

Received:
October 10, 2020

Accepted:
April 27, 2021

Published:
April 30, 2021

Preparation of iron catalysts supported in biomass arising from the coconut green shell for the falling of methylene blue

Amanda Alves Silva¹ , Hilma Conceição Fonseca Santos¹ 

¹ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Baiano, Guanambi, Brasil.

Email address

mands0804@gmail.com (Amanda A. Silva) – Corresponding author.
hilma.santos@ifbaiano.edu.br (Hilma C.F. Santos)

Abstract

The impact emitted by the elimination of contaminating residues led to an investigation of techniques and materials capable of solving this demand. Biomass is an abundant material, making it promising for the study of adsorption reactions of waste discharged into industrial effluents. Some methods increased the adsorption efficiency, such as Advanced Oxidative Processes (POAs). The availability and low cost of coconut shell becomes viable in the use of adsorption processes associated with POAs to decompose dyes in industrial waste. In this work, iron catalysts from the green coconut shell impregnated with this metal were prepared, and tests were carried out to study the decomposition of methylene blue. The harmful results that the Fenton process associated with adsorption was efficient in the degradation of the dye. All catalysts were active, with a sample containing 30% being the most effective, leading to 99.28% degradation after 30 minutes of reaction.

Keywords: Biomass, POAs, Adsorption, Catalysts.

1. Introdução

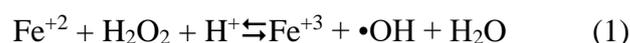
A geração de resíduos poluentes ocasionados por indústrias como as do ramo farmacêutico, cosmético e têxtil, sobretudo aqueles descartados para o meio aquoso, tem sido um grave problema ambiental enfrentado (Nascimento et al., 2019). Esses resíduos contêm corantes sintéticos que são moléculas de alta complexidade e que presentes nos efluentes das indústrias, são de difícil remoção, dentre estes está o azul de metileno (Oliveira, Coelho e Melo, 2018).

Para tanto, destacam-se algumas técnicas na literatura eficientes no processo de descoloração dos efluentes industriais envolvendo processos de degradação química e eletroquímica, biodegradação e adsorção.

Dentre esses, a adsorção tem sido muito investigada por ser uma técnica de fácil manuseio, baixo custo e de alta eficiência. Além disso, dentre os métodos que tem permitido o aumento na eficiência da adsorção estão os processos oxidativos avançados (POAs) que têm se mostrado uma

alternativa promissora para melhores resultados aliado à técnica de adsorção. A reação de Fenton vem se destacando, em comparação aos outros processos oxidativos, como um dos mais promissores no que se refere à degradação de compostos orgânicos complexos.

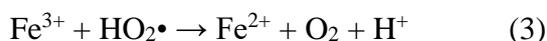
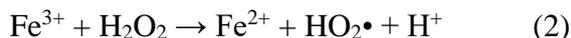
A aplicação deste processo permite deteriorar as moléculas que constituem esses corantes contaminantes, através da geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) por meio da decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) sob catálise de íons Fe^{+2} em meio ácido, como representado na Equação (1) (Aguiar et al., 2007).



A utilização de Fe^{3+} torna-se mais pertinente, dado que neste estado de oxidação o ferro é mais abundante e de baixo custo.

A decomposição de H_2O_2 por Fe^{3+} gera a espécie reduzida Fe^{2+} , que também reage com H_2O_2 , e o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\bullet$), como nas equações (2) e (3). O íon Fe^{3+} pode ser reduzido por esse

radical, gerando radicais OH pela reação de Fenton (Aguiar et al., 2007).



Neste contexto, destaca-se a utilização da biomassa como matéria prima por tratar-se de um material disponível, em sua maioria, em abundância, que vem se tornando promissor para o estudo das reações de adsorção de resíduos despejados nos efluentes das indústrias (Souza et al., 2007). Dentre os quais está a casca do coco, constituída de um material poroso e fibroso, possibilita sua utilização para este tipo de método. Considerando esses aspectos, nesse artigo propõe-se o desenvolvimento de catalisadores de ferro suportados em biomassa, obtida a partir da casca do coco verde, de modo a obter catalisadores de baixo custo e mais eficientes para o abatimento do azul de metileno, através da reação de Fenton.

