

## Oxidação de poluente aromático via persulfato catalisado por material ferroso suportado em biochar derivado de *C. procera*

Joyce Azevedo Bezerra de Souza<sup>1</sup>; Edson Luiz Foletto<sup>2\*</sup>; Osvaldo Chiavone Filho<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal – RN.

<sup>2</sup> Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Santa Maria – RS. \*Autor correspondente: efoletto@gmail.com

### Resumo/Abstract

**RESUMO** - O referido trabalho teve como objetivo preparar um biochar para uso como um suporte para material ferroso, utilizando este sistema para catalisar persulfato de sódio a fim de oxidar o fenol. O biochar foi obtido por meio de pirólise, utilizando como biomassa a casca do fruto do arbusto *Calotropis procera*, em uma temperatura de 300°C por 1h sob fluxo de nitrogênio. O material ferroso foi incorporado ao biochar por redução química. Para os experimentos de degradação do fenol, os parâmetros avaliados foram concentração do persulfato de sódio ([PS]), utilizado como oxidante, quantidade de catalisador e pH, usando um planejamento de 2<sup>3</sup> + 3 pontos centrais. Os resultados do tratamento oxidativo indicaram que o sistema proposto [PS] + Fe/BC é eficiente na degradação do fenol, alcançando 91,13% nas as condições operacionais de [PS] = 13 mM, [Fe/BC] = 7 g L<sup>-1</sup> e pH = 3,0.

**Palavras-chave:** persulfato, fenol, degradação, biochar, superfície de resposta

**ABSTRACT** - The aim of this study was to prepare a biochar to be used as a support for ferrous material, using this system to catalyze sodium persulfate in order to oxidize phenol. The biochar was obtained by pyrolysis, using the fruit peel of the *Calotropis procera* shrub as biomass, at a temperature of 300°C for 1h under nitrogen flow. The ferrous material was incorporated into the biochar by chemical reduction. For the phenol degradation experiments, the parameters evaluated were concentration of sodium persulfate, used as an oxidant, amount of catalyst and pH, through a 2<sup>3</sup> experimental design with 3 central points. The results of the oxidative treatment indicated that the proposed [PS] + Fe/BC system is efficient for phenol degradation, achieving 91.13% under the experimental conditions of [PS] = 13 mM, [Fe/BC] = 7 g L<sup>-1</sup> and pH = 3.0.

**Keywords:** persulfate, phenol, degradation, biochar, response surface

### Introdução

A disponibilidade e a qualidade da água tornaram-se questões centrais nas discussões ambientais contemporâneas, uma vez que este recurso é essencial para a manutenção da vida e para o funcionamento de diversas atividades socioeconômicas. A água é amplamente empregada como insumo em processos industriais, o que acarreta a geração de efluentes que, se não tratados adequadamente, podem comprometer a sustentabilidade ambiental e representar riscos à saúde humana. Nesse contexto, torna-se imprescindível o tratamento eficaz desses resíduos, seja para possibilitar seu descarte seguro, seja para viabilizar sua reutilização nos próprios processos produtivos (1).

Dentre os poluentes frequentemente identificados em efluentes industriais, especialmente nos setores de corantes, farmacêutico e petroquímico, destacam-se os compostos fenólicos. Essas substâncias apresentam elevada toxicidade, são recalcitrantes, biocomulativas e possuem potencial carcinogênico e mutagênico. Diante desses impactos,

legislações ambientais vêm impondo limites rigorosos para a presença de fenóis em águas residuais, como é o caso da União Europeia, que estabelece o limite máximo de 1 mg·L<sup>-1</sup>, e da China, que adota o valor de 0,5 mg·L<sup>-1</sup> para compostos fenólicos voláteis (2).

A exposição ao fenol pode desencadear efeitos adversos à saúde humana, variando de quadros de intoxicação aguda a danos nos sistemas renal e nervoso, podendo inclusive levar ao óbito, dependendo da concentração e do tempo de exposição. Além disso, os impactos se estendem à biota aquática e terrestre, afetando negativamente a fauna e a flora nas regiões receptoras dos efluentes contaminados. Diante disso, a remoção eficiente do fenol antes do descarte dos efluentes torna-se uma medida essencial para a preservação ambiental e a proteção da saúde pública (3).

