

## Foto-oxidação do guaiacol usando catalisadores $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}$ ou $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$

Lídia Oazem de Oliveira da Costa<sup>1</sup>, Camila Lois Oreiro Ferreira<sup>1,2</sup>, Vinícius Chindelar dos Santos<sup>1</sup>, Italo Oliveira Monteiro<sup>1,2</sup>, Gabriel Magalhães de Alcântara<sup>1,2</sup>, Erika Batista Silveira<sup>1</sup>, André Von-Held Soares<sup>3</sup>, Cristiane Assumpção Henriques<sup>2</sup>, Deborah Vargas Cesar<sup>2</sup>, Alexandre Barros Gaspar<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela, 82, Sala 518, Saúde, Rio de Janeiro, RJ – Brasil

<sup>2</sup>Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua S. Francisco Xavier, 524, Rio de Janeiro, Brasil

<sup>3</sup>Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Universidade Federal Fluminense, Rua Passo da Pátria 156, São Domingos, Niterói, RJ – Brasil

### Resumo/Abstract

**RESUMO** – O aproveitamento integral da biomassa para a produção de intermediários químicos renováveis depende da busca de novas rotas de transformação da fração lignina, a mais resistente, onde o desenvolvimento de catalisadores e condições de processo são fundamentais. Processos térmicos envolvendo a transformação de guaiacol, molécula representativa da lignina, têm sido encontrados na literatura. Uma abordagem menos severa do ponto de vista ambiental é o processo de oxidação envolvendo fotocatálise, a foto-oxidação. Neste trabalho, catalisadores  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com ou sem óxido de grafeno reduzido (rGO) foram empregados na foto-oxidação do guaiacol. Os resultados mostraram que a adição de rGO melhora a performance do  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  e, principalmente do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pelo aumento da área específica e diminuição da energia de bandgap. A adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  também favorece a conversão do guaiacol, mas também leva à mineralização, formando  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  além dos produtos orgânicos.

**Palavras-chave:** óxido de grafeno reduzido,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}$ , photocatálise, guaiacol.

**ABSTRACT** - The full use of biomass for producing renewable chemical intermediates depends on searching for new routes for transforming the lignin fraction, which is the most resistant, where the development of catalysts and process conditions is fundamental. Thermal processes involving the transformation of guaiacol, a representative molecule of lignin, have been found in the literature. A less severe approach from an environmental point of view is the oxidation process involving photocatalysis, the photooxidation. In this work,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  catalysts with or without reduced graphene oxide (rGO) were used in the photooxidation of guaiacol. The results showed that adding rGO improves the performance of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  and, mainly, of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , by increasing the specific area and decreasing the bandgap energy. The addition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  also favors the conversion of guaiacol, but also leads to mineralization, forming  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  in addition to organic products.

**Keywords:** reduced graphene oxide,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}$ , photocatalysis, guaiacol.

### Introdução

Apenas uma fração da biomassa obtida de diferentes fontes como resíduos agrícolas e florestais é utilizada em processos de transformação para geração de produtos de maior valor agregado. A utilização da biomassa lignocelulósica não-alimentícia apresenta potencial para a produção de químicos e combustíveis. Seus principais constituintes moleculares, a hemicelulose, a celulose e a lignina, tem sido alvo de pesquisa e desenvolvimento de novos processos. A transformação destas moléculas por processos fotocatalíticos é uma das aplicações mais promissoras para estes materiais, uma vez que essas reações geralmente envolvem temperaturas e pressões brandas (1).

A lignina é um polímero amorfo e de estrutura complexa. A valoração da lignina é etapa crucial e seu aproveitamento como matéria-prima possui destaque sob o olhar econômico. Dentre estas possibilidades, os derivados de fenol são

produtos em destaque, principalmente, por poderem ser empregados como intermediários químicos. Derivados de fenol, como guaiacol (o-metoxifenol) e siringol (2,6-dimetoxifenol), são produtos químicos úteis. A produção de fenol a partir da lignina, em vez da oxidação do cumeno, é muito interessante do ponto de vista econômico. Vários grupos de pesquisa têm estudado a possibilidade de obter fenóis por desmetoxilação de guaiacóis, especialmente os catalisadores mais amplamente aplicados à base de Mo, geralmente mais ativos e seletivos (2).

