

Degradação fotocatalítica do remazol vermelho ultra utilizando óxidos magnéticos à base de ferro suportados em sílica amorfa

Adriana P. F. Paulista^{1*}; Fernandes F. Barbosa¹, Marcos A. N. Júnior¹, Wesley E. C. Cavalcanti¹, Johnatan O. Soares¹, Sibe B. C. Pergher¹, Tiago P. Braga¹

¹ Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59078-970, Natal, RN, Brasil. *adriana.perpetua.06@gmail.com

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO- Alguns compostos tóxicos apresentam alta resistência à degradação por tratamentos de efluente comuns. Logo, é necessário o desenvolvimento de novos estudos capazes de resolver esta problemática. Um dos rejeitos industriais mais descartado em ecossistemas aquáticos são os corantes, dentre os quais, destacamos o remazol vermelho como molécula modelo. Neste sentido foram preparados materiais magnéticos a base de ferro dispersos em sílica amorfa como alternativa para degradação desse corante por meio da fotocatalise. O DRX indica a formação de material magnético que após o tratamento de redução com H₂ tende a formar a fase magnetita com o aumento da temperatura, justificado pela análise de TPR-H₂. A morfologia do material obtido por MEV, é do tipo esponjosa com clusters. Os perfis de potencial zeta dos materiais apresentaram boa estabilidade sob mudanças de pH. A série de materiais estudados, valores estimados de band-gap de 1,37 eV à 1,67 eV. Os testes fotocatalíticos mostraram que quanto maior a temperatura de redução do catalisador, maior a degradação fotocatalítica do corante remazol vermelho, tendo a amostra R-600 degradado 100% do corante em 1h.

Palavras-chave: fotocatalise, remazol vermelho, hexaferrita.

ABSTRACT - Some toxic compounds are highly resistant to degradation by common effluent treatments. For this reason, it is necessary to develop new methods and materials capable of solving this problem. One of the most discarded industrial wastes in aquatic ecosystems are dyes, among which we highlight red remazol as a model molecule. In this sense, iron-based magnetic materials dispersed in amorphous silica were prepared as an alternative for degradation of this dye through photocatalysis. The XRD indicates the formation of magnetic material which, after reduction treatment with H₂, tends to form the magnetite phase with increasing temperature, justified by the TPR-H₂ analysis. The morphology of the material obtained by SEM showed a sponge-like structure with clusters. The zeta potential profiles of the materials showed good stability under pH changes. The series of materials studied, estimated band-gap values of 1.37 eV to 1.67 eV. Photocatalytic tests showed that the higher the catalyst reduction temperature, the greater the photocatalytic degradation of the red remazol dye, with the R-600 sample degrading 100% of the dye in 1h.

Keywords: photocatalysis, remazol red, hexaferrite.

Introdução

Um dos rejeitos industriais mais descartado sem tratamento adequado em ecossistemas aquáticos são os corantes (1). Estima-se que anualmente sejam lançados 7x 10⁵ toneladas de corantes têxteis em corpos d'água(2). Logo, causam vários problemas devido a sua alta estabilidade, baixa biodegradação e elevada aromatização. Dentre estas alternativas de mitigação e tratamento de poluentes em água, destaca-se a fotocatalise (3). A degradação fotocatalítica possui várias vantagens como ocorrer em condições ambientes de pressão e temperatura, utilizar poucas substâncias químicas, possui baixo custo e na fotocatalise heterogênea os fotocatalisadores são

facilmente separados, principalmente se forem magnéticos (4).

O remazol vermelho, que é menos reativo que corantes de outros materiais, permanecendo no banho de tingimento e comumente descartado em efluentes pela indústria (5). Logo este composto foi escolhido como molécula modelo para fotodegradação neste trabalho.

Materiais a base de ferro possuem propriedades magnéticas interessantes para compor um fotocatalisador, (6). Dentre os compostos de ferro, destaca-se a magnetita, a qual possui cátions de ferro (II) e (III) (7). Além disso, pode ser considerada um semicondutor do tipo n ou p, possuindo baixa resistividade, com band gap dentro do visível, além de

sofrer processos oxidativos com facilidade, gerando sítios vacantes (8).

