

## Nanopartículas magnéticas como catalisadores no tratamento de águas utilizando o processo de foto-Fenton

Adrián M.T. Silva<sup>1\*</sup>, Luisa M. Pastrana-Martínez<sup>1</sup>, Nuno Pereira<sup>2</sup>, Sergio Morales-Torres<sup>1</sup>, Joaquim L. Faria<sup>1</sup> e Helder T. Gomes<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>LCM – Laboratory of Catalysis and Materials – Associate Laboratory LCM/LSRE, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto (Portugal)

<sup>2</sup>Departamento de Tecnologia Química e Biológica, Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Santa Apolónia, 5300-857 Bragança (Portugal)

\*adrian@fe.up.pt

### Introdução

O interesse nas aplicações de nanopartículas magnéticas tem crescido em quase todos os campos, destacando-se mais recentemente a utilização de nanopartículas de óxidos de ferro para tratamento de águas. De entre os óxidos de ferro existentes na natureza, destacam-se o  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, que podem ser preparados laboratorialmente por métodos de co-precipitação [1], decomposição térmica [2] e síntese hidrotérmica [3]. As nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro, também conhecidas como SPIONS - *superparamagnetic iron oxide nanoparticles*, são um caso particular devido à relação entre a distribuição de tamanhos das partículas e a carga superficial. A implementação destes materiais como catalisadores no tratamento de águas e águas residuais pode revolucionar o conceito das tecnologias catalíticas de tratamento porque quando estas nanopartículas, com propriedades magnéticas, são utilizadas em suspensão (i) proporcionam uma maior área de contacto entre a fase ativa e o meio aquoso e (ii) podem ser rapidamente (e facilmente) separadas do meio líquido por efeito de um campo magnético, ficando retidas no reator catalítico. Desta forma são ultrapassadas, tanto a principal limitação encontrada quando são utilizados catalisadores sem propriedades magnéticas em suspensão (difícil separação por processos de filtração), como a limitação associada à deposição de nanopartículas em substratos fixos (típica diminuição da atividade catalítica).

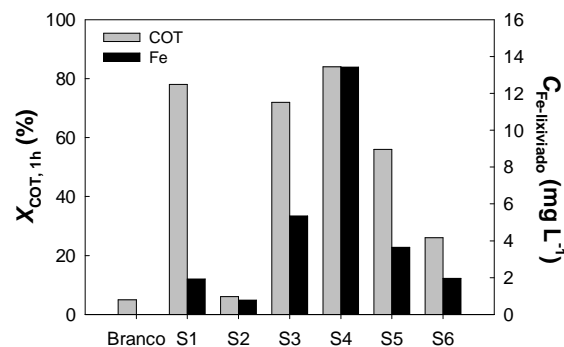
Por outro lado, os compostos farmacêuticos são poluentes de maior relevância devido aos efeitos nefastos que podem causar na saúde pública, nos ecossistemas e no ambiente em geral, onde aparecem como resultado do seu consumo crescente e da sua difícil degradação em estações de tratamento de águas residuais. Estes compostos têm sido encontrados em águas subterrâneas, águas de superfície e inclusivamente em águas utilizadas para consumo, sendo esta última uma situação mais alarmante. Em particular, a difenidramina constitui o princípio ativo de diversos produtos farmacêuticos, como o Benadryl®, e é classificada como anti-histamínico de primeira geração para formulações farmacêuticas utilizadas no tratamento de rinite, conjuntivite, insónia, picadas de insetos, enjoos/ansiedade, entre outros. Aparece nas águas devido à sua baixa biodegradabilidade e tem demonstrado efeitos tóxicos, cancerígenos e mutagénicos [4]. Por este motivo, no presente trabalho, foram preparados e caracterizados materiais à base de óxido de ferro com propriedades magnéticas para serem testados na degradação de difenidramina pelo processo de foto-Fenton, onde é utilizada uma mistura catalítica fortemente oxidante de um agente contendo ferro e peróxido de hidrogénio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

