

## Catalisadores de Óxidos de Ferro e Grafeno para remoção de Índigo Carmim

**Pedro Henrique C. Siciliano<sup>a,b</sup>, Deborah V. Cesar<sup>a</sup>, Cristiane A. Henriques<sup>a</sup>, Alexandre B. Gaspar<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua S. Francisco Xavier, 524, Rio de Janeiro, Brasil

<sup>b</sup> Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela, 82, Rio de Janeiro, Brasil.

\*E-mail: pedro.costa@int.gov.br

**RESUMO** - O presente trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar catalisadores à base de óxido de ferro e óxido de grafeno reduzido com diferentes teores de ferro e investigar os seus desempenhos na fotodegradação e mineralização do corante índigo carmim. Foram estudados dois catalisadores: Fe55 e Fe73, sintetizados a partir do método Stöber, adaptado de Qiu *et al.* (2016). Por difratometria de Raios-X, observou-se a presença de picos referentes a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e, por Espectroscopia Mössbauer, identificou-se os óxidos como magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). A magnetita compõe 50% e 61% dos óxidos de ferro em Fe55 e Fe73, respectivamente. Na análise termogravimétrica (ATG) calculou-se que os catalisadores possuíam 55% (Fe55) e 73% (Fe73) de óxido de ferro. Os resultados mostraram valores de  $77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $79 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para o Fe55 e Fe73, respectivamente. Enquanto, para a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) pura foi de  $11 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . O desempenho photocatalítico dos materiais foi avaliado nas reações para descoloração da solução do IC ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ). O teste de fotólise com a presença do  $\text{H}_2\text{O}_2$  (10%) mostrou que a solução apresentou descoloração total ao fim do processo, enquanto, na ausência desse reagente os valores foram praticamente nulos. Nos testes de adsorção, o equilíbrio foi atingido a partir de 30 min com descoloração máxima obtida de 75% para o RGO, já os catalisadores alcançaram 15%. Nos testes Foto-Fenton, Fe55, Fe73 e RGO alcançaram a descoloração total em 60 min, enquanto o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  atingiu o mesmo resultado em 120 min. Nas análises de carbono orgânico total (COT), os catalisadores Fe55 e Fe73 alcançaram, respectivamente, 71,8% e 44% de mineralização do corante ao fim da reação. O catalisador Fe55 mostrou uma capacidade maior de mineralização do corante, por conta da energia de *band gap* menor e potencial zeta menos negativo.

**Palavras-chave:** índigo carmim, óxidos de ferro, óxido de grafeno reduzido, foto-Fenton, mineralização.

**ABSTRACT** - The aim of this work is to synthesise and characterise catalysts based on iron oxide and reduced graphene oxide with different iron contents and to investigate their performance in the photodegradation and mineralisation of the indigo carmine dye. Two catalysts were studied: Fe55 and Fe73, synthesised using the Stöber method adapted from Qiu *et al.* (2016). X-ray diffractometry showed the presence of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  peaks and Mössbauer spectroscopy identified the oxides as magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Magnetite makes up 50% and 61% of the iron oxides in Fe55 and Fe73, respectively. Thermogravimetric analysis (ATG) calculated that the catalysts had 55% (Fe55) and 73% (Fe73) iron oxide. The results showed values of  $77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and  $79 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  for Fe55 and Fe73, respectively. While for pure magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) it was  $11 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . The photocatalytic performance of the materials was assessed in the reactions to decolourise the CI solution ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ). The photolysis test in the presence of  $\text{H}_2\text{O}_2$  (10%) showed that the solution showed total decolourisation at the end of the process, while in the absence of this reagent the values were practically zero. In the adsorption tests, equilibrium was reached after 30 min with a maximum discolouration of 75% for RGO, while the catalysts reached 15%. In the Photo-Fenton tests, Fe55, Fe73 and RGO achieved total decolourisation in 60 min, while  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  achieved the same result in 120 min. In the total organic carbon (TOC) analyses, the Fe55 and Fe73 catalysts achieved 71.8% and 44% mineralisation of the dye respectively at the end of the reaction. The Fe55 catalyst showed a greater capacity to mineralise the dye due to its lower band gap energy and less negative zeta potential.