Vários materiais a base de ferro já foram aplicados a fotocatalise para a degradação de corantes(9–11). Uma forma de melhorar as propriedades dos fotocatalisadores é aumentar sua dispersão em suportes como a sílica (12).

O trabalho objetiva a análise e discussão acerca da obtenção, caracterização de óxido de ferro altamente disperso em sílica amorfa e para aplicação em reação de fotocatalise. Nesse sentido, uma série de amostras foram obtidas a partir de diferentes condições de temperatura de redução do óxido para investigar quais os sítios são mais ativos na reação de fotocatalise.

Experimental

Síntese do material.

A síntese foi realizada na proporção 20% $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ e 80% SiO_2 em massa pelo método dos precursores poliméricos modificado. Os reagentes utilizados foram ácido cítrico {AC} ($M=192,13 \text{ g.mol}^{-1}$), Etileno Glicol {EG} ($M=62,07 \text{ g.mol}^{-1}$), $(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2)$ ($M= 211,63 \text{ g.mol}^{-1}$), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($M=404,0 \text{ g.mol}^{-1}$) e TEOS ($M= 208,33 \text{ g.mol}^{-1}$).

Foram dissolvidos os precursores inorgânicos nitrato de ferro e o nitrato de estrôncio em água destilada, utilizando o menor volume possível, e foram adicionados em solução de AC em água a 60°C por 30 min sob agitação constante. Em seguida, foi adicionado o TEOS à solução sob agitação. A temperatura foi elevada para 90°C e foi adicionado o EG sob agitação constante até se obter uma resina polimérica (aproximadamente 2h). A proporção dos precursores inorgânicos (metais+TEOS) e AC foi de 2:1 em mol e a proporção de ácido cítrico e etilenoglicol foi de 2:3 em mol.

Após a síntese, foi realizado um pré-tratamento térmico com fluxo de ar a $250^\circ\text{C}/2\text{h}$ com taxa de aquecimento de 5°C.min^{-1} . Por fim, o material foi macerado e calcinado em fluxo de ar a $800^\circ\text{C}/2\text{h}$ com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$. Nesse momento é obtido o óxido original. Posteriormente esse óxido foi reduzido com fluxo de hidrogênio 30 mL.min^{-1} por 5 minutos nas temperaturas de 400°C , 500°C e 600°C de forma que as amostras para cada temperatura foram nomeadas como R-400, R-500 e R-600, respectivamente.

Testes Fotocatalíticos

A análise do potencial zeta foi realizada em analisador de titulação de carga de partículas Stabino (Colloid metrix), no qual o pH foi ajustado ao longo das medidas. Foram utilizados $40 \mu\text{L}$ de uma solução de NaOH adicionados a cada 15 s até $\text{pH} = 9$ e uma solução de HCl adicionada até o

pH atingir 3. O potencial criado é detectado e medido por eletrodos, permitindo a obtenção do gráfico de potencial zeta em função do pH.

Para a determinação da energia do Band-gap dos catalisadores e dos padrões puros fez-se uso de um espectrofotômetro UV-2450 SHIMADZU, no qual os sinais de reflectância foram coletados no intervalo de 190 e 900 nm, com resolução do equipamento na ordem de 0,5 nm. Para a realização da análise os materiais avaliados foram misturados com padrão de sulfato de bário, em seguida foram prensados formando uma “pastilha” e então foram encaminhadas para o equipamento.

Os ensaios de fotodegradação do corante industrial remazol red, da empresa Dystar, foram preparados utilizando 200 mL de uma solução de 25 mg.L^{-1} do corante, a qual foram adicionados 40 mg de fotocatalisador na solução e 1 mL de H_2O_2 com concentração de 1 mmol.L^{-1} . O sistema foi mantido sob fluxo constante por 2 h e irradiação de três lâmpadas de vapor de mercúrio de 20W cada. Antes do início da reação, a solução foi mantida sob agitação durante 30 min na ausência de luz, visando-se verificar a adsorção máxima do corante. Em seguida, as lâmpadas foram ligadas iniciando-se a reação. As alíquotas retiradas foram filtradas e analisadas em um espectrofotômetro UV-Visível.

