

GRAFENO E CARVÃO ATIVADO COMO SUPORTES DE CATALISADORES CONTENDO ÓXIDO DE FERRO PARA USO EM FOTOCATÁLISE

Camila L. O. Ferreira^{1,2*}, Alexandre B. Gaspar², Deborah V. Cesar¹ e Cristiane A. Henriques¹

¹Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Instituto de Química, UERJ, Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, Rio de Janeiro, RJ, Brasil; camila_lois@yahoo.com.br

²Instituto Nacional de Tecnologia, INT, Avenida Venezuela, 82, Centro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Resumo/Abstract

RESUMO - Um dos grandes desafios da indústria têxtil diz respeito ao seu elevado potencial poluente pela geração de efluentes líquidos compostos principalmente de corantes químicos complexos e danosos ao meio ambiente. Os processos oxidativos avançados (POAs) empregando fotocatalisadores se destacam como ferramenta para degradar e mineralizar esses compostos a CO₂ e água. Neste trabalho, foram sintetizados, caracterizados e avaliados catalisadores contendo óxido de ferro, óxido de grafeno reduzido e carvão ativado (comercial e de biomassa) na foto-degradação de corante índigo carmim. O catalisador mais ativo e estável foi o Fe₃O₄-CAp, obtido com carvão ativado da palha de coco, obtendo descoloração completa em 120 min e 14,3% de mineralização. A maior área específica e o menor tamanho de cristalito dos óxidos de ferro presentes são fatores determinantes para essa maior atividade, em detrimento do Potencial Zeta e energia de *bandgap*.

Palavras-chave: Grafeno, Carvão Ativado, Óxido de Ferro, Catalisadores, Fotocatálise

ABSTRACT - One of the major challenges of the textile industry is its high pollutant potential due to the generation of liquid effluents composed mainly of complex chemical dyes that are harmful to the environment. Advanced oxidative processes (AOPs) using photocatalysts stand out as a tool to degrade and mineralize these compounds to CO₂ and water. In this work, catalysts containing iron oxide, reduced graphene oxide and activated carbon (commercial and biomass) were synthesized, characterized and evaluated in the photodegradation of indigo carmine dye. The most active and stable catalyst was Fe₃O₄-CAp, obtained with activated carbon from coconut straw, obtaining complete decolorization in 120 min and 14.3% mineralization. The larger specific area and smaller crystallite size of the iron oxides present are determining factors for this greater activity, to the detriment of the Zeta Potential and bandgap energy.

Keywords: Graphene, Activated Carbon, Iron Oxide, Catalysts, Photocatalysis

Introdução

O setor têxtil e de confecção brasileiro desenvolvem um importante papel na economia do mundo, sendo o Brasil um forte representante da produção mundial nesse setor. Trata-se de um dos maiores empregadores da indústria de transformação nacional, demandando o uso intensivo de mão de obra, proporcionando renda e a geração de empregos (1). O processo de produção têxtil compreende diversas etapas dentre elas fiação, malharia, beneficiamento, talharia, estamparia, confecção e embalagem. Essas etapas são responsáveis pela geração de efluentes ricos em produtos químicos e água industrial (2). Os rejeitos têxteis caracterizam-se pela presença de corantes, os quais são responsáveis pela coloração e toxicidade do efluente quando não são fixados nas fibras, principalmente nas etapas de tingimento e acabamento (2). Como uma alternativa aos métodos convencionais de tratamento de efluente, os processos oxidativos avançados (POAs) se sobressaem pela

sua simples operação e elevada eficiência na degradação de diversas substâncias orgânicas, sobretudo os compostos recalcitrantes, os quais os métodos convencionais de tratamento não são capazes de degradar e mineralizar totalmente. Os POAs se baseiam em processos de oxidação química, onde radicais livres com elevado poder oxidante, principalmente os radicais hidroxila, são gerados de modo a promover a degradação de vários compostos poluentes de forma efetiva (3). Muitos são os diferentes processos homogêneos e heterogêneos, assistidos por irradiação ou não, capazes de gerar os radicais hidroxila. Dentre eles destacam-se os processos Fenton, onde a geração desses radicais ocorre a partir da decomposição de peróxido de hidrogênio, agente oxidante, catalisada por íons ferrosos, onde o óxido de ferro atua como catalisador (4). A fim de melhorar o desempenho do processo Fenton aumentando a capacidade de oxidação catalítica e a interação entre as moléculas poluentes e os radicais hidroxila formados na