Com relação à lignina e derivados, a conversão da lignina em produtos químicos por despolimerização catalisada por ácido/base, oxidativa, supercrítica ou termoquímica, hidrodesoxigenação e solvólise tem recebido atenção (3). Esses processos possuem pontos negativos como alto consumo de energia e catálise homogênea, por exemplo. A hidrogenólise também é citada, mas o uso do  $\text{H}_2$  a torna

menos competitiva economicamente. A fotocatálise tem atraído considerável atenção. Suas condições brandas de operação permitem preservar grupos funcionais valiosos, mas frágeis (por exemplo, fenóis e  $\gamma$ -álcoois). Wang e col. (4) obtiveram guaiacol como produto principal da foto-oxidação com radiação UV de compostos representativos da lignina (fenólicos e não fenólicos  $\beta$ -O-4) empregando catalisadores  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGO}@\text{TiO}_2$ .

De fato, o guaiacol (2-metoxifenol) é considerado uma molécula representativa da lignina, contendo simultaneamente hidroxila e metóxi, grupos funcionais, que são os principais elementos funcionais da lignina. Sua conversão fotocatalítica resulta em fenol, pirogalol e p-benzoquinona, importantes intermediários para diversos processos químicos, obtidos atualmente através de matérias primas não renováveis (5).

Espinoza-Villalobos e col. (6) estudaram um catalisador 0,7%  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  na foto-oxidação do guaiacol empregando  $\beta$ -ciclodextrina para aumentar o desempenho catalítico. Empregando uma lâmpada de Xe 35 W (380–1300 nm), 1.0 g/L do catalisador e 0.4 mM de solução aquosa de guaiacol em meio ácido ( $\text{pH} = 3.0$ ), p-benzoquinona foi o principal produto com seletividade de ~68% em ~10% conversão.

Rojas e col. (7) empregaram  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , obtido da decomposição da ureia, na foto-oxidação do guaiacol usando uma lâmpada Xe 150 W (330–840 nm), 25 mg de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  e 25 mL de solução aquosa de guaiacol (50 mg/L). Pirogalol foi o principal produto encontrado, embora a influência do agente oxidante tenha sido verificada, tendo sido encontrada atividade duas vezes maior com  $\text{H}_2\text{O}_2$  do que com  $\text{O}_2$ .

Na literatura aberta, não foram encontrados exemplos de catalisadores contendo grafeno na foto-oxidação do guaiacol. Assim, neste artigo, pretende-se sintetizar e estudar compósitos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (óxido) e  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (não óxido) com óxido de grafeno reduzido (rGO) nas transformações químicas do guaiacol empregando fotocatálise.

## Experimental

### Preparação dos catalisadores

O óxido de grafeno (GO) foi sintetizado utilizando grafite comercial (Grafine 996100 da Nacional de Grafite, Brasil) pelo método de Hummers modificado descrito em Soares et al. (8). Para preparar o rGO, uma quantidade desejável de GO foi tratada a 500 °C (taxa de aquecimento de 1,5 °C min<sup>-1</sup>) por 2 h, sob nitrogênio puro (50 mL min<sup>-1</sup>).

O catalisador  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$  foi sintetizado por um método adaptado de Stöber relatado por Qiu et al. (9), que consiste na precipitação de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  com  $\text{NH}_4\text{OH}$  com GO disperso em uma solução de etanol/acetonitrila (3:1). Este método foi adaptado em nosso grupo, conforme descrito por Gonçalves et al. (10), para obter um nanocompósito com a razão de massa desejada entre  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$  (9:1). O sólido

resultante foi então tratado termicamente a 500 °C, a uma taxa de 1,5 °C.min<sup>-1</sup>, por 2 h, com uma corrente de 50 mL.min<sup>-1</sup> de  $\text{N}_2$  puro. A magnetita utilizada neste trabalho foi o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  comercial da Sigma-Aldrich.

O nitreto de carbono graffítico ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) foi sintetizado pela calcinação de ureia (P.A.) em um forno mufla a 480 °C por 4 h em um cadinho de porcelana. Essa temperatura foi 70 °C menor do que a usada na literatura (11) para aumentar o rendimento da síntese. Uma mistura do  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  e GO (7:1) preparados foi macerada em cápsula de ágata. O pó obtido foi sonicado com água por 1 h. O sólido foi separado por filtração a vácuo e então seco a 60 °C. O nanocompósito  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}$  foi obtido por tratamento térmico do sólido, que foi aquecido a 500 °C a uma taxa de 1,5 °C min<sup>-1</sup> e tratado por 2 h com um fluxo de nitrogênio puro de 50 mL min<sup>-1</sup>.