2. Metodologia

As amostras foram preparadas utilizando a metodologia descrita por Silva et al. (2017) com algumas modificações. Deste modo, as cascas do coco verde foram secas em estufa BK 13060802 da Nova Instruments por 24h (100°C) para a retirada da umidade. Em seguida, a fibra seca foi moída e triturada em moinho de facas. Após moagem, o material foi peneirado em um peneirador da marca Bronzinox para se obter partículas de 60 mesh com diâmetros médios (0,246mm).

O pó da casca de coco foi impregnado, via impregnação úmida, com cloreto de ferro (FeCl₃) para obter amostras contendo 5, 10, 15, 20 e 30% deste metal. Posteriormente, o material foi colocado em um rotaevaporador por 2h à temperatura ambiente com rotação de 150rpm.

As amostras foram secas em estufa a 120°C durante 24h e calcinadas a 10 °C/min até 250°C por 2h. Os suportes e/ou catalisadores foram caracterizados por FTIR. Além disso, foram determinados o teor de umidade e teor de cinzas da biomassa.

Para avaliação do processo de oxidação foram adicionados em um béquer de vidro de 250mL, 100mL de solução de azul de metileno (250mg/L), 200 mg do catalisador e 10 mL de peróxido de hidrogênio 35% (H₂O₂), sob agitação

constante. O tempo de reação foi de 120min e alíquotas foram retiradas a cada 10min até 30min, atingido esse tempo as alíquotas foram retiradas a cada 30min até 120min.

A cada tempo, foram retiradas alíquotas e analisadas em espectrofotômetro UV-vis 5100 da Labnova. No processo de adsorção foi empregada a mesma metodologia, entretanto sem a presença do peróxido de hidrogênio.

2.1. Nomenclatura das amostras obtidas

Os nomes utilizados para identificar as amostras obtidas e o teor nominal do ferro estão representados na Tabela (1).

Tabela 1 – Nomenclatura das amostras suportadas e teor de ferro nominal.

Amostra	Metal Impregnado	Teor de ferro nominal (%)
5Fe-BM	FeCl ₃	5
10Fe-BM	FeCl ₃	10
15Fe-BM	FeCl ₃	15
20Fe-BM	FeCl ₃	20
30Fe-BM	FeCl ₃	30

3. Resultados e Discussões

3.1. Caracterizações

As Figuras (1) e (2) mostram os espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) da casca de coco verde para as amostras 15Fe e 30Fe.

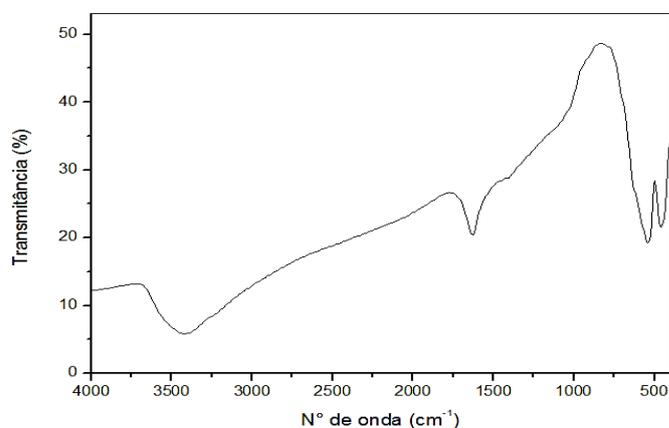


Figura 1 – Espectros de FTIR para a amostra 15Fe.

A amostra 15Fe (Figura 1) apresenta uma banda larga em 3470cm⁻¹ e a amostra 30Fe (Figura 2) banda entre 3600 e 3000cm⁻¹, típicas das vibrações de estiramento das ligações O-H,

encontrados nos principais componentes (celulose, heminocelulose e carboidratos) da biomassa em estudo e água fisissorvida (Xu et al., 2013).