superfície do catalisador, tem sido empregado o óxido de ferro como fotocatalisador em conjunto com outros materiais (5). Dando continuidade a pesquisas que vêm sendo desenvolvidas em nosso grupo acerca da síntese de fotocatalisadores à base de ferro e óxido de grafeno reduzido e sua aplicação em processos Foto-Fenton, esse trabalho tem, como objetivo geral, sintetizar fotocatalisadores à base de Fe_3O_4 -óxido de grafeno reduzido (rGO) e/ou carvão ativado (CA) e aplicá-los como adsorventes e fotocatalisadores para degradação de índigo carmim, típico de indústrias têxteis.

Experimental

Síntese do óxido de grafeno (GO)

A síntese do óxido de grafeno (GO) foi baseada no método de Hummers e Offeman modificado, conforme descrito por Soares *et al.* (6). O grafite utilizado foi um grafite comercial (Grafine 996100) cedido pela Nacional de Grafite, Brasil.

Síntese do compósito Fe_3O_4 -rGO

O compósito Fe_3O_4 -rGO foi sintetizado pelo método adaptado de Stöber, descrito por Qiu *et al.* (7), empregando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, GO e NH_4OH em uma solução contendo etanol e acetonitrila. Os sólidos foram tratados termicamente a 500°C , com taxa de $1,5^\circ\text{C min}^{-1}$, por 2 h e com fluxo de N_2 . Essa metodologia experimental de síntese prevê preparar um compósito com 90% de Fe_3O_4 e 10% de rGO.

Síntese dos compostos Fe_3O_4 -CA e Fe_3O_4 -CAP

A biomassa obtida da casca do coco cedida pela Biomar Ind. e Com. Ltda. foi previamente fragmentada em um moinho de facas antes de ser impregnada com solução aquosa de H_3PO_4 (1:3). Após a etapa de impregnação, a biomassa permaneceu em forno (100°C) por 72 h. A ativação realizada em atmosfera de N_2 puro foi feita em um calcinador, durante 2 h, a 500°C . Após a etapa de pirólise, os materiais foram lavados com água destilada (60°C) até que as amostras estivessem neutralizadas e, em seguida, secas em estufa por 24 h (CAP). Para a síntese do compósito Fe_3O_4 -CAP, seguiu-se a mesma metodologia descrita no item anterior substituindo GO pelo CAP de modo a obter ao final um percentual em massa de ferro de 90% e 10% de CAP. A mesma síntese foi realizada substituindo o carvão ativado obtido a partir da palha de coco (CAP) por um carvão ativado comercial G830 super (CA), gentilmente cedido pela AlphaCarbo Industrial Ltda., obtendo-se o Fe_3O_4 -CA.

Síntese dos compostos Fe_3O_4 -CA-rGO e Fe_3O_4 -CAP-rGO

Carvão ativado comercial (CA) ou carvão ativado da palha de coco (CAP) e óxido de grafeno reduzido (rGO) foram utilizados para sintetizar compostos Fe_3O_4 -CA-rGO e Fe_3O_4 -CAP-rGO com 90% de Fe_3O_4 , 5% de CA ou CAP e 5% de rGO, empregando o mesmo método adaptado de Stöber. Por fim, o sólido obtido passou por tratamento térmico a 500°C a uma taxa de aquecimento de $2,5^\circ\text{C}$

min^{-1} , por 6 h, sobre uma vazão de 50 mL min^{-1} de nitrogênio.

