Catalisadores Fe3O4 contendo Grafeno para

Adsorção do Corante Índigo Carmim

Pedro Henrique C. Siciliano1,2,\*, Arthur H.A. Gonçalves1,2, Deborah V. Cesar1, Cristiane A. Henriques1, Alexandre B. Gaspar2

1PPGEQ/Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua S. Francisco Xavier, 524, Rio de Janeiro, Brasil

*2Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela, 82, Rio de Janeiro, Brasil.*

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

Resumo/Abstract

RESUMO **-** Este trabalho tem como objetivo avaliar catalisadores à base de óxidos de ferro e grafeno na adsorção do corante índigo carmim (IC) em reator batelada. Foi avaliada a influência do teor de ferro empregando dois catalisadores com menor (FeRGO1, 55%) e maior teor de óxido de ferro (FeRGO2, 73%). Apesar do alto teor de Fe, os materiais possuem óxidos de ferro dispersos nas folhas de óxido de grafeno reduzido (RGO), sendo que o FeRGO2 possui predomínio da fase magnetita (Fe3O4). Ambos os materiais adsorveram completamente o IC em 60 min de ensaio. O catalisador FeRGO1 com menor teor de óxido de ferro mostrou capacidade ligeiramente maior de adsorção do IC em função do seu potencial zeta mais favorável. Diferenças no caráter magnético das amostras e na uniformidade da agitação também influenciaram os resultados da adsorção.

*Palavras chave: índigo carmim, catalisador de ferro, magnetita, óxido de grafeno reduzido, adsorção.*

ABSTRACT - This work aims to evaluate catalysts based on iron and graphene oxides in the adsorption of indigo carmine dye (IC) in a batch reactor. The influence of iron content was evaluated using two catalysts with lower (FeRGO1, 55%) and higher iron oxide content (FeRGO2, 73%). Despite the high Fe content, the materials have iron oxides dispersed in the reduced graphene oxide (RGO) sheets, with FeRGO2 having a predominance of the magnetite phase (Fe3O4). Both materials completely adsorbed the IC within 60 min of testing. The FeRGO1 catalyst with lower iron oxide content showed a slightly higher IC adsorption capacity due to its more favorable zeta potential. Differences in the magnetic character of the samples and the uniformity of agitation also influenced the adsorption results.

*Keywords: indigo carmine, iron catalyst, magnetite, reduced graphene oxide, adsorption.*

## Introdução

O corante índigo carmim (IC) é um dos mais utilizados na indústria têxtil. No entanto, sua presença nas águas residuais, mesmo em baixas concentrações, causa alterações persistentes na cor das mesmas, além de gerar sérios problemas ambientais para os corpos hídricos devido à possibilidade de formação de aminas aromáticas, que são altamente tóxicas para os seres vivos (1). Dentre os métodos de tratamento abordados na literatura para a redução dos problemas associados à contaminação por corantes destacam-se os processos de oxidação. O processo foto-Fenton possui uma alta eficiência na descoloração em um curto espaço de tempo, produzindo radicais hidroxilas que causam rupturas nas ligações de moléculas orgânicas (2). Na literatura, catalisadores formados por Fe3O4 e óxido de grafeno reduzido (RGO) são amplamente estudados pela sinergia de suas características, resultando em alta atividade fotocatalítica. Gonçalves et al. (3) relataram a rápida descoloração de IC com o catalisador Fe3O4/RGO (~90% Fe3O4) (3), o qual manteve sua eficiência fotocatalítica em mais de um reuso. O desempenho deste tipo de catalisador independe de fatores como pH (4) ou adição de gases (5).

Na literatura, é observado que a variação do teor de Fe3O4 nesses tipos de catalisadores também influencia suas propriedades. Khan, Khan, Ahamed e Alhazaa (6) sintetizaram fotocatalisadores Fe3O4/RGO com 2% e 4% de RGO e, com uma taxa de descoloração de 86,8% e 93,3%, respectivamente, obtiveram êxito em descolorir uma solução de azul de metileno (6).

Minitha, Arachy e Kumar (7) também sintetizaram catalisadores Fe3O4/RGO para a remoção de metil violeta por adsorção. A capacidade de adsorção de corante foi relacionada à proporção Fe3O4:RGO. A separação magnética foi reduzida em presença de menores teores de Fe3O4 enquanto o aumento do teor de Fe3O4 contribuiu para a diminuição da taxa de adsorção do corante pelo catalisador.