### Caracterização dos catalisadores

A cristalinidade dos materiais foi observada por Difração de Raios X (DRX) usando um difratômetro Bruker modelo D8 Advance, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  de 1,5406 Å, filtro de níquel, tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. Os parâmetros de aquisição foram  $2\theta$  (de 5° a 70°), com um passo de 0,05° e 2°min<sup>-1</sup> por passo. A estabilidade térmica dos materiais foi investigada empregando Análise Termogravimétrica (TGA) em um equipamento SDT Q600 (TA Instruments) da temperatura ambiente até 800 °C com uma taxa de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup> e 100 mL min<sup>-1</sup> de ar sintético. A isoterma de adsorção do azul de metileno (MB) (12, 13) foi usada para estimar o valor da área específica do óxido de grafeno sintetizado e do óxido de grafeno reduzido. As análises texturais dos compósitos e catalisadores mássicos foram medidas por adsorção de  $\text{N}_2$  a -196 °C em um analisador Micromeritics ASAP 2420. As amostras eram previamente secas a 100 °C por 24 h e desgasificadas a 350 °C/1 h (amostras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ou 200 °C/4 h (amostras de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ). A Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS) foi realizada para estimar a energia de bandgap dos catalisadores. Os materiais foram misturados com  $\text{BaSO}_4$  (1:25) e analisados em um espectrômetro Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR de 200 nm a 800 nm. A composição semi-quantitativa das amostras foi obtida com um espectrômetro de energia dispersiva de sistema analítico EDAX (Oxford Instruments — modelo X-MAX) com os dados coletados processados através do programa EDAX Genesis. A análise do carbono orgânico total (COT) foi realizada em um equipamento Shimadzu modelo TOC-L CPN, utilizando uma curva de calibração com biftalato de potássio entre 0–10 mg L<sup>-1</sup>.

### Foto-oxidação do guaiacol

Os testes fotocatalíticos foram realizados num reator SynLED Parallel Photoreactor (Sigma-Aldrich), na presença de luz visível (465–470 nm), utilizando 5 mL de solução aquosa de guaiacol (50 mg L<sup>-1</sup>) e 5 mg de catalisador em cada vial. A influência do peróxido de hidrogênio como agente oxidante também foi testada adicionando 0,002 mL

de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em alguns experimentos. A agitação magnética foi iniciada e todo o sistema permaneceu sendo agitado no escuro ao longo de 120 min de modo a garantir o equilíbrio de adsorção entre o guaiacol e o photocatalisador, conforme testes de adsorção realizados nas mesmas condições sem luz. Em seguida, a iluminação foi acesa e os testes photocatalíticos tiveram duração de 120 min. O photocatalisador foi separado por filtração com filtro Millipore MILLEX GV PVDF de 0,22 μm. Para avaliação da atividade photocatalítica, foi empregado um cromatógrafo a gás Agilent 8890 com coluna HP Innowax (30 m, 530 μm) e detetor FID. A conversão do guaiacol foi determinada a partir da equação: Conversão do guaiacol (%) = ((C<sub>0</sub> - C<sub>A</sub>)/C<sub>0</sub>) x 100 onde C<sub>0</sub> e C<sub>A</sub> são as concentrações inicial e final de guaiacol.

## Resultados e Discussão

A Tabela 1 relata os resultados das análises texturais com fissoção de N<sub>2</sub> a -196 °C, usando o método BET para a estimativa da área específica e o método BJH para a estimativa do diâmetro médio dos poros. O Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> comercial apresentou uma área superficial de apenas 15 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, enquanto o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sintetizado apresentou 41 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Em ambos os sistemas, a preparação de compósitos com óxido de grafeno reduzido aumentou a área superficial, o volume dos poros e o diâmetro dos poros. No entanto, esse efeito foi mais proeminente para o sistema Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, com um aumento de 4 vezes na área específica (de 15 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para 60 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>).

Tabela 1 – Análise textural, energias de bandgap e diâmetros de cristalito (DRX) das amostras.

| Amostra                              | A <sup>1</sup> | VP <sup>2</sup> | DP <sup>3</sup> | EBG <sup>4</sup> | D <sup>5</sup> |
|--------------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|------------------|----------------|
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>       | 15             | 0,04            | 9               | 1,58             | 43,0           |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /rGO  | 60             | 0,27            | 17              | 1,56             | 26,9           |
| g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>      | 41             | 0,10            | 9               | 2,88             | 3,1            |
| g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /rGO | 46             | 0,19            | 13              | 2,80             | 2,1            |

<sup>1</sup>Área específica (m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>), <sup>2</sup>Volume de poros (cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>),

<sup>3</sup>Diâmetro de poros (Å), <sup>4</sup>Energia de bandgap (eV),

<sup>5</sup>Diâmetro de cristalito DRX (Å).