Caracterização

As propriedades físico-químicas dos materiais foram avaliadas por Difração de Raios-X (XRD), Análise Termogravimétrica (TGA), Análise Textural: área específica BET e volume de poros, Potencial Zeta e Espectroscopia por Reflectância Difusa no UV-Visível (DRS), para o cálculo da energia de *bandgap*. Todos os catalisadores tiveram sua análise cristalográfica realizada em um difratômetro Rigaku Miniflex II, com radiação $\text{CuK}\alpha$ de $1,540562\text{ \AA}$ e empregando-se uma tensão de 30 kV e corrente de 15 mA . A faixa utilizada foi de 2θ ($5^\circ - 70^\circ$), com um passo de $0,05^\circ$ e 2° min^{-1} / passo. As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento STA 409 Pc Luxx (NETZSCH), a uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$, desde a temperatura ambiente até 1000°C , com vazão de ar de 20 mL min^{-1} . As Análises Texturais foram realizadas no equipamento ASAP 2420 da Micromeritics. Os catalisadores foram pré-tratados a 350°C sob vácuo. As áreas específicas, o volume de microporos e o volume e distribuição de diâmetro de mesoporos foram obtidos por adsorção de N_2 a -196°C através das metodologias BET, t-plot e BJH, respectivamente. Para a medição do Potencial Zeta, foram dispersos 10 mg de cada amostra em 20 mL de água ultrapura ao longo de 30 min sob agitação magnética. Posteriormente, cada alíquota de 5 mL foi medida em um equipamento SZ100 (Horiba Scientific). A análise de DRS foi realizada através de um espectrômetro Varian Cary 5000 na faixa de 200-800 nm. O sulfato de bário (BaSO_4) foi utilizado como diluente na proporção 1:25 e como material de referência para os experimentos. As quantidades de carbono orgânico nas alíquotas de reação foram obtidas em um analisador de carbono orgânico total da Shimadzu modelo TOC-L CNP. O equipamento foi calibrado para carbono total com biftalato de potássio. O carbono total foi considerado como carbono orgânico, descartando-se quaisquer possíveis contribuições de carbono inorgânico.

Testes Fotocatalíticos

Os testes fotocatalíticos foram realizados no reator SynLED Parallel Photoreactor (Sigma-Aldrich), Figura 1, na presença de luz visível, utilizando o corante índigo carmim, solução de H_2O_2 (10% em m/V) e 4 mg de catalisador em cada vial para reação. O SynLED Parallel Photoreactor (Sigma-Aldrich) tem capacidade para comportar 16 vials ao todo, sendo cada vial uma reação. Foram preparadas soluções aquosas do corante na concentração de 60 mg L^{-1} cada, para realização dos testes. A luz visível se deu por meio das lâmpadas LED azuis que emitem radiação no comprimento de onda 465-470 nm / 1,92-1,94 eV. Em cada vial, foram adicionados 4 mg do catalisador e 4,9 mL da solução de corante índigo carmim, 60 mg L^{-1} . A agitação magnética foi então iniciada e todo o sistema permaneceu sendo agitado no escuro ao longo de 60

min de modo a garantir o equilíbrio de adsorção entre o corante e o fotocatalisador. Para iniciar os testes fotocatalíticos, foram adicionados 0,1 mL da solução de H_2O_2 (10% em m/V). As LEDs foram então acesas e cada vial foi retirado em intervalos específicos. Um ventilador interno mantinha a temperatura ambiente. Os testes tiveram duração de 2 h. Testes preliminares foram realizados para determinar o tempo em que era alcançado o equilíbrio de adsorção catalisador-corante. Para isso, foram usados a mesma massa de catalisador e solução aquosa do corante sob agitação sem incidência luminosa. O fotocatalisador foi separado magneticamente e a solução foi filtrada com filtro Millipore MILLEX GV PVDF de 0,22 μm . Para avaliação da atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores, foi utilizada a espectrofotometria UV-VIS empregando-se um espectrofotômetro Luz UV-Visível Kasvi. As alíquotas foram analisadas a 611 nm, comprimento de onda de máxima absorção para o índigo carmim e o grau de descoloração foi determinado a partir da equação:

$$\text{Descoloração (\%)} = (C_0 - C_A/C_0) \times 100$$

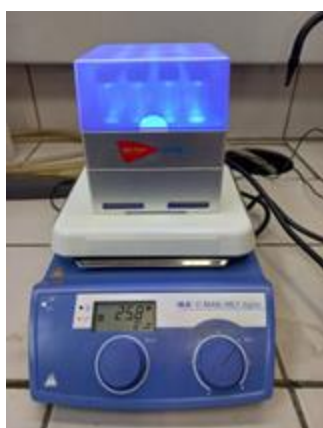


Figura 1. SynLED Parallel Photoreactor (Sigma-Aldrich).