**Keywords:** indigo carmine, iron oxides, reduced graphene oxide, photo-Fenton, mineralization

### Introdução

Os corantes são componentes primordiais da indústria têxtil, que movimenta milhões de reais anualmente. Eles são responsáveis por melhorar os aspectos estéticos de diversos produtos.

Dentre esses corantes, destaca-se o índigo carmim (IC), um corante orgânico, indigóide, sintético e aniónico; altamente estável em água e largamente empregado nos processos de tingimento nas indústrias têxteis, principalmente na produção do jeans (1). Entretanto, a presença do corante, mesmo em baixas concentrações,

causa notórias mudanças na cor da água e pode ser tóxica para os seres vivos desse bioma devido à formação de compostos como aminas aromáticas (2).

Assim, é necessário o tratamento dos efluentes e várias técnicas são abordadas na literatura para a remoção ou destruição desses poluentes no ambiente industrial. Dentre elas, processos oxidativos avançados são considerados atrativos, uma vez que estes transformam poluentes em compostos que impactam menos o meio ambiente e são efetivos na destruição de estruturas cromóforas dos corantes (3). Em especial, o processo foto-Fenton, que apresenta uma alta eficiência na descoloração em um curto intervalo de tempo, produz radicais hidroxilos ( $\bullet\text{OH}$ ) a partir da reação do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) com o catalisador, ativado pela radiação UV.

Em razão das propriedades magnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) e de sua abundância, combinadas com as características do óxido de grafeno reduzido (RGO), pode-se alcançar alta atividade fotocatalítica (4). Na literatura, há trabalhos que relatam a remoção de poluentes pelo método foto-Fenton em conjunto com os catalisadores  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$  e derivados.

Jafari e Rahsepar (5) sintetizaram fotocatalisadores  $\text{V}_{2}\text{O}_5\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ , pelo método hidrotérmico, para remoção do corante azul de metileno. Nas condições de 3 mg de catalisador e pH 7, o catalisador degradou 89% de solução de concentração 3 mg.L<sup>-1</sup> sob luz UV e 76% sob luz visível em 100 minutos. Zheng et al. (6) sintetizaram fotocatalisadores  $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$  por um método de redução a temperatura ambiente. 10 mg de catalisador, 0,4 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em 180 minutos foram as condições necessárias para atingir 94,2% de degradação do corante Laranja II. Ainda foram avaliados ciclos de reuso, alcançando até seis ciclos com 97% de taxa de degradação.

Siciliano et al. (7) investigaram a descoloração fotocatalítica do corante Índigo Carmim promovida por catalisadores com diferentes razões  $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{RGO}$ . As reações fotocatalíticas mostraram que o catalisador com maior razão  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ : RGO foi o que apresentou melhor desempenho, devido à sinergia da quantidade de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  presente com as folhas de RGO e o meio reacional, superando o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  puro usado como referência. A presença de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  no catalisador com menor razão  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ : RGO prejudicou o seu desempenho foto-Fenton.

Desse modo, o objetivo deste trabalho foi sintetizar catalisadores  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$  com duas razões diferentes, caracterizá-los de modo a identificar a natureza dos óxidos de ferro presentes nos materiais e avaliar seu desempenho na fotodegradação do corante índigo carmim pelo método foto-Fenton, buscando identificar a fração do corante que foi mineralizada. Os resultados obtidos foram interpretados à luz das características físico-químicas dos catalisadores.

## Experimental

### Síntese dos Catalisadores $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$

A descrição da preparação do óxido de grafeno (GO) e dos catalisadores  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-RGO}$  foi apresentada em Siciliano et al (7). Resumidamente, o GO foi sintetizado a partir do método de Hummers modificado por esfoliação química. Os catalisadores de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$  foram sintetizados pelo método adaptado de Stöber empregando  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , GO e  $\text{NH}_4\text{OH}$  numa solução contendo etanol e acetona. Os sólidos foram tratados termicamente a 500 °C, com taxa de 1,5°C.min<sup>-1</sup>, por 2 h com fluxo de N<sub>2</sub> puro. Assim, foram obtidos dois catalisadores, Fe55 e Fe73, contendo, respectivamente, 55% e 73% de óxido de ferro.

A magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) comercial, da marca Sigma-Aldrich, com 97% de pureza, foi utilizada como material de referência.

### Caracterizações

A cristalinidade de todos os materiais foi observada pela difratometria de raios-X (DRX). Os difratogramas foram obtidos em um Rigaku Miniflex II, com radiação CuK $\alpha$  de 1,540562, voltagem de 30 kV e corrente de 15mA. Os parâmetros de aquisição foram: 2° (de 5° a 70°), com um passo de 0,05° e 2°/min por passo.

A espectroscopia de refletância difusa (DRS) foi realizada para estimar a energia de *band gap* dos catalisadores e do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Os materiais foram misturados com BaSO<sub>4</sub> (1:25) e analisados em um espectrômetro Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR de 200 nm a 1500 nm.

O potencial zeta foi medido para investigar a característica eletrostática dos catalisadores  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$  em meio aquoso. 10 mg de material foram dispersos em 20 mL de água ultrapura por 30 min com agitação magnética, para garantir o equilíbrio de adsorção entre a água e o catalisador. Em seguida, alíquotas de 5 mL foram medidas em um equipamento SZ100 (Horiba Scientific) em pH igual a 6.

A determinação da área específica e distribuição de volume de poros por fisissorção de N<sub>2</sub> dos catalisadores foi realizada em equipamento ASAP 2420, da Micromeritics, utilizando aproximadamente 250 mg de amostra. A amostra foi seca em estufa a 100 °C por 24 h, seguida de um posterior tratamento a 200 °C por 12 h, sob vácuo até atingir a pressão de 5 mmHg. As isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> foram utilizadas para o cálculo das áreas específicas pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET) e da distribuição do tamanho de poros pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

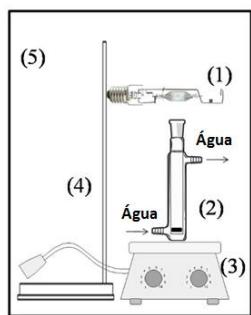
Os espectros de absorção Mössbauer <sup>57</sup>Fe foram obtidos com fontes do <sup>57</sup>Co/Rh de 25 mCu. As velocidades dos espectros foram calibradas utilizando como absorvedor uma folha de Fe-alfa, que apresenta um único sexteto de campo hiperfino de 33T à temperatura ambiente. Para análise de Mössbauer foi utilizada uma geometria de

transmissão com velocidade senoidal. O ajuste do espectro foi feito usando o programa Normos. Os espectros foram coletados em 300 K e 4 K. A medida a 4 K foi utilizando o Sistema Cryocooler da Montana Instrument.

A determinação do carbono orgânico total foi realizada em um analisador de Carbono Orgânico Total da marca Shimadzu, modelo TOC-L CNP. Para determinação do carbono total, a alíquota foi armazenada em frasco âmbar com rosca em geladeira até o momento da análise. Em seguida, a amostra é inserida em um tubo contendo um catalisador de oxidação a 680 °C. Foi utilizada uma curva analítica de 0 a 10 mg/L, sendo padrão utilizado na curva analítica biftalato de potássio (MERCK, >= 99,5%).

#### Reação Foto-Fenton do Índigo Carmim (IC)

Os testes foto-Fenton seguiram a metodologia de Gonçalves *et al.* (8). Na Figura 1, representa-se o esquema de fotocatálise em uma câmara escura (5), uma lâmpada UV/visível de vapor metálico do tipo Master HPI-T (400W) da Philips sem bulbo de vidro (1), presa a um suporte universal (4), foi posicionada acima de um reator cilíndrico de vidro de 50 mL (2). Este reator, onde ficou a solução de corante IC, foi agitado magnéticamente ao longo de todo teste em uma placa de agitação magnética (3). O reator contém duas aberturas laterais para a entrada e saída de água. Essa água visou manter a temperatura do teste constante, estando na faixa de 20 a 25 °C, mantida por um banho ultra termostático LABOR ESTABILLE BANT-8020-0062.



