



DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO 19 UTILIZANDO NANOPARTICULAS DE FERRO ZERO VALENTE PRODUZIDAS POR SÍNTESE VERDE

LUANA MALAQUIAS BERTOLETI; MARCELO LUIS KUHN MARCHIORO; MARCIO
BARRETO RODRIGUES

RESUMO

A água é um recurso natural vital para plantas, animais e seres humanos, mas apenas 2,5% da água na terra é doce. O crescimento populacional e o desenvolvimento industrial estão causando poluição ambiental e ameaçando a saúde humana. A indústria têxtil é a segunda maior poluidora industrial do mundo, sendo responsável por 20% das águas residuais do mundo. Nanopartículas estão sendo usadas com eficácia para remover impurezas da água devido às suas propriedades específicas. O objetivo deste trabalho foi utilizar nanopartículas de ferro zero valente (NFZV) produzidas pelo método de síntese verde para degradar o corante azul reativo 19. O estudo de eficiência de descoloração do corante azul reativo 19 foi realizado adicionando nanopartículas de ferro zero valente na solução de corante agitada em agitador orbital, para avaliação da eficiência de degradação mensurada a partir de leitura espectrofotométrica ao λ máximo do corante. Após o estudo prévio de reatividade das 6 amostras de nanopartículas, foi realizado planejamento fatorial completo para avaliar a influência das variáveis pH e concentração de nanopartículas no processo de descoloração. Além disso, este estudo foi utilizado como base para seleção da melhor condição para estudo da cinética de descoloração e obtenção de modelo de predição. As nanopartículas produzidas a partir do extrato de moringa apresentaram maior capacidade de descoloração (40%) do corante azul reativo 19. O planejamento fatorial demonstrou que a variável concentração de NFZV possui influência significativa positiva, já a variável pH apresenta influência significativa negativa, enquanto a interação entre as variáveis não apresentou influência significativa. As condições ideais para reatividade foram obtidas com uma concentração de nanopartículas de $1,5 \text{ gL}^{-1}$ e pH 8. Após os testes de validação, o modelo se mostrou ser 90,75 % preditivo. As nanopartículas de ferro zero valente foram capazes de promover a descoloração do corante azul reativo 19 e demonstrou potencial como alternativa mais barata e sustentável para o tratamento de águas residuais.

Palavras-chave: Águas residuais; biorremediação; reatividade; efluente têxtil.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, mais de 10.000 corantes estão sendo usados em várias indústrias, como farmacêutica, alimentícia, cosmética, plástico, papel, pesticidas, couro, petroquímica, sendo sua maior aplicação nas indústrias têxteis. Estima-se que aproximadamente 15% do total de corantes usados na indústria têxtil estão sendo despejados no meio ambiente como efluentes, sendo que, por vezes, esses corantes são tóxicos, acarretando a contaminação direta ou indireta das águas (KHAN et al., 2014). A maior parte destes corantes adentram nosso ciclo de vida por meio da água e dos animais, provocando irritação na pele, doenças respiratórias, podendo inclusive resultar no desenvolvimento de câncer (SHUBHA et al., 2022; ZHANG et al., 2021).

Os efluentes da indústria têxtil têm alta complexidade, em consequência da utilização

de vários corantes, múltiplos íons, tensoativos, das matérias primas utilizadas e do processo de fabricação. Os efluentes da indústria têxtil compreendem principalmente duas classes de corantes, os corantes catiônicos (por exemplo, corantes azo) e corantes aniônicos (por exemplo, laranja de metila) (YADAV et al., 2021).

Os corantes sintéticos também podem ser classificados por suas estruturas químicas. Os grupos de átomos que determinam as cores dos corantes são chamados de cromóforos e auxocromos. Os cromóforos incluem grupo azo ($-N=N-$), carbonil ($-C=O$), nitro ($-NO_2$), metina ($-CH=$) e grupos quinóides. Os auxocromos comuns contêm amina ($-NH_3$), hidroxila ($-OH$), carboxila ($-COOH$) e sulfonato ($-SO_3H$) (ZHANG et al., 2021).

Neste contexto, o presente trabalho avaliou o potencial de descoloração do corante azul reativo 19 utilizando diferentes nanopartículas de ferro zero valente (NFZV) produzidas pelo método de síntese verde.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As nanopartículas de ferro zero valente foram produzidas utilizando síntese verde conforme metodologia descrita por Rana et al. (2018). Como agente redutor foram utilizados os extratos que demonstraram melhores resultados em testes de rendimento em NFZV (dados não mostrados). Os seis extratos utilizados foram: aquoso de folhas de moringa (*Moringa oleífera*), abacateiro (*Persea americana*), morangueiro (*Fragaria daltoniana*), uva-Japão (*Hovenia dulcis*) e eucalipto (*Eucalyptus globulus*) e extrato alcoólico de eucalipto.