Resultados e Discussão

Caracterização

A Figura 2 apresenta os resultados de XRD dos compostos de grafeno. Quando da oxidação do grafite em óxido de grafeno (GO), o pico intenso e característico do grafite (difratograma não mostrado), com uma organização cristalina centrada em $2\theta = 26,35^\circ$ plano (002) (JCPDS 75-2078), não é observado e um pico em $2\theta = 10,9^\circ$ (plano 002) (JCPDS 41-1487) passa a ser observado, caracterizando a formação de uma estrutura lamelar, estrutura em folhas, e indicativo da oxidação do grafite em óxido de grafeno (GO), devido à introdução de grupos funcionais contendo oxigênio (8-9).

A partir dos difratogramas e de acordo com a Lei de Bragg consegue-se determinar o espaçamento interplanar (espaçamento-d), que é a distância entre os planos do cristal difratado. Após o cálculo dos espaçamentos interplanares (espaçamento-d), o óxido de grafeno apresenta um

espaçamento interplanar ($d \sim 0,8110 \text{ nm}$) maior que o do grafite ($d \sim 0,3380 \text{ nm}$), também indicativo do processo de oxidação associado à formação de grupos funcionais contendo oxigênio (ácido carboxílico, grupos fenólicos e hidroxila) e à presença de moléculas de água entre as camadas do plano basal do grafeno durante o processo de oxidação (10). Após o tratamento do GO a 500°C , utilizando-se N_2 , observa-se o desaparecimento do pico em $10,9^\circ$ e o aparecimento de um pico em $2\theta = 25,2^\circ$, correspondente ao espaçamento de 0,3531 nm, característico da redução do GO e formação do óxido de grafeno reduzido (rGO).

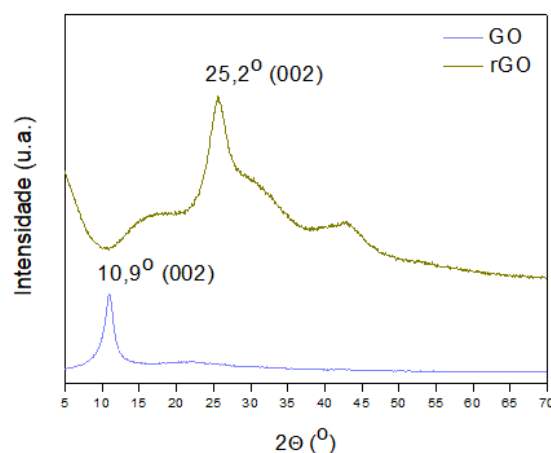


Figura 2. Resultados de difração de raios-X do óxido de grafeno (GO) e do óxido de grafeno reduzido (rGO).

A partir da Figura 3, observa-se que as fases formadas em todos os catalisadores de magnetita com carvão ativado (comercial e da palha de coco) e/ou com óxido de grafeno reduzido (rGO) são cristalinas, apresentando picos bem definidos. Picos de difração em $30,0^\circ$ (220), $35,3^\circ$ (311), $42,9^\circ$ (400), $53,5^\circ$ (422), $56,9^\circ$ (511) e $62,4^\circ$ (440) foram observados nos catalisadores e são atribuídos à magnetita, Fe_3O_4 (JCPDS 76-1849). Outras reflexões em $24,1^\circ$ (012), $33,3^\circ$ (104), $41,1^\circ$ (113), $49,6^\circ$ (024), $54,1^\circ$ (116) e $64,1^\circ$ (300) também foram observadas, sendo atribuídas à hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (11). Esses resultados confirmam que o óxido de ferro foi depositado com sucesso. Nos catalisadores $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CA-rGO}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CApp-rGO}$, também foi verificado a presença de um halo amorfo em $25,2^\circ$, característico da presença de rGO nas amostras.

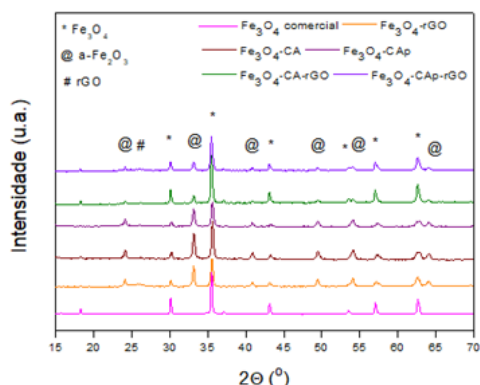


Figura 3. Resultados de difração de raios-X dos catalisadores.