Nas últimas décadas, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm se destacado como tecnologias promissoras para o tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos recalcitrantes, como o fenol. Esses processos são capazes de promover a degradação parcial ou total (mineralização) desses contaminantes (4). Dentre os POAs,

os sistemas baseados no uso de persulfato como agente oxidante têm recebido crescente atenção, em razão de seu elevado potencial redox (2,5–3,1 V), maior tempo de meia-vida (30–40  $\mu$ s) comparado ao radical hidroxila, e ampla faixa de atuação em diferentes valores de pH (2–8). No entanto, a ativação do persulfato é necessária para a geração do radical sulfato ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ), o qual é responsável pela degradação dos poluentes. Diversas técnicas têm sido utilizadas para realizar essa ativação, incluindo aquecimento, radiação UV, eletricidade, ultrassom e catalisadores metálicos.

Entre os catalisadores heterogêneos disponíveis, os materiais à base de metais de transição, especialmente o ferro, têm se destacado por sua ampla disponibilidade, baixo custo, elevada reatividade e menor impacto ambiental em comparação a outros metais (5). Além disso, estudos recentes têm demonstrado o potencial uso de suportes para materiais ferrosos, a fim de acelerar a ativação do persulfato (6).

Diante desse panorama, o presente estudo teve como objetivo investigar a degradação de fenol em meio aquoso via persulfato e material ferroso suportado em biochar produzido por pirólise de *C. procera*.

## Experimental

### Preparo do biochar suportado

A casca do fruto do arbusto *Calotropis procera*, coletada nos arredores de Natal - RN (Brasil), foi secada, triturada, e posteriormente, pirolisada (forno tubular horizontal, atmosfera de nitrogênio = 100 mL  $\text{min}^{-1}$ , 300°C por 1h, taxa de aquecimento = 10°C  $\text{min}^{-1}$ ). O material resultante foi moído até 150 mesh, sendo nomeado de BC (biochar). Para preparação do biochar suportado com ferro (Fe/BC), 0,5g de BC foi agitado com 100 mL de solução de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,011 mol  $\text{L}^{-1}$ ). Após, 40 mL de uma solução de  $\text{NaBH}_4$  (0,396 mol  $\text{L}^{-1}$ ) foi adicionada à suspensão inicial, e mantido em um banho ultrassônico por 20 min. A solução resultante foi filtrada e lavada várias vezes, e posteriormente, seco a 100 °C.

### Técnicas de caracterização

O material foi caracterizado por difração de raios-X, usando o equipamento XRD-7000 (Shimadzu), com passo de 0,02° e velocidade de varredura de 2°  $\text{min}^{-1}$ . A propriedade morfológica foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG; Zeiss Gemini 500).

### Ensaios reacionais e planejamento experimental

Os experimentos de degradação foram realizados em recipiente de vidro (100 mL) contendo 50 mL de uma solução de fenol (30 mg  $\text{L}^{-1}$ ), agitado à  $T = 25^\circ\text{C}$ . O ajuste do pH da solução foi realizada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{NaOH}$ . O tempo inicial de reação correspondeu ao momento da adição

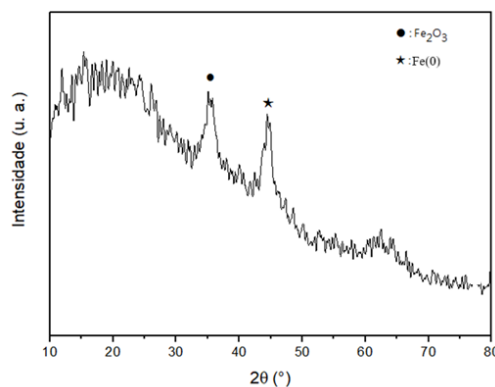
do persulfato de sódio [PS] e Fe/BC à solução de fenol. Ao fim da reação, a solução foi filtrada e submetida à análise de determinação de fenol, usando cromatógrafo líquido de ultra eficiência (UHPLC; Prominence UFLC-XR). A eficiência de degradação (ED) do fenol foi calculada por:  $ED, \% = [(C_o - C)/C_o] \times 100$ , onde,  $C$  representa a concentração de fenol ao tempo de reação  $t$ , e  $C_o$  é a concentração inicial de fenol.

Neste trabalho, um planejamento fatorial  $2^3$  foi empregado para avaliar o efeito da quantidade do Fe/BC (variando de 3 a 7 g  $\text{L}^{-1}$ ), [PS] (variando de 5 a 13 mM), e pH (variando de 3 a 11) sobre a eficiência de degradação de fenol (ED, %).