2.1 DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO 19

O estudo de eficiência de descoloração do corante azul reativo 19 foi realizado seguindo metodologia adaptada de Huang et al. (2014) onde amostras de nanopartículas de ferro zero valente na concentração de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ foram adicionadas a 50 ml de solução de corante na concentração de $0,025 \text{ mmol.L}^{-1}$. A solução foi agitada em agitador orbital (shaker) durante 1 hora 150 rpm. Logo após a solução foi filtrada em filtros para seringa de $0,45 \mu\text{m}$, leituras espectrofotométricas foram obtidas do sobrenadante a 592 nm para determinação da concentração de corante.

2.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL COMPLETO 2^2 E PERFIL DE DEGRADAÇÃO PELO TEMPO

Após o estudo prévio de reatividade das 6 amostras de nanopartículas perante ao corante azul reativo 19, planejamento fatorial completo 2^2 (conforme descrito Tabela 2) foi aplicado à nanopartícula que obteve melhor resultado quanto a descoloração do corante, para avaliar a influência das variáveis pH e concentração de nanopartículas.

Após a execução dos experimentos propostos pelo planejamento fatorial, foi utilizada a melhor condição predita pelo modelo, posteriormente, realizado estudo de descoloração em relação ao tempo, onde alíquotas da solução de corante com nanopartículas foram retiradas durante 120 min e lidas em espectrofotômetro à 592 nm, a fim de obter um perfil de descoloração e validar o modelo de predição.

2.3 QUANTIFICAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL

O carbono orgânico total (COT) nas amostras de corante azul reativo 19 tratadas com NFZV foi quantificado utilizando Analisador de Carbono Orgânico Total (TOC-L CSH e CSN Shimadzu) em amostras líquida, com 3 injeções por amostra.

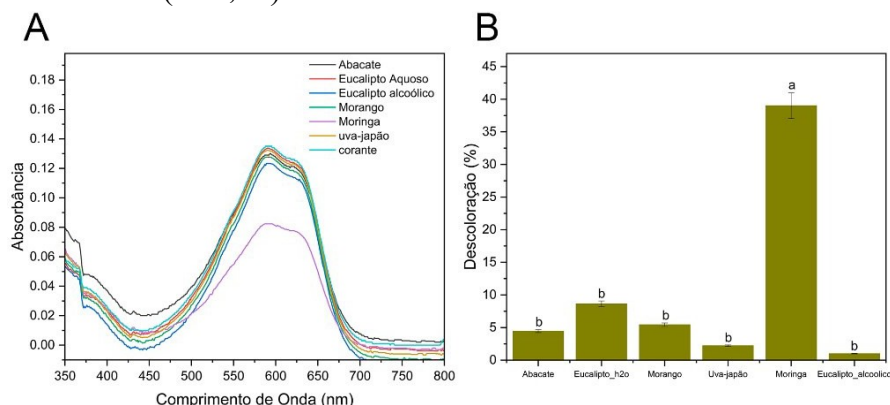
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO 19

Ensaio de reatividade foram usados para determinar a eficiência na remoção do corante azul reativo 19 de solução aquosa quando expostos a NFZV. Na Figura 1A, onde estão representados os espectros de absorção do corante, é possível visualizar o comprimento de onda de máxima absorção que ocorre em 592 nm.

Na Figura 1B, está representado o percentual de descoloração do corante azul reativo 19, pode-se observar que a NFZV de moringa promoveu 39% de descoloração, seguida pelas NFZV eucalipto aquoso com 8,8% de descoloração; NFZV de morango com 5,4% de descoloração; NFZV de abacate com 4,4% de descoloração; NFZV de uva-Japão com 2,2% de descoloração e NFZV de eucalipto alcoólico com 1,0% de descoloração. Somente a NFZV de moringa promoveu descoloração com diferença estatística significativa em um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$). A baixa reatividade das NFZV pode ser atribuída aos componentes orgânicos que atuam como agentes de capeamento.

Figura 1 – A) Espectro de absorção na região do visível antes de depois o tratamento com as NFZV e B) percentual de descoloração do corante azul reativo 19 utilizando as NFZV. Letras diferentes representam diferença significativa estatística por análise de Tukey, ao nível de significância de 95% ($P < 0,05$)



Fonte: Autoria própria (2023).