A Tabela 1 apresenta os valores de tamanho médio de cristalito de Fe_3O_4 e de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em parênteses. O tamanho médio de cristalito foi calculado através da equação de Scherrer, utilizando-se o programa DIFFRAC.EVA a partir da largura a meia altura dos picos de maior intensidade (FWHM) em $2\theta = 35,3^\circ$ plano (311) e $33,3^\circ$ plano (104) para a magnetita e hematita, respectivamente. Os valores para Fe_3O_4 são semelhantes em torno de 30-31 nm, enquanto que para o $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CA-rGO}$, o valor foi de 37 nm. Para o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, os maiores tamanhos de cristalito foram observados para os catalisadores $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CA-rGO}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CAP-rGO}$. Os menores valores de tamanho de cristalito foram observados para os catalisadores contendo apenas CA, tanto para Fe_3O_4 quanto para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Todos os perfis da análise termogravimétrica (TG) apresentaram perdas de massa em função do aumento da temperatura, conforme a Figura 4. A primeira perda de massa foi observada até aproximadamente os 100°C e ocorre em função da evaporação de umidade e voláteis (12). A presença do segundo evento térmico também foi observada e é referente à perda de massa relativa ao percentual dos componentes à base de carbono. Os catalisadores $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CA-rGO}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CAP-rGO}$ apresentaram ganho de massa em torno de 300°C atribuída à oxidação de Fe_3O_4 a Fe_2O_3 (13). O maior ganho de massa foi observado para o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CA-rGO}$. Esse resultado pode estar associado ao maior tamanho médio de cristalito do Fe_3O_4 (Tabela 1), sendo mais suscetível à oxidação.

De acordo com os resultados presentes na Tabela 1, verifica-se que o teor mássico de óxido de ferro presente nos catalisadores segue o teor nominal aproximado de 90% de óxido de ferro e 10% de CA, CAP ou rGO nos catalisadores $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CA}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CAP}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$. Enquanto nos catalisadores $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CA-rGO}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CAP-rGO}$, esses teores são de 90% de óxido de ferro, 5% de CA ou CAP e 5% de rGO. Vale ressaltar que se trata de uma estimativa indireta, com base na massa remanescente atribuída à fração inorgânica.

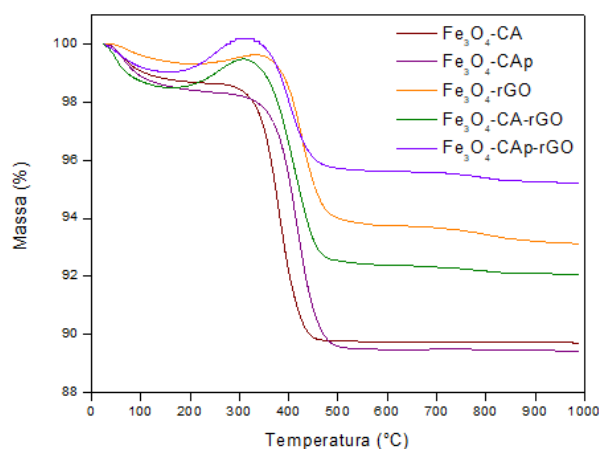


Figura 4. Perfis de TG dos catalisadores.

As energias de *bandgap* dos catalisadores são apresentadas na Tabela 1. Os maiores valores de E_{BG} foram observados para os catalisadores contendo apenas carvão ativado ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CA}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CAP}$). Assim, foi observada a redução das energias de *bandgap* em todas as amostras contendo óxido de grafeno reduzido, mesmo naquelas que também contém CA, sugerindo um sinergismo entre o CA e o rGO.

Tabela 1. Teores de óxido de ferro, tamanho médio de cristalito e energias de *bandgap* dos catalisadores.