Alguns autores relataram um aumento de até 5 vezes de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/rGO para g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, mas com um tratamento térmico em maior temperatura (550 °C) (14). Jaiswal e col. (14) observaram um aumento de 5 vezes na área do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/rGO em comparação com g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro sintetizado por melamina com adição de apenas 5% de rGO. Zeng et al. (15) observaram a influência do tratamento térmico de 500 °C a 650 °C na síntese de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> usando ureia e melamina como precursores. A área superficial aumenta com a temperatura em ambos os casos, começando de 42 e 13 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> a 500 °C, respectivamente. Os 41 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> obtidos em nosso estudo para o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tratado a 480 °C concordam com este trabalho. As amostras apresentaram isotermas do tipo IV, características

de materiais mesoporosos com histerese do tipo 3, representando partículas em forma de placa com poros em fenda. GO e rGO apresentaram áreas superficiais de 1635 e 489 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, respectivamente. Essas análises foram realizadas utilizando as isotermas de adsorção do azul de metíleno (MB) (16).

A Figura 1(a) mostra as energias de bandgap para as amostras, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO, medidas usando os gráficos TAUC, resultando em 1,58 eV e 1,56 eV, respectivamente, conforme mostrado na Tab. 1. A energia de bandgap do óxido de grafeno reduzido também foi medida, resultando em 1,55 eV.

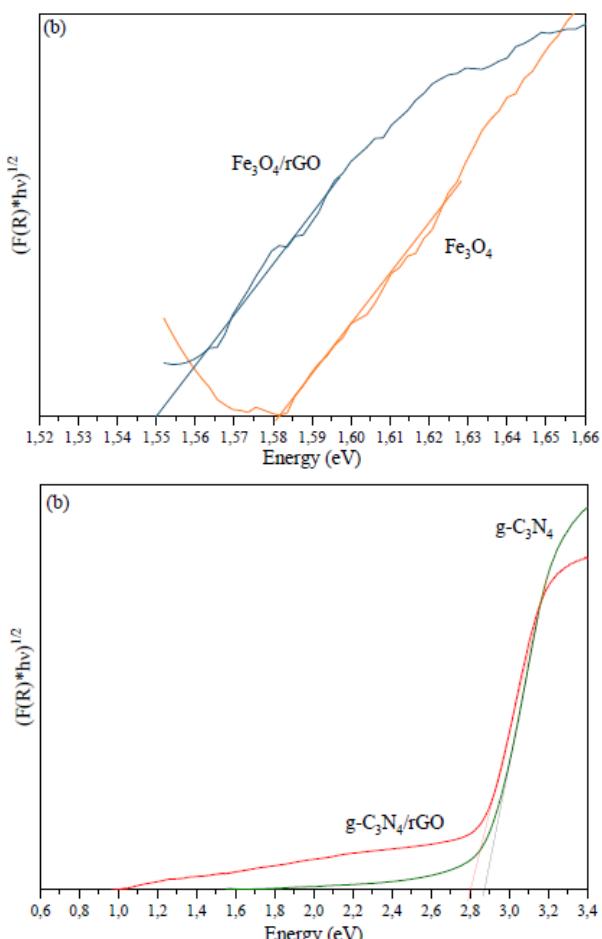


Figura 1 – Gráficos TAUC para (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO e (b) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/rGO.

As energias de bandgap para ambas as amostras g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/rGO foram medidas usando os gráficos TAUC mostrados na Figura 1(b), resultando em 2,88 eV e 2,80 eV, respectivamente, conforme mostrado na Tab. 1. Assim, a adição de grafeno a g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para obter o respectivo composto g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/rGO ou Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO desloca as energias de bandgap para valores mais baixos, mesmo com uma contribuição de apenas 10% em peso.

Análises de DRX de grafite, GO e rGO mostram picos em 26,5° (002), 10,4° (002) e 25,2° (002), respectivamente (17). A Figura 2(a) mostra os difratogramas das amostras de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO. Os picos principais em 29,9° (220), 35,5° (311), 43,2° (400), 57,0° (511) e 62,8° (440) foram observados para ambas as amostras e são atribuídos à magnetita (JCPDS 88-0315). Picos relacionados à hematita, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 87-1166) não foram observados.