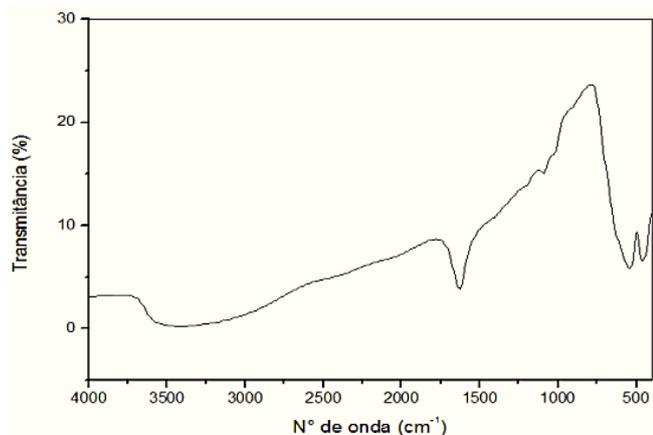


Figura 2 – Espectros de FTIR para a amostra 30Fe.

Observa-se também uma banda em 1628 cm^{-1} para ambas as amostras, referente ao estiramento da ligação C=C característico de compostos aromáticos, constituintes da lignina. Na faixa de 1300 cm^{-1} (15Fe) e 1050 cm^{-1} (30Fe) há bandas de deformação da ligação C-H no plano e/ou estiramento da ligação C-O de éteres, característicos da lignina (Cunha et al., 2011, Nascimento et al., 2019).

Notam-se duas bandas na faixa de $600\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$ atribuídas à deformação da ligação O-H fora do plano e/ou estiramento da ligação Fe-O de óxido de ferro (Lima et al., 2013).

As amostras contendo 5, 10 e 20% apresentaram o mesmo perfil. Estes resultados sugerem a presença de grupos oxigenados em componentes da casca de coco verde, capazes de reagir com o peróxido de hidrogênio formando espécies que contribuem na oxidação do azul de metileno.

A Tabela (1) apresenta os teores de umidade cinzas para a casca de coco verde.

Tabela 2 – Características físico-químicas do mesocarpo do coco verde.

Biomassa	Teor de umidade (%)	Teor de cinzas (%)
Casca de coco verde	8,96	5,93

Quanto aos teores de cinzas e umidade, o material demonstrou baixo teor de umidade (8,96%). De acordo Paz et al. (2017) este teor corresponde a quanto, em peso, foi perdido pelo material quando submetido ao aquecimento para remoção da água, portanto, o valor obtido

demonstrou que houve pouca perda do material. Ainda, o material apresentou baixo teor de cinzas (5,93%), sendo esta uma característica importante para a seleção de matérias primas adequadas para a utilização em processos de adsorção, visto que a presença de altos teores de cinzas pode modificar o comportamento adsorptivo e as características químicas da biomassa (Lima et al., 2013).

3.2. Avaliação dos catalisadores

Estão representados os resultados para a concentração em função do tempo do azul de metileno empregando-se os catalisadores de ferro baseados na biomassa em presença de peróxido de hidrogênio e sem a presença deste (Figura 3 e 4).

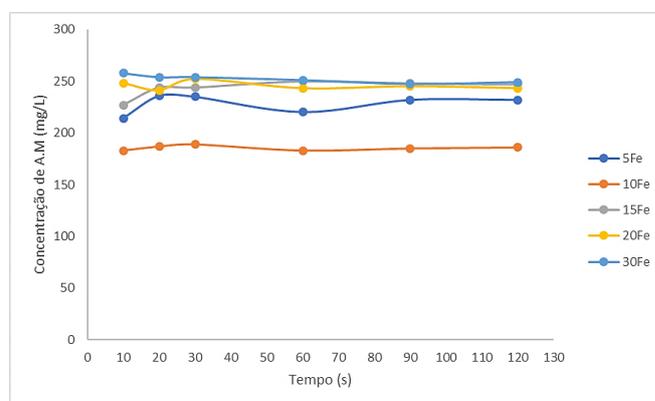


Figura 3 – Adsorção de azul de metileno em função do tempo.

É possível observar na Figura (3) que para ambos os catalisadores o equilíbrio foi observado no tempo de 90 min. Nota-se uma adsorção mais efetiva para as amostras contendo 10, 5 e 15% de ferro, respectivamente, em decorrência de uma possível elevada área superficial de adsorvente disponível inicialmente.