Catalisador	$D_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ (nm)	Óxido de ferro (%)	E_{BG} (eV)
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$	30,6 (37,4)	93,12	1,73
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CA}$	30,7 (30,8)	89,71	1,96
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CAP}$	30,4 (30,0)	89,40	1,96
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CA-rGO}$	37,0 (38,3)	92,04	1,74
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CAP-rGO}$	30,9 (36,2)	95,19	1,63

A Tabela 2 apresenta os resultados de Análise Textural. O catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CA}$ apresentou área de $68\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ versus $110\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ do $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CAP}$, valores superiores a magnetita comercial ($15\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), atribuídos à presença dos carvões nesses catalisadores. Esses maiores valores de área dos catalisadores com carvão ativado resultaram partículas de Fe_3O_4 e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com menores tamanho médio de cristalito, sugerindo maior capacidade de espalhamento e dispersão dos óxidos de ferro.

O corante índigo carmim é um corante aniônico por apresentar dois grupos sulfônicos (SO_3^-) que se dissociam em meio aquoso os quais conferem um caráter negativo a esta molécula. Portanto, quanto mais positivas ou menos negativas forem as cargas na superfície do fotocatalisador,

menor será a repulsão eletrostática entre a carga negativa da superfície e a molécula do corante em questão (10). A Tabela 2 apresenta os resultados de Potencial Zeta que sugerem uma ordem crescente de afinidade entre catalisador e o corante: $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CA} < \text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CAp-rGO} < \text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CAp} < \text{Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO} < \text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CA-rGO}$.

Tabela 2. Análise Textural e Potencial Zeta dos catalisadores.

Catalisador	$S^{(1)}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$V_p^{(2)}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$D_p^{(3)}$ (Å)	PZ (mV)
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$	30	0,06	87	-60,36
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CA}$	68	0,14	100	-67,82
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CAp}$	110	0,17	68	-62,22
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CA-rGO}$	56	0,13	129	-58,48
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CAp-rGO}$	50	0,13	120	-62,46

(1) Área específica (BET); (2) Volume específico de poros; (3) Diâmetro médio de poros (BJH).

Testes Fotocatalíticos

A Figura 5 apresenta os resultados dos testes de adsorção do corante índigo carmim. O catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CAp}$ apresentou maior eficiência na descoloração, alcançando os 13%. Esse resultado para a adsorção está de acordo com o valor de área específica desse catalisador, que apresentou o maior valor, $110 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$. Os demais catalisadores apresentaram valores de descoloração próximos, em torno de 10%. Estabeleceu-se então como tempo mínimo de equilíbrio de adsorção para os catalisadores estudados o valor de 1 h.

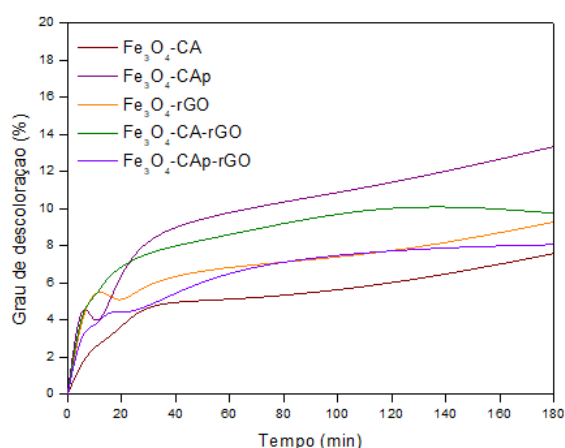


Figura 5. Testes de adsorção do corante índigo carmim.

A Figura 6 mostra os resultados dos testes de fotocatalise com a incidência luminosa. Observa-se que a presença da radiação visível ocasionou um aumento significativo no grau de descoloração quando se compara com os resultados de adsorção. Todos os catalisadores alcançaram eficiência de descoloração máxima, tendo sido alcançado os 100% de

descoloração do corante. Os catalisadores $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CA}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CAp}$ alcançaram graus elevados de descoloração em menor tempo. No entanto, a partir do início da reação (0 min), a maior inclinação foi do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CA}$ e, a menor, do $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$. Esse comportamento se reflete nos valores de Kapp reportados na Tabela 3. Foi estabelecido que a cinética é de primeira ordem tendo sido o Kapp calculado a partir da equação: $\ln(C_0/C_t) = k_{app} \cdot t$