## Resultados e Discussão

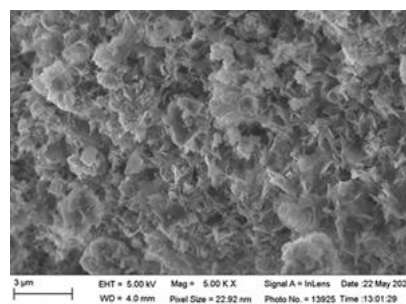
### Caracterização do material

No difratograma de raios-X da amostra Fe/BC, exibindo na Fig. 1, é possível observar a presença de picos característicos de materiais ferrosos, tais com ferro de valência-zero (Fe(0)) (localizado a 44.41°), e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (localizado a 35.54°) (7, 8).



**Figura 1.** DRX da amostra Fe/BC.

O aspecto morfológico do material Fe/BC está exibido da Fig. 2, o qual pode-se observar uma estrutura em forma de flocos, contendo muitas cavidades entre as partículas.



**Figura 2.** Imagem de microscopia da amostra Fe/BC.

A Fig. 3 exibe partículas da amostra Fe/BC aderidas a um ímã no lado externo de uma parede de vidro, indicando assim, que a mesma possui propriedade magnética. Isso deve-se a presença do material ferroso magnético, ferro de valência-zero (Fe(0)), identificado no difratograma de raios-X (Fig. 1). Essa propriedade possibilita a separação da amostra Fe/BC da solução aquosa por um campo magnético.



**Figura 3.** Imagem fotográfica da amostra Fe/BC atraída por um ímã. (Câmera fotográfica, celular Android)

### Ensaaios catalíticos

Os valores de degradação obtidos para os ensaios experimentais estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Matriz do planejamento fatorial do tipo  $2^3 + 3$  pontos centrais com os valores codificados das variáveis analisadas  $x_1$  ([Fe/BC] = 3 a 7 g L<sup>-1</sup>),  $x_2$  ([PS] = 5 a 13 mM) e  $x_3$  (pH = 3 a 11), e valores percentuais da degradação do fenol obtido para os ensaios reais.

Ensaio	$x_1$	$x_2$	$x_3$	ED (%)
1	-1.0	-1.0	-1.0	55,89
2	+1.0	-1.0	-1.0	38,33
3	-1.0	+1.0	-1.0	63,53
4	+1.0	+1.0	-1.0	91,13
5	-1.0	-1.0	+1.0	29,70
6	+1.0	-1.0	+1.0	32,57
7	-1.0	+1.0	+1.0	44,36
8	+1.0	+1.0	+1.0	46,62
9	0	0	0	36,68
10	0	0	0	36,95
11	0	0	0	40,16

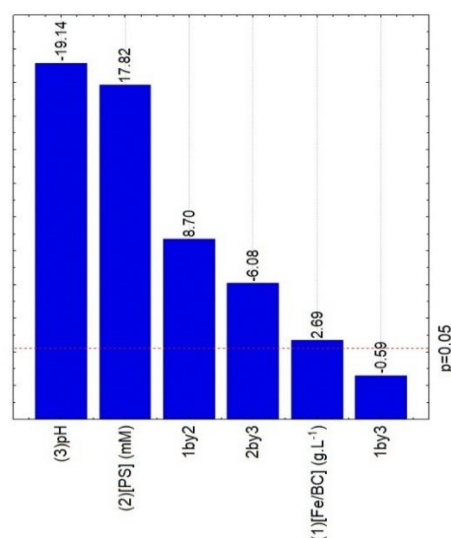
Da Tabela 1, a maior remoção de fenol alcançada foi aquela utilizando as condições experimentais do ensaio 4, obtendo 91,13% de degradação a um tempo reacional de 120 min. Para este ponto experimental, a concentração de Fe/BC assim como a de PS, foi a máxima estudada, 7 g L<sup>-1</sup> e 13 mM, respectivamente. O pH reacional deste ponto foi o mais baixo, 3,0, sendo um fator intensificador para a ativação, visto que favorece a dissolução do ferro em meio líquido, auxiliando a ação oxidante (9).

