoção do corante. Pode-se observar diferentes perfis de descoloração com a variação do teor de ferro. Após 30 minutos de reação, o processo de descoloração passou a ficar mais lento até atingir o equilíbrio.

Figura 1. Resultados dos experimentos de descoloração do cristal de violeta pelas amostras LF5, LF10, LF15 e LF20.



A amostra LF15, apresentou o melhor desempenho, sendo capaz de remover em torno de 93% do corante nos primeiros quinze minutos da reação e manteve-se com os melhores resultados. Os desvios padrão para as amostras foram inferiores a 1%, comprovando a alta reprodutibilidade dos ensaios realizados. Em especial, a amostra LF15 apresentou a menor variação nos desvios, entre $\pm 0,27\%$ e $\pm 0,68\%$ durante os testes, reforçando a confiabilidade do seu desempenho, que foi de $93 \pm 0,27\%$. Estes resultados fornecem contribuições valiosas para a otimização de processos de tratamento de efluentes por meio da reação Fenton heterogêneo.

Conclusões

Foram sintetizados novos catalisadores do tipo Fenton heterogêneo por meio de uma rota *eco-friendly* empregando o extrato da semente *Syzygium malaccense* (L.) Merr. & L.M.Perry como agente precipitante. Os materiais foram eficientes na remoção do corante violeta cristal em uma matriz aquosa podendo vir a se constituir em uma alternativa sustentável, ecologicamente amigável, simples e de baixo custo para tratamento de efluentes contaminados com azo corantes conduzindo a melhorias ambientais dos recursos hídricos.

Agradecimentos

Universidade do Estado da Bahia (UNEB) e à Universidade do Sudoeste da Bahia (UESB), bem como à FAPESB e ao CNPq pelo apoio financeiro por meio da concessão de bolsas.

Referências

- Islam, T., Repon, M., Islam, T. *et al.* Impact of textile dyes on health and ecosystem: a review of structure, causes, and potential solutions. *Environ Sci Pollut Res* **30**, 9207–9242 (2023).
- ONU. **Objetivos de Desenvolvimento Sustentável | As Nações Unidas no Brasil**. Disponível em: <<https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>>.
- Camelo, E.R., Castro, J.D.S. & das Virgens, C.F. Thermokinetic evaluation of zircon oxide green synthesis mediated by plant extract of *Abelmoschus esculentus* L. Moench. *J Therm Anal Calorim* **148**, 49–62 (2023).
- BABUPONNUSAMI, Arjunan; MUTHUKUMAR, Karuppan. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, n. 1, p. 557-572, 2014