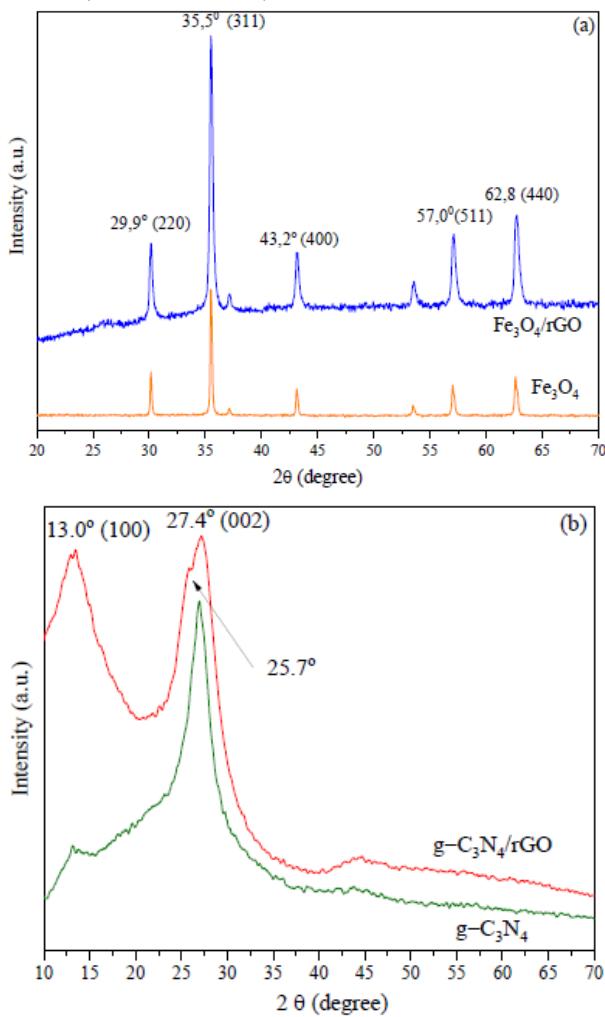


Figura 2 – Difratogramas de raio-X para (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO e (b) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/rGO.

O difratograma de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO também mostra um pequeno pico a 25° que pode representar a presença de rGO no compósito. A Figura 2(b) descreve os difratogramas das amostras de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/rGO. Ambos os fotocatalisadores apresentaram dois picos, um a 13° (100) relacionado à unidade estrutural intercamada (anéis tri-s-triazina) e outro a 27,4° (002) atribuído ao empilhamento interplanar ao longo do eixo c dos materiais semelhantes à grafite (JCPDS 87-1526). No entanto, o pico a 13,0° foi notavelmente mais intenso para a amostra de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/rGO, mostrando que a presença de rGO reduz o empilhamento das camadas grafíticas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Este efeito também foi

relatado por Li et al. (18), sendo atribuído ao comprimento de correlação estrutural introduzido por folhas de GO de tamanho maior. Finalmente, um ombro a 25,7° para o difratograma g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/rGO também indica a presença de rGO, como ocorreu com a amostra Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO.

Comparando as Figuras 2(a) e (b), ambos os sistemas Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mostram claramente diferentes cristalinidades. Os diâmetros dos cristalitos foram calculados usando a equação de Scherrer e são relatados na Tabela 1. Dois fatos vêm da Figura 2 e da Tabela 1: amostras baseadas em Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> apresentaram valores uma ordem de magnitude maiores que as de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, e a incorporação de rGO nos compósitos diminui o diâmetro do cristalito para ambos os sistemas. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> apresentou um diâmetro de 43,3 nm, enquanto Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO apresentou 26,9 nm ( $2\theta = 35,5^\circ$ ). Os tamanhos de cristalito para g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/rGO foram obtidos como 3,1 e 2,1 nm ( $2\theta = 27,7^\circ$ ). Esses valores concordam com a literatura para condições de síntese semelhantes (19). O diâmetro cristalino do rGO foi medido em 2,8 nm ( $2\theta = 25,7^\circ$ ).

EDX foi usado para identificar a composição elementar das amostras sintetizadas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/rGO. As imagens de mapeamento EDX mostraram a presença de átomos de C, O e Fe ou C, O e N, respectivamente. A análise semi-quantitativa dos elementos na amostra foi obtida através da média aritmética das análises conduzidas em mais de 5 regiões das amostras. Esses resultados endossam a formação dos compósitos Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/rGO. As razões de massa O/Fe e O/Fe/C em Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO são 26,4/72,0 e 21,4/52,9/25,7, confirmando a estequiometria de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em ambas as amostras. As razões O/C/N em g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/rGO são 4,0/39,6/56,5 e 5,1/42,9/51,7, confirmando também a estequiometria de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Além disso, o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/rGO foi calculado como 92,3% em peso e o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO como 73,1%.