Hassan; Al-Kindi; Ghanim (2020) estudaram a síntese verde de nanopartículas de ferro zero valente usando extrato aquoso de folhas de chá verde e extrato aquoso de chá verde suportada por bentonita, essas nanopartículas foram então usadas no para a descoloração de corante reativo azul 238, sob condições ótimas, atingiram descoloração de 93,5% e 96,2%, respectivamente.

Jain et al. (2021) estudaram síntese verde de nanopartículas de ferro usando extrato de casca de *Artocarpus heterophyllus* e sua aplicação como catalisador heterogêneo do tipo Fenton para a degradação do corante Fucsina Básica, essas nanopartículas exibiram eficiência de remoção de 87,5% nos 20 minutos iniciais a 318K.

Na Tabela 1 estão demonstrados os valores da composição de carbono no corante antes e após o tratamento com as NFZVs. Os resultados indicam que o teor de carbono orgânico e total aumentou após o tratamento com as nanopartículas, já o carbono inorgânico diminui em três dos tratamentos (eucalipto etanólico, moringa e uva-Japão). Uma possível explicação para o aumento do carbono nas amostras de corante após o tratamento é o alta concentração deste elemento nas NFZVs produzidas pela síntese verde.

Tabela 1 - Resultados da composição de carbono do corante após tratamento com as NFZVs.

Tratamento	C Inorgânico (mgL ⁻¹)	C Orgânico (mgL ⁻¹)	C Total (mgL ⁻¹)
Corante*	0,689	11,7	12,4
Abacate	0,704	31,6	32,3
Eucalipto Aquoso	0,786	26,0	26,8
Eucalipto Etanólico	0,550	40,1	40,6
Morango	1,34	27,0	25,6
Moringa	0,671	47,2	47,8
Uva-Japão	0,384	18,8	19,2

*Composição de carbono do corante antes do tratamento com as NFZVs.

Fonte: Autoria própria (2023).

De fato, o que pode ter contribuído para o aumento do COT é a sorção do capeamento das NFZVs. Outra possível explicação, seria principalmente a destruição dos grupos cromóforos, formando alguns fragmentos moleculares menores, sendo a descoloração e a diminuição da concentração de COT processos não proporcionais (WANG et al., 2017).

3.2 OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL E VALIDAÇÃO DO MODELO

Após o primeiro teste de reatividade, a NFZV produzida com extrato aquoso de moringa apresentou maior poder de descoloração frente ao corante azul reativo 19. Desta forma, um planejamento experimental fatorial completo foi aplicado para estudar a influência da concentração de NFZV e pH na descoloração, estando os resultados obtidos apresentados na Tabela 2.

A NFZV produzida com moringa apresentou reatividade em todos as condições aplicadas no ensaio, tendo maior resposta no experimento 3 ([NFZV] = 1,5 gL⁻¹; pH = 4) com 47% de descoloração, já o menor valor foi obtido no experimento 2 ([NFZV] = 0,5 gL⁻¹; pH = 8) com descoloração de 37%. Como pode ser observado a faixa de resultados de descoloração apresentada entre os 7 experimentos relativamente baixa, com uma diferença de 10% entre o maior e o menor valor.

Tabela 2 - Respostas de descoloração do corante reativo 19 utilizando NFZV produzidas com extrato aquoso de moringa.

Experimentos	Variáveis independentes* Valores obtidos			
	X1	X2	Descoloração (%)	
1	-1	-1	39,0	
2	-1	1	37,0	
3	1	-1	47,0	
4	1	1	43,0	
5	0	0	42,0	
6	0	0	41,0	
7	0	0	40,0	
Variáveis	Níveis (valores reais)			
	-1	0	1	
Concentração NFZV (g L ⁻¹)	X1	0,5	1,0	1,5
pH	X2	4	6	8

Fonte: Autoria própria (2024).

Análise de variância (ANOVA) dos resultados do delineamento experimental relativos

à descoloração do corante azul reativo 19 estão demonstrados na Tabela 3. Os dados experimentais foram analisados por regressão linear múltipla e o modelo matemático obtido foi significativo em um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$). O teste F indicou que o modelo gerado é preditivo, visto que o valor F calculado (35,38) foi superior ao F tabelado (9,28). O coeficiente de determinação do modelo foi de 0,9725, o que indica que 97,25% da variabilidade dos dados pode ser explicada pelo modelo.