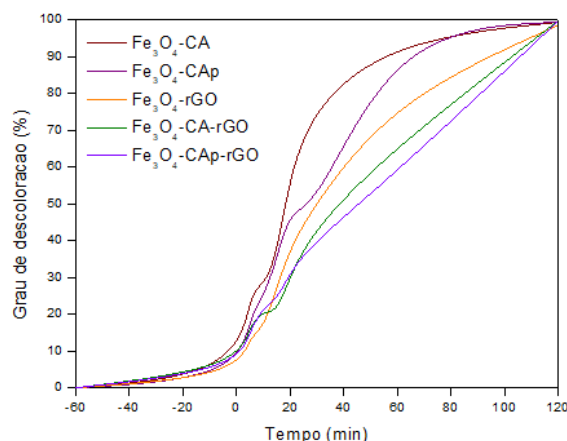


Figura 6. Testes de fotocatalise do corante índigo carmim.

Como também observado na Tabela 3, o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CAp}$ foi aquele que apresentou maior redução do carbono orgânico total, 14,3%. O catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$ não apresentou redução do carbono orgânico total enquanto os demais catalisadores apresentaram percentuais de redução em torno de 5%. Logo, a partir do valor de 14,3%, verifica-se que a fotocatalise empregando o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CAp}$ conseguiu mineralizar parcialmente, e não somente descolorir, o índigo carmim.

Tabela 3. Percentual de redução do Carbono Orgânico Total (TOC) nos testes fotocatalíticos e os valores das constantes aparentes Kapp.

Catalisador	Kapp (10^{-2} min^{-1})	Redução do TOC (%)
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$	3,5	0%
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CA}$	4,3	5,6%
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CAp}$	4,6	14,3%
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CA-rGO}$	4,5	5,2%
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CAp-rGO}$	4,5	5,8%

Para dar sequência nos testes Fenton (sem incidência luminosa) e de reuso, foi considerado o melhor catalisador aquele que alcançou descoloração máxima e que apresentou maior redução do carbono orgânico total (14,3%), o $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CAp}$.

CAp. Verifica-se pelo teste Fenton, Figura 7, que o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CAp}$ apresentou redução na sua eficiência de descoloração do corante, com 39% de descoloração. Quando da análise de TOC, não foi observada redução no percentual do carbono orgânico total.

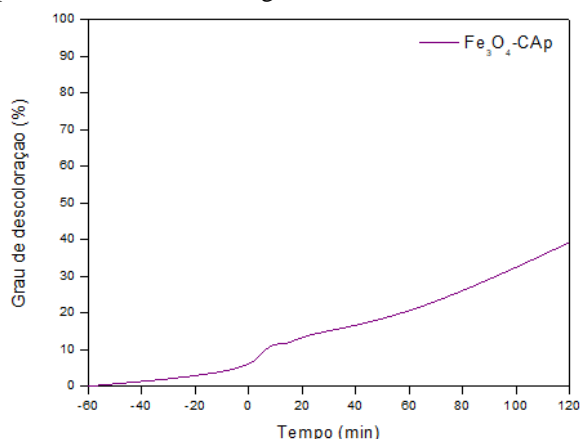


Figura 7. Teste Fenton com o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CAp}$.

Foi realizado um teste de reuso do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CAp}$. Após a primeira reação, foi recuperado, lavado com água destilada e seco em estufa a 100°C . Verifica-se pela Figura 8, que o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CAp}$ continuou apresentando eficiência na descoloração do corante, com 99% de descoloração. No entanto, quando da análise de TOC, não foi observada redução no percentual do carbono orgânico total. É possível que fragmentos da molécula de índigo carmim do primeiro teste não tenham sido eliminados completamente apenas com a secagem, anulando o potencial de mineralização do catalisador.