Resultados e Discussão

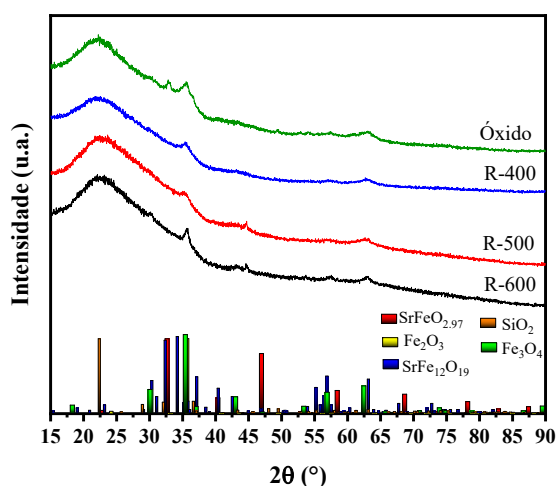
Propriedades estruturais (DRX)

A partir da análise difração de raios x, expostos na Figura 1, foram identificadas as principais fases nos materiais obtidos. Nesse sentido, para o material de partida, o óxido original, foram identificadas as fases de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ICDD 01-073-0603), $\text{SrFeO}_{2.97}$ (ICDD 00-040-0905), $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (00-033-1340) e SiO_2 (ICDD 01-082-1234). Posteriormente, após o processo de redução nas temperaturas de 400, 500, 600°C , foram identificadas além de SiO_2 (ICDD 01-082-1234), a fase de Fe_3O_4 (ICDD 01-089-0688). O pico alargado em 2θ 22° para todas as amostras é atribuído à sílica amorfa.

Nota-se que as amostras após o processo de redução tiveram a intensidade dos picos diminuída, ao passo que o principal pico, característico da fase não estequiométrica de $\text{SrFeO}_{2.97}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ em 2θ 32° , praticamente desaparece. Provavelmente isso ocorre devido a redução das fases que compõe a hexaferrita de estrôncio,

bem como a fase hematita, sendo convertidas principalmente na fase magnetita (Fe_3O_4).

Figura 1 – Difrátograma dos materiais obtidos: óxido, R-400, R-500 e R-600.

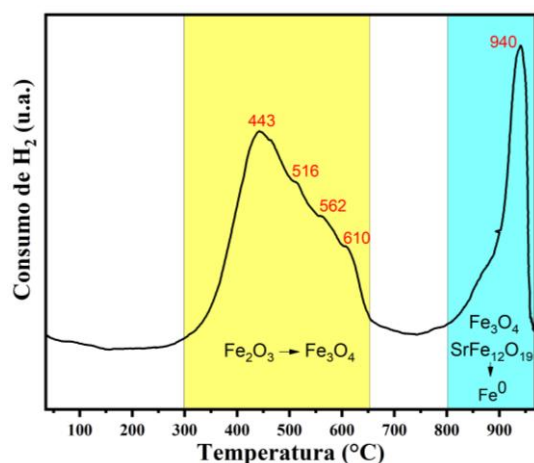


Fonte: Autor

Propriedades redox (TPR-H₂)

Para analisar as propriedades redox do material, foi realizada a redução a temperatura programada (TPR-H₂), como mostra a Figura 2.

Figure 2: Redução à temperatura programada (TPR-H₂)



Fonte: Autor

O TPR-H₂ mostra eventos complexos, pois a estrutura hexaferrita possui principalmente Fe^{3+} em diferentes sítios poliédricos, o que a confere alta estabilidade estrutural contra a redução (13). Além disso, também foi observada a presença da fase Fe_3O_4 , a qual