**Figura 1.** Esquema de Fotocatálise

Antes da reação, 0,33 g.L<sup>-1</sup> de catalisador foram dispersos em 14,3 mL de água destilada em um banho ultrassom por 30 minutos. O catalisador disperso foi adicionado ao reator, junto com uma solução 20 mg.L<sup>-1</sup> de corante IC, visando diluir a solução de corante para 10 mg.L<sup>-1</sup>. A agitação magnética foi ligada e a solução mantida sem luz por 30 minutos, para atingir o equilíbrio de adsorção catalisador-corante. Em seguida, a lâmpada foi ligada e adicionados 1,61 x 10<sup>-1</sup> mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2,3 x 10<sup>-1</sup> mol. L<sup>-1</sup>), iniciando o teste fotocatalítico e retirando as alíquotas em tempos pré-determinados. Ao fim, um ímã foi utilizado para separar o catalisador do meio reacional, que foi posteriormente filtrado com um filtro microporoso (MILEXGV PVDF) 0,22 µm. Na sequência, as alíquotas

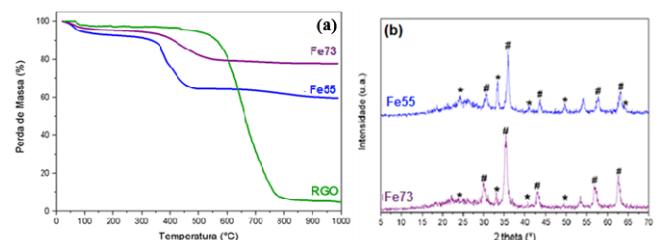
obtidas foram analisadas em um espectrofotômetro de UV-visível Kasvi-37. Previamente a cada análise, foram construídas curvas de calibração com soluções contendo diferentes concentrações de IC, analisadas no comprimento de onda de 611 nm. O catalisador foi recuperado a partir da lavagem com etanol, seco a 100 °C em estufa e armazenado em um dessecador. A descoloração do índigo carmim foi calculada como mostra a Equação 1:

$$\text{Descoloração (\%)} = (1 - C/C_0) \times 100 \quad (1)$$

Em que C<sub>0</sub> é a concentração inicial da solução de IC e C é a concentração de corante na alíquota em específico.

Para as reações de fotólise sem peróxido, foram adicionados 30 mL da solução em estudo na presença da radiação UV-visível (sem catalisador). O tempo de reação foi de 2 h e a temperatura foi mantida na faixa de 20 a 25 °C. Para avaliar o efeito do peróxido, foram realizados testes com a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> já utilizada sob efeito da radiação UV-Visível, para avaliar o efeito isolado do agente oxidante. O tempo de reação foi de 2 h e a temperatura foi mantida na faixa de 20 a 25 °C. Ambos os testes mantiveram o pH da solução igual a 6.

#### Resultados e Discussão



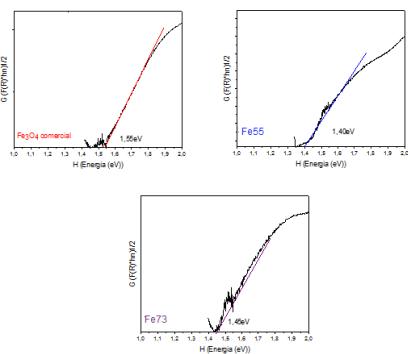
**Figura 2.** Termograma (a) e Difratograma (b) dos catalisadores

Na Figura 2a, análises termogravimétricas (TGA) do RGO e dos catalisadores Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RGO com fluxo de ar até 1000 °C foram empregadas para determinar o teor de ferro nos catalisadores preparados (7). Assim, determinou-se que os teores estimados de óxido de ferro em Fe55 e em Fe73 são, respectivamente, 55% e 73%.

Na Figura 2b, foram observados picos referentes a duas fases de óxidos de ferro: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS 76-1849) e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 39-1346), em ambos os catalisadores, com maior fração de óxido férrico (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) no catalisador Fe55. O tamanho médio de cristalito foi obtido pela equação de Scherrer do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nos catalisadores Fe55 e Fe73 foram de, aproximadamente, 2,0 nm e 1,9 nm; enquanto para o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foram encontrados os valores de 3,2 nm e 4,4 nm. Além da presença dos óxidos de ferro, observa-se um halo na região de 2θ = 25°, característico da presença de RGO. Esses resultados seguem os de Siciliano *et al.* (7), confirmando que os catalisadores contendo óxidos de ferro foram sintetizados e o GO foi convertido a RGO com sucesso.

