

Síntese de nanocatalisador magnetita suportado em óxido de grafeno ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{OG}$) para fotodegradação de fenol

Éven F. dos Santos¹, Maryne P. da Silva¹, Maurício A. da Motta Sobrinho¹, Marcos G. Ghislandi², Jorge V. F. L. Cavalcanti¹, Tiago J. M. Fraga¹

¹ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Rua Prof. Arthur de Sá, s/n, Cidade Universitária, CEP: 50.740-521 - Recife/PE, Brasil

² Campus das Engenharias (UACSA), Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), Av. Cento e sessenta e Três, 300, Cabo de Santo Agostinho/PE, Brasil

Resumo/Abstract

RESUMO – Neste trabalho, foi proposta a síntese de um nanocompósito magnético à base de magnetita e óxido de grafeno ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{OG}$). O óxido de grafeno (OG) foi sintetizado de acordo com o método de Hummers modificado. A síntese do Fe_3O_4 foi realizada por reação hidrotérmica para ancoragem das nanopartículas de Fe_3O_4 no plano basal do OG. em seguida, investigou-se sua aplicação como fotocatalisador na degradação foto-Fenton do fenol, um intermediário dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) de alto potencial deletério para o meio ambiente. Diversas análises de caracterização foram realizadas para analisar a estrutura e a funcionalização do compósito. Em seguida, foi realizado um estudo preliminar para avaliar a eficiência de fotodegradação do fenol comparando-se o OG e o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{OG}$ como catalisadores da reação de foto-Fenton heterogênea.

Palavras chave: fenol, fotocatalise, funcionalização, magnetita, óxido de grafeno

ABSTRACT - In this work, we proposed the synthesis of a magnetic nanocomposite based on magnetite and graphene oxide ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$). Graphene oxide (GO) was synthesized according to the modified Hummers method. The synthesis of Fe_3O_4 was carried out hydrothermally to anchor the Fe_3O_4 nanoparticles on the basal plane of the GO. Subsequently, we investigated its application as a photocatalyst in the photo-Fenton manipulation of phenol, one intermediate of the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) with high potential for environmental harm. Several characterization analyses were performed to analyze the structure and functionalization of the composite. Subsequently, a preliminary study was carried out to evaluate the photodegradation efficiency of phenol by comparing GO and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$, as evidenced by the occurrence of heterogeneous photo-Fenton.

Keywords: phenol, photocatalysis, functionalization, magnetite, graphene oxide

Introdução

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm se mostrado uma alternativa com grande potencial para a remoção de HPA's e intermediários – benzeno, tolueno, xileno, fenol, etc. Esses processos têm como principal característica a geração de radicais como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e o radical sulfato ($\bullet\text{SO}_4^-$), utilizando som, luz, eletricidade, alta temperatura e pressão (1,2). Esses radicais atuam em “pontos fracos” das moléculas poluentes (ácidos conjugados, ligações duplas, heteroátomos, etc.), rompendo efetivamente a estrutura molecular do contaminante, causando sua subsequente degradação (3).

Entre os tipos de POAs, o processo Fenton baseia-se na decomposição de H_2O_2 em $\bullet\text{OH}$ catalisada por Fe e se destaca por sua eficiência e baixo custo, apesar da geração de grandes quantidades de lodo ser considerada uma desvantagem. As reações de Fenton heterogêneas (*foto-Fenton-like*) utilizam um catalisador de ferro heterogêneo que catalisa a geração de radicais $\bullet\text{OH}$ em sua superfície. O óxido de grafeno (OG) tem sido aplicado como suporte de

óxidos metálicos em processos de POA devido à sua boa estabilidade e elevada área superficial específica.

No presente trabalho, foi proposto o desenvolvimento de um fotocatalisador magnético à base de grafeno para a degradação foto-Fenton de clonazepam. O OG foi sintetizado pelo método de Hummers modificado. Posteriormente, o material foi funcionalizado com nanopartículas de Fe_3O_4 para se obter o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{OG}$. Subsequentemente, ambos os nanocompósitos foram empregados em estudos de fotodegradação do fenol.

Experimental

1. Síntese e funcionalização do OG.

Na síntese do OG, 1,0 g de pó de grafite (99% P.A.) foi misturado com 25,0 mL de H_2SO_4 (97% P.A.) em um balão sob banho de gelo com temperatura abaixo de 15 °C por 10 minutos. Em seguida, 3,0 g de KMnO_4 (99% grau ACS) foram adicionados lentamente ao sistema. O banho de gelo foi removido e o sistema foi mantido sob agitação de 200 rpm por 6h. A oxidação foi encerrada usando 35,0 mL de

H₂O₂ (35% p/p) e 200,0 mL de água destilada. O óxido de grafite foi lavado com HCl 5% e água destilada. Em seguida, o óxido de grafeno foi submetido à ultrassom em banho de ultrassom (40 kHz) por 4h para obtenção do óxido de grafeno (5).