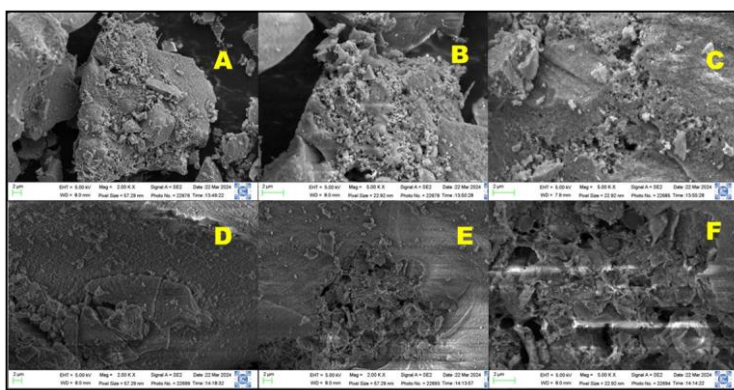
possui estrutura de espinélio, onde o Fe pode ocupar sítios octaédricos e tetraédricos (14). Quando comparada a eventos clássicos de redução de fases de óxido de ferro (13,15), o TPR-H₂ da Figura 2 apresenta comportamento diferenciado. A literatura sobre propriedades redox das hexaferritas de estrôncio é bem escassa, além disso, a mesma está altamente dispersa sobre a sílica amorfa.

Assim, a faixa de 443 °C a 610 °C foi relativa à redução da hematita de Fe^{3+} para Fe^{2+} devido a formação de magnetita (Fe_3O_4) (13,16). Geralmente, a redução de Fe_2O_3 em Fe_3O_4 ocorre na faixa de 310-410 °C, e posteriormente Fe_3O_4 em Fe^0 na faixa de 500-700 °C, com picos alargados e pouco intensos (17). Comparado ao padrão de redução da hematita pura (15), houve deslocamento nos eventos de redução, devido as interações metal-suporte. Por fim, o último pico com máximo em 940 °C provavelmente está relacionado à redução da hexaferrita que não foi reduzida na faixa de temperatura utilizada (18).

Análise morfológica e química (MEV)

Para analisar a morfologia foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV), como mostra a Figura 3. É possível observar uma morfologia do tipo clusters com regiões esponjosas. Este tipo de morfologia com aglomerados e cavidades mostrou-se bastante interessante para aplicações em catálise heterogênea, principalmente quando suportados em materiais porosos, promovendo estabilidade e dispersão (19).

Figura 3: Microscopia eletrônica de varredura para o óxido original (A, B e C) e R-600 (D, E e F)