Os catalisadores Fe55 e Fe73 apresentaram energias de *band gap* iguais a 1,40 eV e 1,45 eV, respectivamente, evidenciando a influência da adição de RGO na redução do

valor de *band gap* dos catalisadores em comparação à magnetita comercial ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) que apresentou 1,55 eV, mostrado na Figura 3. O Fe55 possui menor teor de ferro e menor energia de *band gap*, por causa da maior influência do RGO. Trabalhos atribuem esse fenômeno a diferentes fatores: interações eletrônicas entre o óxido metálico e o RGO durante a síntese do compósito (9); formação de novos orbitais devido a interações eletrônicas entre os óxidos metálicos e RGO e criação de estados intermediários de níveis de energia (10). A diminuição da energia de *band gap* melhora a absorção na região do visível e, também, contribui para retardar a recombinação das cargas fotocarreadoras, levando à melhoria da fotoatividade sob a luz solar (11).



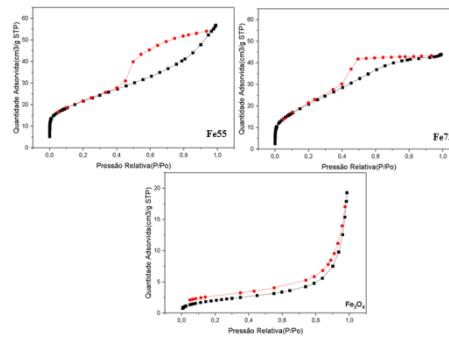
**Figura 3.** Gráfico TAUC dos materiais e suas energias de *band gap* indiretos

A Tabela 1 apresenta as medidas de Potencial Zeta, realizadas no mesmo pH dos experimentos de reação, buscando obter as características dos catalisadores nas mesmas condições das interações com a solução de corante de IC. As medidas de -37,7 mV e -63,6 mV para Fe55 e Fe73, respectivamente, concordam com o trabalho de Zhang et al (12), destacando que quanto maior a porcentagem de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , mais negativos os valores se tornavam, o que configura dispersões mais estáveis.

Tendo em vista o caráter negativo dos grupos  $\text{SO}_3^-$  presentes na molécula do IC que se mostram como os grupos mais ativos no corante, um valor positivo ou ainda menos negativo na superfície aumentaria a atração catalisador-corante, favorecendo assim uma maior descoloração. Portanto, para o catalisador com 55% de óxido de ferro (Fe55), o valor de carga superficial menos negativo, comparado ao catalisador com maior teor, proporciona uma maior interação com o corante e, consequentemente, uma maior atividade na sua descoloração.

As isotermas de fisissorção do N<sub>2</sub> dos catalisadores se encontram na Figura 4. Ambos os catalisadores Fe<sub>x</sub>Oy/RGO são mesoporosos, possuindo isotermas do tipo IV, assim como observado por Gonçalves et al. (8); a magnetita comercial apresentou isoterma característica de sólido com baixa porosidade. O ciclo de histerese observado nas isotermas do Tipo IV está associado ao

fenômeno de condensação capilar no interior dos mesoporos. Os catalisadores Fe<sub>x</sub>Oy/RGO possuem o tipo de histerese H2, que ocorre quando somente o ramo de dessorção é praticamente vertical e é associado em poros com gargalo estreito e corpo largo. Já a magnetita comercial possui histerese H3, associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda.



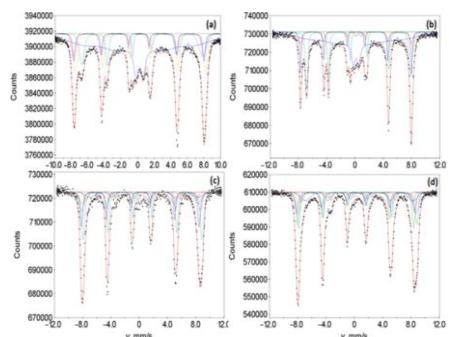
**Figura 4.** Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> de Fe55, Fe73 e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. (■ - adsorção; □ dessorção)