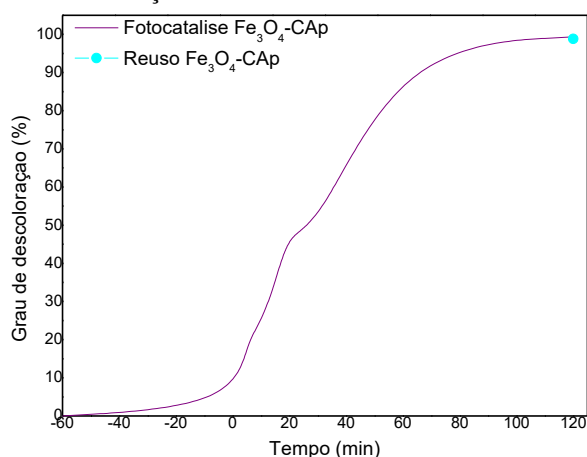


Figura 8. Teste de reuso com o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CAp}$.

Conclusões

Foram sintetizados fotocatalisadores de ferro com óxido de grafeno reduzido (rGO) e carvão ativado (CA) com predomínio de magnetita (Fe_3O_4) e presença de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Os testes fotocatalíticos foram realizados no reator de fotocatalise SynLED, na presença de luz visível, utilizando o corante índigo carmim e solução de peróxido de

hidrogênio. Todos os catalisadores sintetizados apresentaram descoloração total após 2 h, utilizando-se 4 mg de catalisador. O catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CAp}$ foi considerado o melhor catalisador por ter alcançado maior atividade na descoloração e maior mineralização do corante índigo carmim. O catalisador manteve descoloração completa no reuso, embora com perda da atividade mineralizante.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Nacional de Grafite, Biomar Ind. e Com. Ltda. e AlphaCarbo Industrial Ltda. pela cessão dos materiais. Os autores também agradecem à FAPERJ (210.005/2020), FINEP (Convênio 0.1.22.0282.00) e CNPq (408369/2022-1, 305773/2021-6) pelo apoio financeiro e a CAPES pela bolsa concedida para realização desta pesquisa.

Referências

1. A.M. Cavalcanti; G. F. Dos Santos, *Exacta*, **2021**.
2. L.V. Machado; T.C.F. Paiva, Trabalho de Conclusão de Curso, Instituto Federal do Espírito Santo, 2021.
3. C.R. Pereira; L.L.N. Guarieiro, in Anais do IV International Symposium on Innovation and Technology (SIINTEC) e VIII Research and Innovation Workshop (PTI), Salvador, 2018.
4. B.A. Araújo; J.E.S de Souza; K.K.F. Sarmiento; L.D. Rebouças; K.M. de Medeiros; C.A.P de Lima, *Research, Society and Development*, **2021**, v. 10, n. 4, p. e27210414253-e27210414253.
5. L.M. Agüena, Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal de São Paulo, 2021.
6. J.S. De Oliveira; F.C. Drumm, M.A. Mazutti, E.L. Foletto, S.L. Jahn, *Cerâmica*, **2016**, v. 62, p. 281-287.
7. C.P.P. Soares; R. de L. Baptista; D.V. Cesar, *Materials Research*, **2018**, v. 21.
8. B. Qiu; Q. Li; B. Shen; M. Xing; J. Zhang, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2016**, v. 183, p. 216-223.
9. A.H.A. Gonçalves; P.H.C. Siciliano; O.C. Alves; D.V. Cesar; C.A. Henriques; A.B. Gaspar, *Topics in Catalysis*, **2020**, v. 63, p. 1017-1029.
10. A.P. Benevides; A.R. Campos; L.C. Vieira; C. dos R. Perez; D.V. Cesar, *Materials Research*, **2020**, v. 23.
11. T.F. Emiru; D.W. Ayele, *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, **2017**, v. 4, n. 1, p. 74-79.
12. F.J. de L. Silveira; V.C. dos Santos; J.C.S. Soares; O.C. Alves; M.I.V. Cuadros; E.M.B. Saitovitch; A.B. Gaspar, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2020**, v. 8, n. 5, p. 104253.
13. D. Tian; Z. Xu; D. Zhang; W. Chen; J. Cai; H. Deng; Z. Sun; Y. Zhou, *Journal of Solid State Chemistry*, **2019**, v. 269, p. 580-587.
14. A.H.A. Gonçalves; P.H.C. Siciliano; C.R. Moreira; O.C. Alves; A. Cayturo; E.M.B. Saitovitch; F.J. Litterst; D.V. Cesar; C.A. Henriques; A.B. Gaspar, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2024**, 35(9), e-20240045, 1-16.