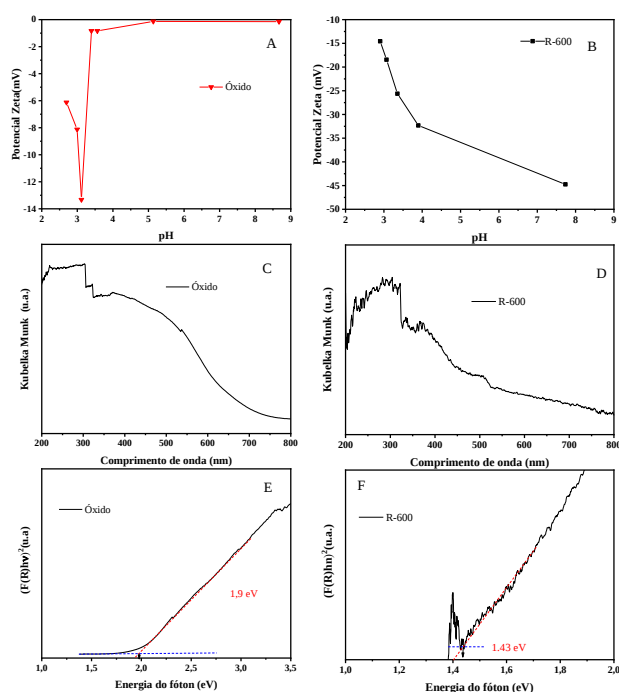


Fonte: Autor

Degradação do corante remazol vermelho ultra RGB por fotocatalise

Para testar a série de materiais obtidos como fotocatalisador, foi escolhido o corante remazol vermelho ultra RGB como molécula modelo a ser degradada. A análise de potencial zeta foi utilizada para avaliar as cargas na superfície dos catalisadores na faixa do pH em que a reação ocorre. Já a determinação do band gap seguiu o método de Kubelka-Munk (20) a partir dos valores de reflectância difusa obtidos experimentalmente. Com base na literatura (14,21) a maior parte dos óxidos de ferro (como a hexaferrita de estrôncio) possui transições do tipo permitidas diretas (ou seja $(F(R)h\nu)^2$) (14,21). Os resultados de potencial zeta, absorvância e band gap para o óxido de partida e para amostra R-600 (a qual possui melhor desempenho nos ensaios fotocatalíticos), estão expostos na Figura 4.

Figura 4- (A) e (B) potencial zeta do óxido e R-600; (C) e (E) absorvância do óxido e R-600; (D) e (F) band gap do óxido e R-600.



Fonte: Autor

Os perfis de zeta dos materiais avaliados (Figura 4-A e 4-B) são similares, apresentando boa estabilidade sob mudanças de pH, tendo potencial negativo predominante na

faixa de pH de 6 a 2. Tanto o óxido original quanto a amostra R-600 no pH dos ensaios (pH 4) apresentam carga negativa o que pode indicar que os radicais de carga negativa não ficam próximos à superfície uma vez que são gerados, aumentando assim a dispersão deles em solução. Os desvios observados estão relacionados a diferenças no tamanho de partícula e pela combinação de fases (22–24). Geralmente, partículas com potencial zeta superior a ± 30 mV eram moderadamente estáveis, enquanto partículas com potencial zeta inferior a ± 30 mV apresentaram sedimentação incipiente, o que é condizente com os materiais estudados, já que a amostra R-600 apresenta fase de magnetita que é mais frágil ao meio ácido do que a fase $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, o que justifica também a impossibilidade de fazer mais de dois ciclos de reação (24,25).

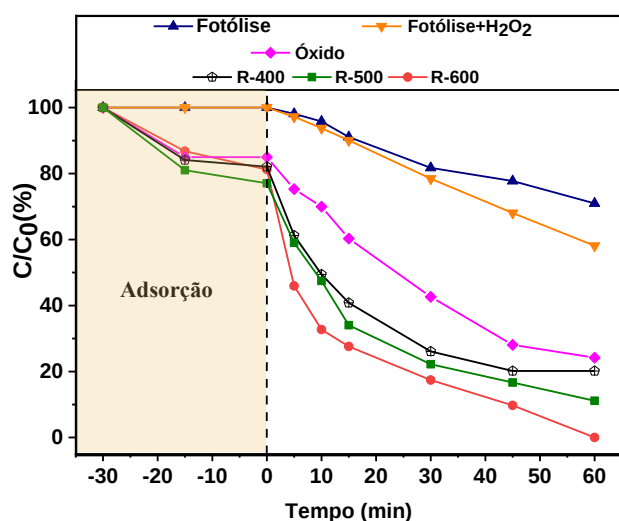
As Figuras 4-C e 4-E trazem os espectros de absorvância (obtidos a partir da equação de Kubelka-Munk) dos materiais avaliados. Os dois materiais apresentam uma região de absorção de energia principal entre 500 e 200 nm. A elevação observada na faixa de 470–500 nm no óxido é atribuída normalmente à formação de excitação de pares de íons Fe^{3+} acoplados magneticamente (24). Outra informação relevante que pode ser observada é que a amostra R-600 possui mais bandas de absorção que o material de partida em razão do processo de redução gerar fases a mais no material. O pico em 300–365 nm na amostra R-600 é devido às vacâncias locais de oxigênio presentes na rede, indicando formação de nanopartículas de óxidos de ferro principalmente vindos da fase magnetita. Portanto, os fotocatalisadores mostraram boa interação com a radiação UV-Vis, o que indica que as amostras sejam opticamente ativas nesta região (24–26).