**Tabela 1.** Valores de potencial zeta (PZ), área específica (S), volume e diâmetro médio de poros dos catalisadores.

Catalisador	PZ (mV)	S (m <sup>2</sup> /g)	Volume de Poros (cm <sup>3</sup> /g) <sup>b</sup>	Diâmetro Médio de Poros (Å) <sup>c</sup>
Fe55	-37,7	77	0,03	140
Fe73	-63,6	79	0,06	70
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-24,8	11	0,05	--

Por fim, os valores de área específica (S) também se encontram na Tabela 1. De acordo com as análises, inferiu-se que a adição do óxido de grafeno reduziu garantiu aos catalisadores valores de área específica superiores ao da magnetita comercial (11 m<sup>2</sup>/g), sendo observada uma área de 77 m<sup>2</sup>/g para o Fe55 e de 79 m<sup>2</sup>/g para o Fe73. A razão óxido de ferro/RGO não afetou a área específica dos catalisadores, mas reduziu à metade o diâmetro médio de poros do catalisador com maior teor de ferro.

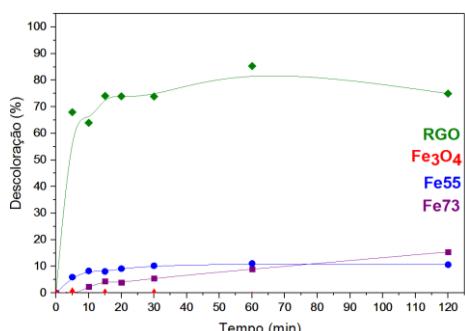
Espectros de Mössbauer a 300 K (27 °C) e a 4 K (-296°C) dos catalisadores são mostrados na Figura 5. Os espectros de ambos os catalisadores a temperatura ambiente demonstram o típico formato assimétrico com aumento de absorção no lado direito, indicando a presença de magnetita. A presença de dubletos na região central do espectro é típica do fenômeno de relaxação superparamagnética, que corresponde a partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  que tem o tamanho menor que 10 nm (13). Nesta análise, as partículas são muito pequenas, o que impossibilita a distinção da contribuição de relaxação dos compostos presentes.



**Figura 5.** Espectros a 300 K de Fe55 (a) e Fe73 (b) e a 4 K de Fe55 (c) e Fe73 (d).

Os espectros a 4 K não apresentam os problemas com o fenômeno de relaxação da mesma forma que os espectros à temperatura ambiente. Os resultados indicam que não há contribuição apreciável de hematita nos catalisadores, mas sim de maghemita, óxido de ferro também magnético. A maior contribuição de magnetita e menor de maghemita do Fe73 em comparação com o Fe55 está de acordo com a tendência observada nos difratogramas de DRX (7). A partir das áreas espectrais dos padrões comparados com os espectros em 4K, conclui-se que a contribuição da relaxação vem de partículas tanto de magnetita quanto de maghemita.

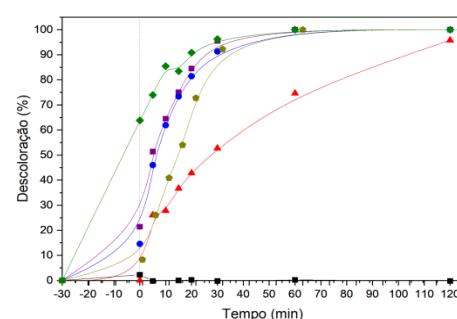
A Figura 6 mostra o perfil de adsorção dos catalisadores,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e RGO, para determinar o tempo necessário para alcançar o equilíbrio de adsorção entre catalisador/corante. Conforme a figura, o equilíbrio foi atingido aos 30 minutos de reação. Dentre os catalisadores avaliados, a magnetita comercial foi a única a ter efeito nulo na descoloração dos corantes, em função de sua baixa área. Visto o incremento dos valores de descoloração comparando o óxido de ferro com os catalisadores, é clara a contribuição do RGO para essa melhora. A capacidade de adsorção dos compósitos Fe55 e Fe73 também foi avaliada. Ambos apresentaram taxa de descoloração próxima a 15% ao final do experimento. Essa baixa taxa pode ser explicada pela superfície dos catalisadores ser carregada negativamente nas condições de análise (em pH 6, PZ de Fe55 e Fe73 são, respectivamente, -37,7 mV e -63,6 mV), dificultando a interação com a solução de índigo carmim, caracterizado como um corante aniónico.