Tabela 3 - ANOVA e efeitos principais estimados para a descoloração do corante reativo 19 utilizando NFZV produzidas com extrato aquoso de moringa.

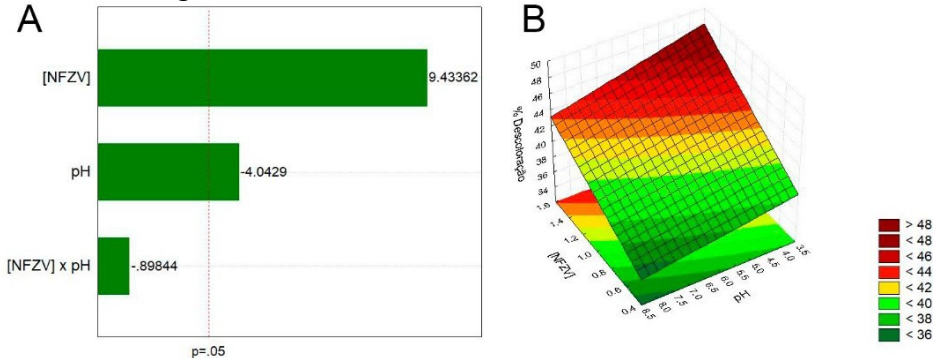
Termos	SQ	GL	MQ	F _{Calc}	F _{Tab}
Modelo	64,64679	3	21,54893	35,38	9.28
Resíduo	1.82710	3	0,609033	-	-
Total	66.47389	6	-	-	-
R ²	0,9725				
Variáveis	Efeito	p-valor			
Média/interseção	41.18801	0.000001			
[NFZV]	7.36207	0.002524			
pH	-3.15517	0.027235			
[NFZV] x pH	-0.70115	0.435162			

SQ: Soma dos quadrados; GL: Graus de liberdade; QM: Quadrado médio; F_{Calc}: F calculado; F_{Tab}: F tabelado; L: Efeito linear; Q: Efeito quadrático; Valores em negrito são estatisticamente significativos.

Fonte: Autoria própria (2023).

Como pode ser observado no diagrama de Pareto (Figura 2A), as variáveis concentração de NFZV e pH apresentaram influência estatisticamente significativa em um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$). A variável concentração de NFZV apresentou influência positiva, ou seja, ao aumentarmos a concentração a uma tendência de aumento na resposta. Por outro lado, a variável pH apresentou influência negativa, ou seja, ao aumentarmos o pH a uma tendência de diminuição da resposta, neste caso a descoloração. A interação entre as variáveis não apresentou significância estatística a um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Figura 2 - A) Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados da descoloração do corante azul reativo 19 utilizando NFZV produzidas com extrato aquoso de moringa e B) Superfície de resposta para a descoloração do corante azul reativo 19 utilizando NFZV produzidas com extrato aquoso de moringa.



Fonte: Autoria própria (2023).

Na Figura 2B está apresentada a superfície de resposta para o modelo experimental. Pode-se observar que há uma tendência de aumento na reatividade em regiões de maior

concentração de NFZV e pH mais baixos, devido ao efeito estatístico positivo na concentração de NFZV e negativo no pH.

O modelo matemático para a descoloração do corante azul reativo 19 utilizando NFZV produzidas com extrato aquoso de moringa descrito na superfície de resposta e considerando apenas as variáveis significativas é representado pela Equação 1.

$$Descoloração\ (\%) = 36,45525 + 9.46552\ X_1 - 0.43822\ X_2$$

Equação (1)

A validação do modelo preditivo foi realizada pela correlação entre o valor predito pelo modelo e o valor experimental. Na tabela 4 estão demonstrados os valores utilizados e obtidos na validação do modelo, onde foi utilizada uma concentração de NFZV de 1,5 gL⁻¹ e pH 8,3 (pH da solução de corante na concentração utilizada). Em paralelo com o experimento de validação, foi obtido o perfil de descoloração do corante azul reativo 19 pelo tempo, demonstrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Conforme observado na Tabela 4, houve uma boa correlação entre os valores estimados pelo modelo (47,02%) e os valores experimentais (42,67%) para descoloração, tendo uma recuperação de 90,75% dos valores preditos.