A determinação do band gap (Figuras 4-D e 4-E) foi obtido usando o modelo Tauc, adaptado pelo modelo Kubelka-Munk, considerou-se $n=1/2$ para as transições permitidas diretas que segundo a literatura são predominantes em fotocatalisadores a base de óxidos de ferro. O valor estimado foi de 1,37 eV para R-600 e 1,63 eV para o óxido precursor, que são valores próximos aos reportados em outros estudos, o que indica que os materiais analisados podem ser excitados sob radiação na faixa do ultravioleta e visível (24,26). A diferença no valor observado para os dois fotocatalisadores avaliados pode ser

atribuída à mudança de fase devido à redução que a amostra R-600 sofreu, gerando novas fases, que podem se combinar em heterojunção resultando em um valor mais baixo para o band gap (24,26).

Nos ensaios de degradação fotocatalítica do corante industrial remazol vermelho foram testadas as eficiências de quatro catalisadores, a amostra de partida e suas respectivas reduções, a 400, 500 e 600°C, conforme mostrado na Figura 5.

Figura 5 – Ensaios de Fotodegradação do corante remazol vermelho



Fonte: Autor

A partir da Figura 5, é possível observar que para um tempo de 60 min de reação o corante se mantém relativamente estável a luz, mesmo na presença de H_2O_2 , como pode ser visto nos ensaios de Photolysis e Photolysis + H_2O_2 , que degradaram cerca de 30 e 40% do corante, respectivamente.

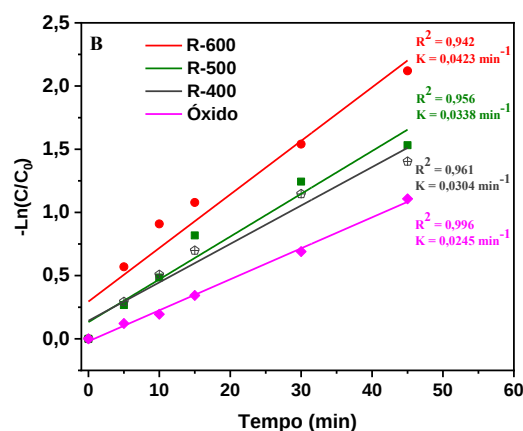
Sendo assim, visando uma melhor eficiência no processo de degradação, os ensaios contendo os fotocatalisadores foram realizados na presença de peróxido de hidrogênio. Nesse caso, percebe-se que todos os catalisadores mostram sensibilidade a luz, que cresce significativamente com o aumento da temperatura de redução, sendo a amostra R-600 a mais eficiente, degradando 100% do remazol vermelho em 60 min.

Esse efeito é devido à presença concomitante de Fe^{2+}/Fe^{3+} nas amostras reduzidas, indicadas no DRX, enquanto a amostra de partida apresenta apenas Fe^{3+} proveniente da hematita e da hexaferita de estrôncio. Esse resultado também corrobora com os valores de band-gap obtidos que indicaram menor band-gap para amostra R-600.

Como mencionado anteriormente o par Fe^{3+}/Fe^{2+} pode promover uma heterojunção, contribuindo para diminuição do band gap, bem como aumentar o tempo de recombinação elétron-lacuna, melhorando a eficiência fotocatalítica (24,26). Além disso, outro efeito importante que pode estar associado a melhoria dos catalisadores reduzidos, diz respeito ao par Fe^{3+}/Fe^{2+} na presença de H_2O_2 , originando um processo conhecido como fóton-fenton (24). Nesse processo, os íons de ferro contribuem para maior produção de radicais hidroxilas, altamente oxidantes, que desencadeiam uma série de reações radiculares capazes de degradar a matéria orgânica (27). Justificando a capacidade dos fotocatalisadores reduzidos apresentarem melhores resultados de degradação.

Também foram realizados estudos cinéticos, mostrados na Figura 6, a qual indica que as reações para cada catalisador seguem uma cinética de pseudo-primeira ordem. Esse resultado está alinhado com as cinéticas demonstradas na literatura para degradações fotocatalíticas de corantes (28,29).

Figura 6 – Estudo cinético das reações de fotodegradação do corante remazol vermelho.