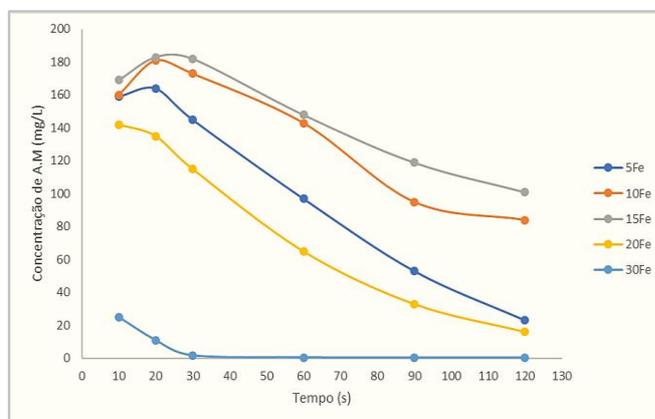


Figura 4 – Oxidação do azul de metileno em função do tempo.

Todos os catalisadores foram ativos na oxidação do azul de metileno (Figura 4), visto que, com 10min de reação ambos apresentaram decaimento na concentração inicial de 250mg/L, revelando que possivelmente a reação de Fenton demanda deste tempo para começar a ocorrer.

As amostras contendo 30 e 20% de ferro foram mais ativas na degradação do corante, devido ao alto teor de ferro nas amostras. A alta atividade da amostra 5Fe pode ser devido a elevada dispersão do ferro na superfície do material, deixando-o melhor distribuído para a reação de Fenton (Silva et al., 2017).

Além disso, através da análise de FTIR, sugere-se que os grupos oxigenados presentes na estrutura da biomassa podem reagir com o peróxido de hidrogênio originando espécies reativas, como radicais hidroxila, possibilitando a oxidação do azul de metileno (Nascimento et al., 2019). Como observa-se na Figura (4), a amostra 30Fe mostrou uma atividade superior em comparação com as demais amostras. Nos primeiros 30min de reação a concentração passou de 250mg/L para 1,8mg/L, e após o tempo de 120min a concentração caiu para 0,45mg/L mostrando uma expressiva diminuição da concentração, para quase zero. Isso pode ser explicado pelo alto teor de ferro contido no material, que propicia um aumento na quantidade de sítios ativos dispostos na superfície para a reação (Lima et al., 2013).

De acordo com Souza (2018), o azul de metileno é classificado como um corante catiônico, ou seja, reage com grupos de cargas opostas, o que lhe confere a tendência em reagir com íons OH⁻ originados pela decomposição do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) sob catálise de íons Fe⁺² (reação de Fenton).

Os resultados obtidos sugerem uma degradação, no entanto é necessário teste no HPLC (High Performance Liquid Chromatography) para saber quais as espécies estão sendo formadas após a degradação.

3.3. Comparação da remoção do azul de metileno por oxidação e adsorção

A Tabela 2 mostra os resultados das concentrações do azul de metileno, de concentração inicial 250mg/L, após 2h de reação nos processos de oxidação e adsorção.

Tabela 3 – Concentrações do azul de metileno nas diferentes amostras após 120min de reação nos processos de oxidação e adsorção.

Amostras	Concentração final mg/L - Oxidação	Concentração final mg/L - Adsorção	Diferença
5Fe	23	232	209
10Fe	84	186	102
15Fe	101	247	146
20Fe	16	243	227
30Fe	0,45	249	248,55

Comparando-se as Figuras (7) e (8) e observando a Tabela (4), percebe-se que a remoção do corante não foi tão observada quando analisada apenas a adsorção. Este processo em ausência do peróxido de hidrogênio apresentou diminuição na sua capacidade adsorviva, o que pode estar relacionado com uma possível ocupação dos poros do material pelo metal (Castro et al., 2009).

Na Tabela (4) é possível observar que o valor de concentração final do azul de metileno referente ao catalisador mais ativo (30Fe) empregando a reação de Fenton é aproximadamente 500 vezes menor que seu valor no processo de adsorção. Isso demonstra que, tanto para essa amostra quanto para as demais, a reação de Fenton foi superior a adsorção, visto que os valores de concentração após o tempo total de reação (120min) entre a reação em presença de peróxido de hidrogênio (oxidação) e o processo sem a presença deste (adsorção) apresentaram alta discrepância. Essa diferença pode ser devido à baixa área superficial específica do suporte. Por outro lado, apesar da baixa área, o material exibiu uma boa dispersão do ferro sobre a superfície que pode ter contribuído para a alta atividade dos catalisadores.