O óxido de grafeno foi funcionalizado por co-precipitação de nanopartículas de Fe₃O₄ na presença de OG. Para isso, uma solução previamente aquosa de 100,0 mL de FeCl₃·6H₂O (99% P.A.) e FeSO₄·7H₂O (99% P.A.) foi preparada na proporção molar de 3:1. A solução de ferro e o OG foram misturados na proporção em peso de 3:1, sob agitação constante (250 rpm) e temperatura ambiente (25 °C). Em seguida, a temperatura foi elevada para 60,0–70,0 °C e o pH foi ajustado para 11,0 utilizando NH₄OH (26% P.A.) durante 6h. Diversas lavagens foram realizadas com etanol e água destilada até a estabilização do pH.

2. Análises de caracterização

Amostras do OG e do Fe₃O₄@OG foram separadas e destinadas para análises de caracterização. Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva de elétrons (EDS) para se determinar o teor elementar de cada amostra.

Resultados e Discussão

1. Caracterização

A Fig. 2a mostra a imagem MEV de nanopartículas de Fe₃O₄, onde é possível observar uma morfologia heterogênea que é atribuída à aglomeração de partículas esféricas, em virtude de fortes interações dipolares anisotrópicas. A Fig. 2c mostra a morfologia da superfície do Fe₃O₄@OG, na qual é possível observar uma estrutura rugosa compactada que não foi observada na superfície do OG (Fig. 2b). A composição elementar foi analisada por EDS (Fig. 3a), que indica Fe (53% em peso), O (29% em peso) e C (19% em peso). As imagens também mostram a dispersão homogênea do Fe na superfície do fotocatalisador (Fig. 3c).

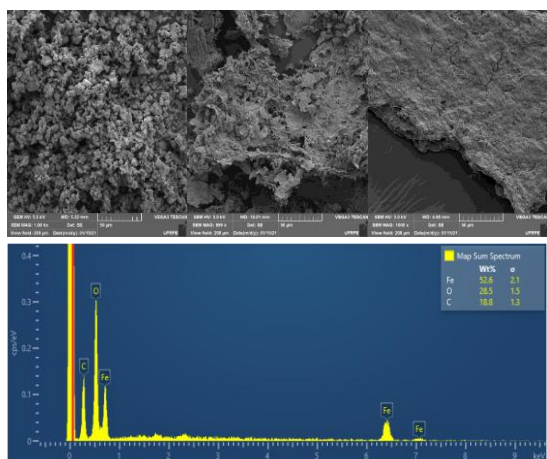


Figura 1. Imagens de MEV do OG, Fe₃O₄@OG e do EDS demonstrando a análise elementar das amostras.

2. Fotodegradação do fenol

Os estudos de fotodegradação do fenol apresentaram um aumento de 73% na eficiência da fotodegradação após a ancoragem das nanopartículas de Fe₃O₄ sobre o plano basal do OG (Figura 2). Esta avaliação preliminar demonstra que o OG não desempenha um bom papel como fotocatalisador em virtude de sua baixa energia de band-gap, conforme descrito na literatura (4,5).

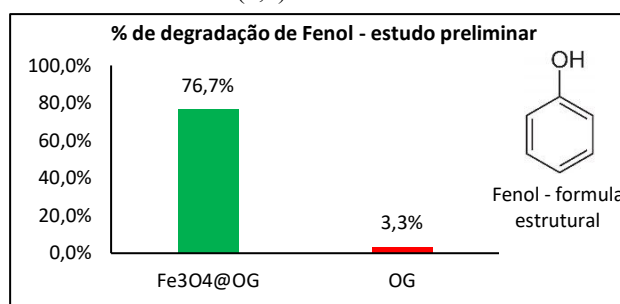


Figura 2. Estudo preliminar da degradação do fenol utilizando OG e Fe₃O₄@OG como fotocatalisador – reação realizada sob as seguintes condições: 50 mL de solução 25 ppm de fenol, 2,9 mg de fotocatalisador, T = 25°C, luz UV-C.

Conclusões

Através dos experimentos realizados verificou-se que a ancoragem das nanopartículas de Fe₃O₄ no plano basal do OG aumentou consideravelmente a eficiência da fotodegradação do fenol. Estudos subsequentes serão realizados para otimizar as variáveis do processo. Estudos de cinética são necessários para se avaliar o tempo em que o sistema entra em equilíbrio, assim como realizar a modelagem matemática do processo.

Agradecimentos

Agradecemos à Fundação de Amparo à Ciência & Tecnologia de Pernambuco (FACEPE) pelo apoio financeiro ao trabalho.

Referências

1. B. Wang; Y. Wang, *Sci. Total Environ.* **2022**, 831, 154906.
2. S. Giannakis, K.Y.A. Lin, F. Ghanbari, *Chem. Eng. J.* **2021**, 406, 127083.
3. Y. Kwon; S.E.F. Kleijn; K.J.P. Schouten; M.T.M. Koper, *ChemSusChem*, **2012**, 5, 1935–1943
4. L. Mu; M. Wang; F. Jiang; Q. Gao; M. Zhang; Z. Xiong; Y. Li; R. Shen; J. Hu; G. Wu, *Appl Catal B.*, **2021**, 298, 120574
5. M.P. da Silva; Z.S.B. de Souza; J.V.F.L. Cavalcanti; T.J.M. Fraga; M.A. da Motta Sobrinho; M.G. Ghislandi, *Environ. Sci. Pol. Res.*, **2021**, 28, 23684–23698