Análises termogravimétricas foram realizadas sob fluxo de ar, da temperatura ambiente até 800 °C, para observar a decomposição térmica das amostras, mas principalmente para estimar o teor de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> no compósito Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO, por meio da eliminação completa dos compostos carbonosos, como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, na atmosfera oxidante. A Figura 3a mostra os termogramas das amostras de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. O Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> comercial é muito estável até 800 °C. O ganho de massa próximo a 300 °C, mostrado no detalhe da Figura 3a, pode ser atribuído à oxidação de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20). O termograma da amostra Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO apresenta três processos térmicos principais: uma leve perda de massa até 200 °C, atribuída à evaporação da umidade adsorvida ou das moléculas de gás, o ganho de massa na faixa de 200-300 °C atribuído à oxidação de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (inserção) e a perda de massa acentuada na faixa de 450-550 °C devido à decomposição de rGO (20). As perdas de massa foram de 1,09% e 0,99% até 200 °C para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO, respectivamente, e de 0,50% e 11,34% de 200 a 800 °C. Considerando esses dados, o teor de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> no compósito Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO foi calculado como 88,2% em peso de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Este valor não

está muito longe dos 73,1% em peso obtidos pela análise de mapeamento EDX semiquantitativo, considerando as diferenças na natureza de ambas as técnicas.

A Figura 3(b) mostra os termogramas das amostras de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Neste caso, há apenas duas regiões de perda de massa observadas para ambas as amostras: uma até 150 °C, atribuída à volatilização de moléculas de água ligadas à superfície, e a segunda, de 400 a 600 °C, atribuída à combustão de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e rGO (21). Assim, as amostras de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sintetizadas são termicamente estáveis até 400 °C, mas são completamente consumidas até 600 °C. Ambos os perfis são bastante semelhantes ao de combustão de rGO (17).

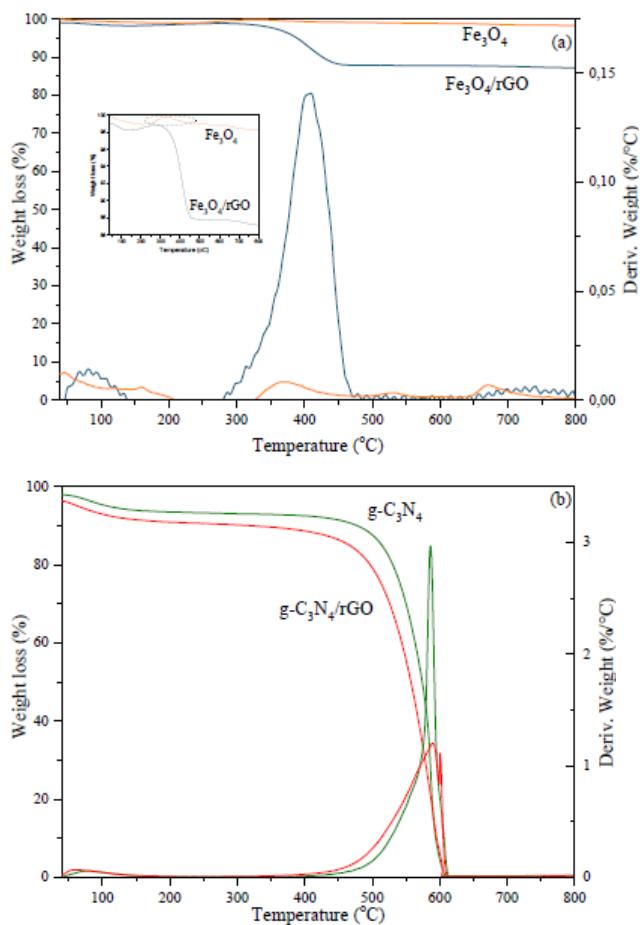


Figura 3 – Termogramas para (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$  e (b)  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  e  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}$ .

A Figura 4 apresenta os resultados da adsorção do guaiacol nas amostras  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ . Os testes foram realizados sem iluminação utilizando 5 mL de solução aquosa de guaiacol ( $50 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e 5 mg de catalisador em cada vial e os vials foram retirados e analisados a cada 30 min. Observa-se que o equilíbrio de adsorção é alcançado em 30 min e que a capacidade de adsorção é função da área das amostras, sendo maior para o  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ .

A Tabela 2 apresenta os resultados da foto-oxidação do guaiacol sem adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Dentre os catalisadores sem óxido de grafeno reduzido (rGO), o catalisador  $\text{g-C}_3\text{N}_4$

apresentou a maior conversão com 14,8%, aproximadamente 3 vezes maior que a do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Essa maior atividade pode estar associada à área específica das duas amostras. A adição de rGO causou impacto positivo em ambos sistemas com maior aumento da conversão para o  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$  do que para o  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}$ , embora este último tenha apresentado a maior conversão desse grupo. A adição de rGO em ambos casos reduziu a energia de bandgap (Fig. 1) e aumentou a área específica (Tab. 1), mas os resultados sugerem que a área possui um papel mais importante nesses valores. De fato, a amostra rGO apresentou conversão de 26,2%, tendo a maior área,  $489 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , e menor energia de bandgap, 1,55 eV do conjunto estudado. Os resultados de velocidade específica aparente de pseudo-primeira ordem (Kapp), também apresentados na Tabela 2 acompanham os dados de atividade. Em todos os casos, os coeficientes  $R^2$  foram maiores que 0,99. Em função dos baixos valores de conversão não foi possível calcular as seletividades de p-benzoquinona, catecol e fenol, como produtos principais reportados na literatura (5-7).

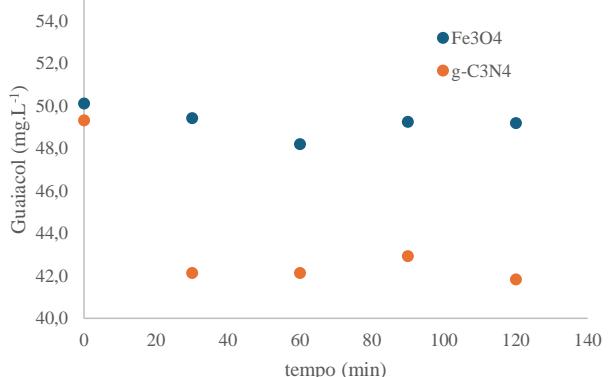


Figura 4 – Adsorção de guaiacol nas amostras  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ .

A Tabela 2 ainda apresenta os valores de perda de carbono orgânico total após 120 min que poderiam representar volatilização do guaiacol da solução aquosa ou sua foto-degradação a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Dentre os catalisadores contendo  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  não foram observadas variações relevantes, mas o rGO, que mostrou maior conversão, apresentou perda de 35% de carbono em solução que pode representar a mineralização do guaiacol.

O rGO apresentou redução de 26,2% na concentração de guaiacol. Distintamente das reações com os demais catalisadores, na reação com rGO o perfil de conversão versus tempo foi mais bem ajustado por uma equação polinomial de 2º grau do que uma reta, indicando que a queda na concentração de guaiacol pode ser fruto predominantemente de adsorção ou mineralização a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , em função de sua área ser uma ordem de grandeza maior do que a dos catalisadores e menor energia de bandgap. De fato, não foi verificada formação expressiva de nenhum produto na reação com rGO, mais um indicativo do predomínio da adsorção sobre a reação para esta amostra.

Tabela 2 – Dados da foto-oxidação do guaiacol (120 min).

| Amostra                              | X (%) | Kapp .10 <sup>-3</sup> (min <sup>-1</sup> ) | TOC (% redução) |
|--------------------------------------|-------|---|-----------------|
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>       | 4,5   | 0,83  | 0               |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /rGO  | 10,1  | 1,54  | 6,8             |
| g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>      | 14,8  | 4,00  | 0               |
| g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /rGO | 18,2  | 2,15  | 4,2             |
| rGO                                  | 26,2  | 3,60  | 35,0            |

A reação também foi realizada adicionando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> após o período de adsorção de 120 min para as amostras Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/rGO, resultando 69,8% e 27,9% de conversão do guaiacol, respectivamente. A maior atividade do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO neste caso está associada ao mecanismo foto-fenton de dissociação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em espécies oxidantes. No ensaio com g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/rGO o peróxido de hidrogênio depende apenas da radiação luminosa para se decompor. Mesmo assim, a conversão do guaiacol com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi ligeiramente maior do que sem (27,9% x 18,2%). Por outro lado, a perda de carbono orgânico (TOC) com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi semelhante para o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/rGO (4,5%), mas aumentou para o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO (21,3%), indicando que o emprego do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> favoreceu a mineralização do guaiacol. Neste caso, benzeno e fenol foram os principais produtos em meio líquido.