Sabe-se que a adsorção também está ocorrendo quando se estuda a reação de Fenton, entretanto quando o processo de adsorção é observado isoladamente não demonstra grande eficiência. Infere-se, portanto, que o processo oxidativo (reação de Fenton) otimiza a degradação do corante azul de metileno.

4. Conclusão

A casca de coco verde se mostrou promissora como material adsorvente. A incorporação de ferro (5, 10, 15, 20 e 30%) à casca de coco verde, levou a produção de catalisadores ativos na degradação do azul de metileno em presença de peróxido de hidrogênio (reação de Fenton), que demonstrou ser

fator determinante para a decomposição do corante empregado como molécula modelo.

O catalisador contendo 30% de ferro foi o mais promissor, por ser capaz de degradar 99,28% do corante após 30 min de reação e 99,82% após 120min.

Além disso, o catalisador contendo 20% de ferro mostrou o segundo melhor desempenho degradando 93,6%, seguido do catalisador com 5% de ferro que degradou 90,8% do azul de metileno, ambos após o tempo de 120 minutos de reação.

Referências

Aguiar, A., Ferraz, A., Contreras, D. e Rodriguez, J., 2007. *Mecanismos e aplicações da reação de Fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro*. Química Nova, 30(3), pp.623-628. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300023>

Castro, C.S., Guerreiro, M.C., Oliveira, L.C.A. e Gonçalves, M., 2009. *Remoção de compostos orgânicos em água empregando carvão ativado impregnado com óxido de ferro: ação combinada de adsorção e oxidação em presença de H₂O₂*. Quím. Nova, 32(6), pp.1561-1565. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000600039>

Cunha, J.A., Pereira, M.M., Valente, L.M. M., Piscina, P. R., Homs, N. e Santos, M. R. L., 2011. *Waste biomass to liquids: Low temperature conversion of sugarcane bagasse to bio-oil. The effect of combined hydrolysis treatments*. Biomass and Bioenerg. 5, pp.2106-2116. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.019>

Lima, S.B., Borges, S.M.S., Rangel, M.C. and Marchetti, S.G., 2013. *Effect of Iron Content on the Catalytic Properties of Activated Carbon-Supported Magnetite Derived from Biomass*. J. Braz. Chem. Soc., 24(2), pp.344-354. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130044>

Nascimento, J.S. do, Santos, M.S., Pacheco, E.A., Santos, T.S.M., Souza, A.O. e Virgens, C.F., 2019. *Oxidação do azul de metileno empregando óxido de ferro suportado em carvão produzido a partir da pirólise lenta da casca da pachira aquatica aubl*. In: Congresso Brasileiro de Catálise, 20, São Paulo, 2019.

Oliveira, F.M., Coelho, L.M., e Melo, E.I., 2018. *Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno*. Revista Matéria, 23(4), 2018. <https://doi.org/10.1590/s1517-707620180004.0557>

Paz, E.C.S., Oliveira, L.R.A., Pedroza, M.M., Paz, R.R.S., Bittencour, P.O., Santos, M.L.G., Silva, E.M., Pedrosa, A.L. e Moura, J.V.B., 2017. *Estudo do potencial de adsorção de carvão obtido a partir de biomassa da agroindústria do coco*. In: 8º Fórum Internacional de Resíduos Sólidos, Curitiba, Anais, Rio Grande do Sul.

Silva, L.A., Borges, S.M.S., Paulino, P.N., Fraga, M.A., Oliva, S.T., Marchetti, S.G. e Rangel, M.C., 2017. *Methylene blue oxidation over iron oxide supported on activated carbon derived from peanut hulls*. Catalysis Today, 289, pp.237-248. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.036>

Souza, F.W., Moreira, S.A., Oliveira, A.G., Cavalcante, R.M., Nascimento, R.F. e Rosa, M.F., 2007. *Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos*. Química Nova, 30(5), pp.1153-1157. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000500019>

Xu, F., Yu, J., Tesso, T., Dowell, F. e Wang, D., 2013. *Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review*. Applied Energy, 104, pp.801-809. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.12.019>