Tabela 4 - Valor predito e experimental para descoloração do corante azul reativo 19 utilizando NFZV

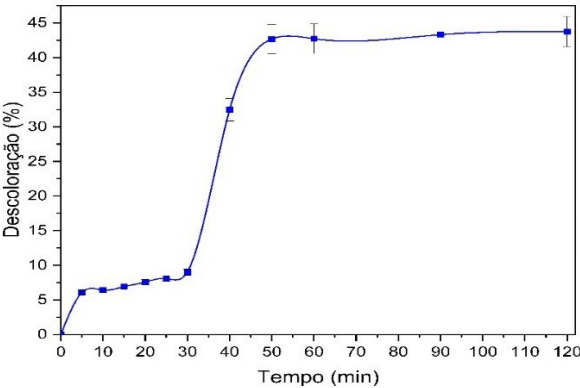
produzidas com extrato aquoso de moringa após 60 minutos de reação.

Variável	Valor predito	Valor experimental	% de recuperação
NFZV (g.L ⁻¹)	-	1,5	-
pH	-	8,3	-
Descoloração (%)	47,02	42,67	90,75

Fonte: Autoria própria (2023).

O perfil de descoloração pelo tempo (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**), demonstra que nos 30 minutos iniciais de reação a descoloração foi cerca de 9%. Após os 30 minutos houve um aumento exponencial na descoloração até os 50 minutos de reação, chegando aos 42% de descoloração. Após os 50 minutos a descoloração foi quase nula. Um dos possíveis motivos para a descoloração ter aumentado a velocidade somente após os 30 minutos de reação é a sorção dos agentes capectores das NFZV (CHEN et al., 2011).

Figura 3 - Perfil de descoloração do corante azul reativo 19 utilizando NFZV produzidas com extrato aquoso de moringa durante 120 minutos de reação.



Fonte: Autoria própria (2023).

4 CONCLUSÃO

As nanopartículas de moringa apresentaram maior reatividade, promovendo 39% de descoloração do corante azul reativo 19. Por meio do planejamento experimental foi possível determinar que as melhores condições de reatividade foi com $[NFZV] = 1,5 \text{ gL}^{-1}$ e $\text{pH} = 8$, atingindo 42% de descoloração. A variável concentração de NFZV apresentou influência positiva, já a variável pH apresentou influência negativa. O perfil de descoloração pelo tempo, demonstra que a maior descoloração ocorreu entre 30 minutos até os 50 minutos de reação. As NFZV demonstraram potencial para a degradação do corante azul reativo 19. As NFZV produzidas a partir do extrato aquoso de moringa foram capazes de promover a descoloração do corante azul reativo 19, demonstrando potencial como alternativa para o tratamento de águas residuárias.

REFERÊNCIAS

- CHEN, Z. X. et al. Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 363, n. 2, p. 601–607, 2011.
- HASSAN, A. K.; AL-KINDI, G. Y.; GHANIM, D. Green synthesis of bentonite-supported iron nanoparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst: Kinetics of decolorization of reactive blue 238 dye. **Water Science and Engineering**, v. 13, n. 4, p. 286–298, 2020.
- HUANG, L. et al. Green synthesis of iron nanoparticles by various tea extracts: Comparative study of the reactivity. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 130, p. 295–301, 2014.
- JAIN, R. et al. Green synthesis of iron nanoparticles using Artocarpus heterophyllus peel extract and their application as a heterogeneous Fenton-like catalyst for the degradation of Fuchsin Basic dye. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 4, n. March, p. 100086, 2021.
- KHAN, Z. et al. Microaerophilic degradation of sulphonated azo dye – Reactive Red 195 by bacterial consortium AR1 through co-metabolism. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 94, p. 167–175, out. 2014.
- RANA, A. et al. Leaf-extract mediated zero-valent iron for oxidation of Arsenic (III): Preparation, characterization and kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 347, n. March, p. 91–100, 2018.
- SHUBHA, J. P. et al. Facile green synthesis of semiconductive ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of dyes from the textile industry: A kinetic approach. **Journal of King Saud University - Science**, v. 34, n. 5, p. 102047, jul. 2022.
- WANG, X. et al. Facile green synthesis of functional nanoscale zero-valent iron and studies of its activity toward ultrasound-enhanced decolorization of cationic dyes. **Chemosphere**, v. 166, p. 80–88, 2017.
- YADAV, A. et al. Novel MIL101(Fe) impregnated poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) mixed matrix membranes for dye removal from textile industry

wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, n. September, p. 102317, out. 2021.

ZHANG, C. et al. A critical review of the aniline transformation fate in azo dye wastewater treatment. **Journal of Cleaner Production**, v. 321, n. September, p. 128971, out. 2021.