A análise do planejamento experimental realizado permitiu a obtenção de um modelo matemático (Eq. 1), que possui por finalidade prever as taxas de degradação de fenol a partir do fornecimento dos valores das variáveis do processo ( $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$ ).

$$y = 50,01 + 1,64x_1 + 10,89x_2 - 11,70x_3 + 5,32x_1x_2 - 3,72x_2x_3 \quad (1)$$

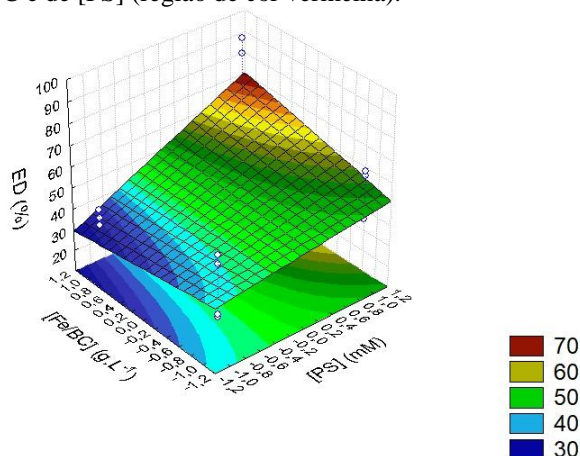
Análise de Variância (ANOVA) foi usada para validar o modelo de regressão do planejamento experimental obtido. Para o conjunto de dados em estudo, a razão entre  $F_{\text{calculado}}$  e  $F_{\text{tabelado}}$  foi de 4,03, sendo, portanto, superior a 1,0, implicando que o modelo adquirido por meio dos resultados experimentais é significativo (10).

Por meio da análise estatística do planejamento experimental, foi ainda possível observar quais as variáveis estudadas foram significativas para o processo. A Fig. 4 apresenta a influência e a forma como estas impactaram na resposta final. De acordo com o diagrama de Pareto (Fig. 4), entre as variáveis e suas combinações analisadas, apenas a relação entre a quantidade de Fe/BC e o pH não foi significativo. A quantidade de Fe/BC, a concentração de PS e a associação entre estas duas variáveis possuiu um efeito positivo, indicando que um aumento em seus valores indicaria uma melhoria na degradação de fenol. Por outro lado, o pH e a associação entre a concentração de PS e o pH apresentaram efeito negativo, o que indica que um aumento desses fatores resultaria na redução da degradação do fenol.



**Figura 4.** Gráfico de Pareto demonstrando as variáveis significativas do processo.

Por meio da análise estatística, gerou-se a superfície de resposta do planejamento experimental realizado (Fig. 5). Na Fig. 5, percebe-se que as melhores taxas de degradação do fenol podem ser obtidas usando maiores quantidades de Fe/BC e de [PS] (região de cor vermelha).



**Figura 5.** Superfície de resposta gerada pelo modelo matemático.

## Conclusões

O sistema Fe/biochar preparado a partir da biomassa *Calotropis procera* apresentou-se como um catalisador alternativo para ativação de persulfato, visando a eficiente degradação de fenol em água. Uma satisfatória eficiência de degradação de fenol, 91,13%, foi obtida nas seguintes condições experimentais: [PS] = 13 mM, quantia do Fe/BC de 7 g L<sup>-1</sup> e pH = 3,0. O material também apresentou propriedade magnética, podendo ser separado do meio aquoso por um campo magnético.

## Agradecimentos

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis (PRH-ANP), e ao CNPq, pelos suportes financeiros.

## Referências

1. T. Vaz; M. M. J. Quina; R. C. Martins; J. Gomes, *Sep. Purif. Technol.* **2025**, 359, 130605
2. S. Zhang; Z. Du; M. Wang; S. Yu; Y. Yang; M. Li; W. Fang, J. Chen, *Environ. Res.* **2025**, 264, 120308
3. A. Seid-Mohammadi; G. Asgari; A. Poormohammadi; M. Ahmadian; H. Rezaeivahidian, *Desalin Water Treat.* **57**, 19988-19995
4. M. N. Arifin; R. Jusoh; H. Abdullah; N. Ainirazali; H. D. Setiabudi, *Environ. Res.* **2023**, 229, 115936

5. X. Zheng; X. Niu; D. Zhang; M. Lv; X. Ye; J. Ma; Z. Lin; M. Fu, *Chem. Eng. J.* **2022**, 429, 132323
6. A. Angkaew; C. Choekjaroenrat; M. Angkaew, *Environ. Res.* **2024**, 240, (Part 2), 117486.
7. Y. Vieira; H.A. Pereira; J. Leichtweis, *Sci. Total Environ.* **2021**, 783, 146991.
8. L.R. Hollanda; J.B. Souza; G.L. Dotto, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2024**, 31, 21291–21301.
9. A. Santos; G.S. Costa; P. Peralta-Zamora, *Quím. Nova* **2017**, 40, 327-333.
10. O. Hosseini; V. Zare-Shahabadi; M. Ghaedi, *J. Environ. Chem. Eng.* **2022**, 10, 108345.