## Conclusões

Foi realizada a reação de foto-oxidação do guaiacol, molécula representativa da lignina empregando catalisadores Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/rGO. Nas condições empregadas, a maior conversão foi de 26,2% para o rGO, mas influenciada pela adsorção e mineralização. A adição de rGO ao Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e ao g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> aumentou a atividade em função do aumento a área específica e diminuição da energia de bandgap. Exetuando-se o rGO, o catalisador mais ativo foi o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/rGO. A adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ao sistema reacional aumentou a atividade do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO, mas também aumentou a mineralização do guaiacol a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Cinética e Catálise (LCC/UERJ) pelos resultados de DRX, ao Laboratório de Tecnologia de Materiais Poliméricos (LAMAP/DIPCM/INT) pelas análises de TGA, ao Centro de Caracterização em Nanotecnologia para Materiais e Catálise (CENANO/INT), Sistema Nacional de Laboratórios de Nanotecnologia (MCTI/SisNANO/INT Processo CENANO-CNPq nº 442604/2019-0), pelo EDX, e ao NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ pelas análises de DRS. Os autores também agradecem à FINEP (01.22.0282.00), CNPq (408369/2022-1) e FAPERJ (SEI 260003/001166/2020) pelo apoio financeiro.

## Referências

- H. Chen; K. Wan; F. Zheng; Z. Zhang; Y. Zhang; D. Long. *Ren. Sus. Energy Rev.*, **2021**, *147*, 111217.
- Z. Xiang; W. Han; J. Deng; W. Zhu; Y. Zhang; H. Wang, *ChemSusChem*, **2020**, *13*(17), 4199-4213.
- G. Assis; I.M.A. Silva; T.G. Santos; T.V. Santos; M.R. Meneghetti; S.M.P. Meneghetti, *Catal. Sci. Technol.*, **2021**, *11*, 2354.
- F. Wang; L. Zhang; Z. Wu; W. Peng; P. Zhan; L. Shao; H. Wang; Y. Qing; H. Lin; Q. Wei; N. Liu; Z. Tong, *Fuel*, **2024**, *361*, 130625.
- A.M. Peiró; J.A. Ayllón; J. Peral, X. Doménech, *Appl. Catal. B: Environm.*, **2001**, *30*, 359–373.
- N. Espinoza-Villalobos; S. Rojas; R.A. Salazar; D. Contreras; N. Escalona; E. Vergara; M.A. Laguna-Bercero; F. Mendizabal; L. Barrientos, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9*, 11427–11438.
- S.D. Rojas; N. Espinoza-Villalobos; R. Salazar; N. Escalona; D. Contreras; V. Melin; M.A. Laguna-Bercero; M. Sánchez-Arenillas; E. Vergara; L. Caceres-Jensen; J. Rodriguez-Becerra; L. Barrientos, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2021**, *421*, 113513.
- C.P.P. Soares; R.L. Baptista; D.V. Cesar, *Mater. Res.*, **2020**, *21*(1), e20170726.
- B. Qiu; Q. Li; B. Shen; M. Xing, *Appl. Catal. B: Environm.*, **2016**, *183*, 216-223.
- 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*(9), e-20240045.
- R. Zhang; M. Ma; Q. Zhang; F. Dong; Y. Zhou, *Appl. Catal. B: Environm.*, **2018**, *235*, 17-25.
- A. Arabpour; S. Dan; H. Hashemipour, *Arabian J. Chem.*, **2021**, *14*, 103003.
- G.G. Stavropoulos; A.A. Zabaniotou, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**, *82*, 79-85.
- A. Jaiswal; S. Pal; A. Kumar; R. Prakash, *Electrochim. Acta*, **2020**, *338*, 135851.
- Y. Zheng; Z. Zhang; C. Lia, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2017**, *332*, 32–44.
- M. Jeyavenkatesh; J. Arunodaya; T. Sahoo, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **2022**, *1219*, 012043.
- A.H.A. Gonçalves; P.H.C. Siciliano; O.C. Alves; D.V. Cesar; C.A. Henriques; A.B. Gaspar, *Top. Catal.*, **2020**, *63*, 1017-1029.
- Y. Li; H. Zhang; P. Liu; D. Wang; Y. Li; H. Zhao, *Small*, **2013**, *9*(19), 3336-3344.
- A. Mishra; T. Mohanty, *Mater. Today Proc.*, **2016**, *3*, 1576-1581.
- L. Qin; S. Liang; X. Tan; G. Yan, *Electrochim. Acta*, **2017**, *85*, 397-402.
- X. Jiang; L. Li; Y. Cui; F. Cui, *Ceram. Int.*, **2017**, *43*(16), 14361–14368.