### Experimental

Os materiais catalíticos foram preparados por síntese solvotérmica a 180°C ou 200°C, utilizando etilenoglicol como solvente, hidróxido de sódio e cloreto de ferro (III) como precursor em diferentes proporções molares e temperaturas, Fe:NaOH = 5:20 (180°C), 3:20 (180°C), 10:20 (180°C), 5:10 (180°C), 5:30 (180°C) e 5:20 (200°C), resultando nas amostras designadas como S1, S2, S3, S4, S5 e S6, respetivamente. Uma descrição detalhada sobre os equipamentos e procedimentos utilizados nas experiências de foto-Fenton pode ser encontrada em trabalhos publicados [5,6], sendo considerada no presente trabalho uma solução de difenidramina com 100 mg L<sup>-1</sup>, carga de catalisador = 0.1 g L<sup>-1</sup>, temperatura = 25°C, pH<sub>0</sub> = 2.8 e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 15.6 mmol L<sup>-1</sup> (estequiométrica, determinada utilizando como referência a mineralização do poluente).

### Resultados e Discussão

Com o processo heterogéneo de foto-Fenton, nas condições operatórias selecionadas, foi possível degradar completamente a difenidramina em menos de 10 min com as amostras S1, S3, S4 e S5, em 30 min com a amostra S6, obtendo-se apenas 88% de degradação após 60 min com o material S2. Portanto, pode concluir-se que de uma forma geral os materiais desenvolvidos são muito eficientes para a degradação do composto farmacêutico utilizado como composto modelo e que este processo de tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e materiais magnéticos à base de ferro é mais promissor do que o processo fotocatalítico heterogéneo utilizando simplesmente dióxido de titânio [6], onde a maior conversão obtida em 10 min foi aproximadamente de 50% e onde a recuperação do material é difícil e pode ser dispendiosa. Na figura 1 são apresentadas, para os diversos materiais catalíticos, as conversões de carbono orgânico total (COT) dissolvido, assim como também a concentração de ferro determinada na fase líquida após 60 min de reação. Os materiais com maior atividade na degradação do farmacêutico difenidramina (S1, S3, S4 e S5) mostram diferenças apreciáveis quando comparados em termos de mineralização e respetiva estabilidade. No que diz respeito à conversão de COT, observa-se a seguinte ordem: S4(84%) > S1(78%) > S3(72%) > S5(56%); o teste sem catalisador (branco) e os materiais S2 e S6 apresentam mineralizações inferiores a 30% (e a



**Figura 1.** Conversões de carbono orgânico total (X<sub>COT, 1h</sub>) e respetiva concentração de ferro lixiviada para a fase líquida (C<sub>Fe-lixiviado</sub>) após uma hora de reação com os diversos materiais catalíticos.

### Importância

Neste trabalho foram desenvolvidos novos catalisadores ativos, estáveis e com propriedades magnéticas para tratamento de águas, e em particular de compostos farmacêuticos, utilizando o processo de foto-Fenton.

### Agradecimentos

FCT - Fundação para a Ciência e a Tecnologia (SFRH/BPD/74239/2010, POCI/N010/2006, PEst-C/EQB/LA0020/2011) e Comissão Europeia (Clean Water n°227017).

### Referências

- Miao, H., Li, J., Lin, Y.Q., Liu, X.D., Zhang, Q.M. e Fu, J. *Chin. Sci. Bull.* 56, 2383 (2011).
- Zhu, Y., Jiang, F.Y., Chen, K.X., Kang, F.Y. e Tang, Z.K. *J. Alloys Comp.* 509, 8549 (2011).
- Tadic, M., Citakovic, N., Panjan, M., Stojanovic, Z., Markovic, D. e Spasojevic, V. *J. Alloys Comp.* 509, 7639 (2011).
- Kinney, C.A., Furlong, E.T., Werner, S.L. e Cahill, J.D. *Environ. Toxicol. Chem.* 25, 317 (2006).
- Gajović, A., Silva, A.M.T., Segundo, R.A., Šturm, S., Jančar, B. e Čeh, M. *Appl. Catal. B: Environ.* 103, 351 (2011).
- Pastrana-Martínez, L.M., Faria, J.L., Doña-Rodríguez, J.M., Fernández-Rodríguez, C. e Silva, A.M.T. *Appl. Catal. B: Environ.* 113-114, 221 (2012).