**Figura 6.** Teste de adsorção dos catalisadores

A Figura 7 mostra a descoloração da solução de índigo carmim por meio da fotólise; ou seja, a reação de descoloração na ausência de catalisador. É observado que, mesmo sem a influência dos catalisadores, a presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  já ocasiona a descoloração, devido à sua decomposição em radicais hidroxilos (14).

Também é observada, na Figura 7, a diferença de descoloração dos materiais pelo método foto-Fenton. Ao longo de todo período do teste, os catalisadores que contêm RGO foram superiores à magnetita comercial, visto que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  alcançou descoloração próxima aos 100% em 120 minutos, enquanto RGO, Fe55 e Fe73 alcançaram a descoloração máxima aos 60 minutos. Tais resultados mostram que a presença do óxido de grafeno reduzido melhorou a atividade photocatalítica do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . É necessário comentar que o RGO apresentou valores de descoloração superiores aos dos catalisadores do tipo FexOy/RGO. Isso se deve ao óxido de grafeno reduzido descolorir cerca de 65% da concentração por adsorção. Assim, a ação photocatalítica do RGO atua sobre os 35% restantes da concentração da solução de corante. Já para os catalisadores FexOy/RGO, a descoloração por adsorção foi de 15% e 20% para, respectivamente, Fe55 e Fe73. Desse modo, a ação photocatalítica do Fe55 e do Fe73 foi sobre os 85% e 80% restantes do corante presente. Como a descoloração foi completa para ambos os catalisadores mencionados, o mais eficiente dos três foi o Fe55.



**Figura 7.** Teste foto-Fenton dos catalisadores

Valores de velocidade específica aparente ( $K_{app}$ ) e de  $R^2$  para os catalisadores constam na Tabela 2. Esses resultados indicam que Fe73 e Fe55 possuem desempenhos de descoloração muito próximos, também mostrado na Figura 7, atingindo a descoloração máxima ao mesmo tempo (60 minutos de reação). Os valores de  $K_{app}$  estão de acordo com a literatura (8).

Na Tabela 2 são apresentados os resultados dos teores de carbono orgânico total (COT) nas amostras descoloridas após 120 min. Observa-se que, mesmo os catalisadores apresentando valores de descoloração muito próximos, o Fe55 apresentou valor de COT menor, caracterizando um processo de mineralização mais eficiente; com 71,7% de mineralização, comparado aos 44,3% de Fe73. A variação

dos valores de COT sugere a produção de CO<sub>2</sub> e íons inorgânicos ou espécies sem grupos cromóforos durante a degradação photocatalítica do índigo carmim (15). Tais valores indicam que, apesar de ambos descolorirem 100%, as soluções de índigo carmim apresentaram degradação apenas parcial do corante.

Julkapli, Bagheri e Hamid (16) explicam que a descoloração photocatalítica dos corantes acontece na superfície do catalisador. As moléculas de corantes adsorvidas são atraídas pelas características eletrostáticas da superfície e, então, são mineralizadas por radicais hidroxilas. Assim, o Fe55, por ter um potencial zeta menos negativo, consegue adsorver mais fortemente as moléculas de IC e mineralizá-las formando CO<sub>2</sub> e íons inorgânicos; já o Fe73, com potencial zeta mais negativo, não consegue interagir tão fortemente às moléculas de IC, sendo capaz somente de descolori-las (destruir os grupos cromóforos).

**Tabela 2.** Valores de COT e Kapp dos catalisadores

Catalisador	Kapp (10 <sup>-2</sup> . min <sup>-1</sup> )	R2	COT (mg.L <sup>-1</sup> )
Fe55	7,5	0,9988	1,738
Fe73	9,3	0,9809	3,426

### Conclusões

Catalisadores Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/RGO com diferentes teores de óxido de ferro (Fe55 e Fe73), foram sintetizados pelo método Stöber adaptado com sucesso. Os diferentes teores de óxido de ferro foram estabelecidos em 55% (Fe55) e 73% (Fe73). As técnicas de difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer definiram a composição dos óxidos de ferro dos catalisadores como magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

A análise textural mostrou que a área específica dos catalisadores foi superior à da magnetita comercial, evidenciando a contribuição do RGO para esta propriedade. Os testes foto-Fenton evidenciam o potencial de Fe55 e Fe73, descolorindo a solução de corante antes de 60 min de reação. Apesar dos testes com RGO terem o mesmo tempo de descoloração, o material iniciou a reação photocatalítica com 60% do corante já removido por adsorção.