Fonte: Autor

Conclusões

Com base nos resultados, foi possível obter facilmente um óxido misto a base de ferro e sílica amorfa, sintetizada Pechini modificado. Foram observadas as fases de ferro $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SrFeO}_{2.97}$ e $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ dispersas sobre a sílica amorfa no óxido original. A partir de um estudo de redução por atmosfera de H_2 em diferentes temperaturas, uma série de materiais foram investigados. A principal fase identificada após redução foi a magnetita. Por sua vez, a magnetita possui sítios de Fe^{3+} e Fe^{2+} , ordenados em estrutura espinélica em posições octaédricas e tetraédricas, sendo interessante para a aplicação em fotocatalise. Os testes fotocatalíticos mostraram que quanto maior a temperatura de redução do catalisador, maior a quantidade de Fe^{2+} que é responsável pela produção em meio reacional dos radicais hidroxila e, conseqüentemente, maior a degradação fotocatalítica do corante remazol vermelho, tendo a amostra R-600 degradado 100% do corante em 1h. A partir dos resultados, foi proposto um estudo cinético. É válido ressaltar que óxidos mistos de ferro foram pouco empregados em fotocatalise para a remoção do corante remazol vermelho Ultra RGB, principalmente com hexaferrita de estrôncio em sua composição, tornando este estudo uma iniciativa para demais aplicações de materiais dessa natureza em fotodegradação.

Agradecimentos

Agradecimentos a CAPES, ao LABPEMOL e ao Instituto de Química da UFRN.

Referências

- Jo, W.-K. et al. (2014). *Ind Eng Chem Res*, 53, 2073–2084
- Saxena, M. et al. (2020). *Surfaces and Interfaces*, 21, 100639
- Yusuff, A.S. et al. (2020). *J Environ Chem Eng*, 8, 103907
- Ahtasham Iqbal, M. et al. (2024). *Environ Res*, 253, 118947
- El Boraie, N.F. et al. (2022). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 167, 110714
- Pakdel, Z. et al. (2021). *Inorg Chem Commun*, 134, 108969
- Sodipo, B.K. et al. (2023). *J Alloys Compd*, 938, 168558
- Afify, A.A. et al. (2023). *Mater Today Commun*, 35, 106193
- Abdel-Wahed, M.S. et al. (2023). *Chem Eng Sci*, 279, 118939
- Filip, M. et al. (2021). *Catal Today*, 366, 10–19
- Priyanka et al. (2013). *Ind Eng Chem Res*, 52, 17790–17799
- Karan, P. et al. (2022). *Waste Management*, 140, 213–224
- Braga, T.P. et al. (2009). *J Non Cryst Solids*, 355, 860–866
- Elanthamilan, E. et al. (2023). *Opt Mater (Amst)*, 137, 113565
- Einemann, M. et al. (2020). *Appl Catal A Gen*, 602, 117718
- Jozwiak, W.K. et al. (2007). *Appl Catal A Gen*, 326, 17–27
- Zieliński, J. et al. (2010). *Appl Catal A Gen*, 381, 191–196
- Bukhtiyarova, M. V. et al. (2011). *Fuel*, 90, 1245–1256
- Sasidharan, S. et al. (2022). *Ind Eng Chem Res*, 61, 2714–2733
- Cechinel, M.A.P. et al. (2023). *Sustainability*, 15, 15183
- Zhang, Q.-Y. et al. (2019). *Mater Res Express*, 6, 095520
- Meng, X. et al. (2016). *Clin Nutr Res*, 5, 172
- Bagbi, Y. et al. (2017). *Sci Rep*, 7, 7672
- Soares, J. de O. et al. (2022). *Nanomaterials*, 12, 3566
- Gholami, M. et al. 2019, 245–249 p. *Journal of Environmental Treatment Techniques*, 7,
- Zielińska-Jurek, A. et al. (2017). *Catalysts*, 7, 360
- Kasiri, M.B. et al. (2008). *Appl Catal B*, 84, 9–15
- Idel-aouad, R. et al. (2011). *J Hazard Mater*, 186, 745–750
- Zohra, R. et al. (2023). *Biomass Convers Biorefin*,