Os valores de energia de *band gap* menor e de potencial zeta menos negativo são as justificativas para que o catalisador Fe55, mesmo com a mesma eficiência de descoloração da solução de IC que o Fe73, tenha apresentado eficiência na mineralização do corante índigo carmim um pouco maior.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a Elisa Saitovitch e Alexander Caytlero pelas análises de espectroscopia Mössbauer realizadas no CBPF, ao Núcleo de Catálise

(NUCAT/UFRJ) pelas análises de DRS e ao Prof. Eduardo Lima (Laboratório de Fenômenos Interfaciais e Termodinâmica - LaFIT/UERJ) pelas análises de potencial zeta,. Pedro Henrique C. Siciliano também agradece à FAPERJ e a FINEP (Convênio 01.22.0198.00) pelas bolsas de estudo concedidas. Os autores também agradecem à FINEP (Convênio 01.22.0282.00) e ao CNPq (Processo 408369/2022-1) pelo apoio financeiro.

### Referências

- V. P. Pires; E. S. Watzko; T. G.P. Vásquez, *Brazilian Journal of Development*. **2019**, 5, 29704-29713.
- E. Ortiz; V. Gómez-Chavez; C. M. Cortés-Romero; H. Solís; R. Ruiz-Ramos; S. Loera-Serna, *J. Environmental Protection*. **2016**, 7, 1693-1706.
- A. F. Caliman; C. Cojocaru; A. Antoniadis; I. Poulios, *J. Hazardous Materials*. **2007**, 144, 265-273.
- M. A. M. Khan; W. Khan; M. Ahamed; A. N. Alhaza, *Materials Science in Semiconductor Processing*. **2019**, 99, 44-53.
- F. Jafari; F. R. Rahsepar, *ACS Omega*. **2023**, 8, 35427-35439.
- D. Zheng; S. Pei; S. Geng; L. Zhang, *J. Nanoscience and Nanotechnology*. **2019**, 19, 5858-5863.
- P. H. C. Siciliano; A. H. A. Gonçalves; B. O. Silva; C.R. Moreira; O. C. Alves; D.V. Cesar; C.A. Henriques; A.B. Gaspar in Anais do 28º Congresso Ibero-americano de Catálise, Natal, 2022, Vol. 1, 1-6.
- A. H. A. Gonçalves; P. H. C. Siciliano; C. R. Moreira; O. C. Alves; A. Caytlero; E. M. B. Saitovitch; F. J. Litterst; D. V. Cesar; C. A. Henriques; A. B. Gaspar, *J. Braz. Chem. Soc*, **2024**, 35, 1-16.
- A. Mezarga; J. Al-Zahrani; A. Al-Baradi; B. Omer; A. Badawi; S. Al-Omairy, *Mater. Sci. And Eng: B*, **2020**, 259, 1, 114581-114589
- Q. A. Alsulami; A. Rajeh; M. A. Mannaa; S. M. Albukhari; D. F. Baamer, *Scien. Rep*, **2022**, 12, 1-12.
- P. K. Singh, *IOP Conference Series: Mater. Sci. and Eng*, **2021**, 1116, 012003-012009.
- F. Zhang; X. Xue; X. Huang; H. Yang, *J. Mater. Sci*, **2020**, 55, 15695-15708.
- T. C. C. Costa, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.
- A. Aleboyeh; H. Aleboyeh; Y. Moussa, *Env. Chem.Lett*, **2003**, 1, 161-164.
- S. K. Ray; D. Dhakal; S.W. Lee, *Mater. Sci in Semi Proces*, **2020**, 105, 104697-104705.
- N. M. Julkapli; S. Bagheri; S. B. A. Hamid, *The Sci World Jour*, **2014**, 2014, 1-25.