Siciliano et al (8) investigaram a descoloração fotocatalítica do IC promovida por catalisadores com diferentes razões Fe3O4:RGO. As reações fotocatalíticas mostraram que o catalisador com maior razão Fe3O4:RGO foi o que apresentou melhor desempenho, devido à sinergia da quantidade de Fe3O4 presente com as folhas de RGO e o meio reacional, superando o Fe3O4 puro usado como referência. A presença de Fe2O3 no catalisador com menor razão Fe3O4:RGO prejudicou o seu desempenho foto-Fenton.

Dando continuidade aos estudos realizados com este catalisador, no presente trabalho foi avaliado o efeito da variação do teor de Fe3O4 nos catalisadores Fe3O4/RGO na adsorção do corante índigo carmim.

## Experimental

*Síntese dos catalisadores Fe3O4RGO.*

A descrição da preparação do óxido de grafeno (GO) e dos catalisadores Fe3O4-RGO foi apresentada em Siciliano et al. (8). Resumidamente, o GO foi sintetizado a partir do método de Hummers modificado por esfoliação química. Os catalisadores magnéticos de Fe3O4RGO foram sintetizados pelo método adaptado de Stober empregando Fe(NO3)3.9H2O, GO e NH4OH numa solução contendo etanol e acetonitrila. Os sólidos foram tratados termicamente a 500 °C, com taxa de 1,5°C.min-1, por 2 h com fluxo de N2 puro. Assim, foram obtidos dois catalisadores, FeRGO1 e FeRGO2, contendo, respectivamente, 73% e 55% de óxido de ferro.

*Caracterização*

*Determinação do potencial zeta*

Para obter informação sobre a carga presente na superfície dos catalisadores foi realizada a medição do potencial zeta em um analisador de nanopartícula SZ100 Horiba Scientific. As suspensões foram obtidas a partir de 10 mg de catalisador em 20 mL de água ultrapura.

Os catalisadores foram avaliados no trabalho anterior por DRX, DRS, TG e MEV-EDS (8).

*Adsorção do Índigo Carmim (IC)*

Os testes de adsorção com o corante IC foram realizados em um reator de vidro de 50 mL, com conexões para a passagem de água. Antes da reação, 10 mg de catalisador foram dispersos em 14,3 mL de água destilada em um banho ultrassom por 30 minutos. Em seguida, o catalisador disperso é adicionado ao reator, junto com uma solução 20 mg.L-1 de corante IC e 0,7 mL de H2O2, visando diluir a solução de corante para 10 mg.L-1. A agitação magnética é ligada e a solução é mantida sem luz por 30 minutos, para atingir o equilíbrio de adsorção catalisador-corante. Após esse intervalo, o teste de adsorção se inicia, retirando as alíquotas em tempos pré-determinados. Um imã foi utilizado para separar o catalisador do meio reacional das duas reações, que foi posteriormente filtrado com um filtro microporoso (MILEXGV PVDF) 0,22 μm. Em sequência, as alíquotas obtidas foram analisadas em um espectrofotômetro de UV-visível Varian Cary 500. Previamente a cada análise, são realizadas curvas de calibração com diferentes concentrações de IC, analisadas no comprimento de onda de 611 nm. A descoloração do índigo carmim foi calculada como mostra a Equação 1:

Descoloração (%) = (C0-CA/C0) x 100 (1)

Em que C0 é a concentração inicial da solução de IC e CA é a concentração de corante na alíquota em específico.

## Resultados e Discussão

A tabela 1 apresenta os resultados da análise de potencial zeta no mesmo pH dos experimentos de adsorção. A interação entre corantes (tanto aniônicos quanto catiônicos) com o RGO é facilitada pelos grupos oxigenados presentes em sua superfície e defeitos de vacância, por meio de interações eletrostáticas. Tendo em vista o caráter negativo do grupo SO3-, que se mostra como grupo mais ativo no corante índigo carmim, um valor positivo ou ainda menos negativo na superfície aumentaria a atração catalisador-corante, favorecendo assim uma maior descoloração. Apesar dos valores negativos encontrados para os catalisadores FeRGO1 e FeRGO2, um raciocínio semelhante pode ser realizado. Para o catalisador com 55% de óxido de ferro, o valor de carga superficial menos negativo, comparado ao catalisador com maior teor, proporcionaria uma maior interação com o corante e consequentemente uma maior atividade na sua descoloração.

**Tabela 1.** Valores de potencial Zeta e Kapp e R2 dos catalisadores.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Catalisador | Potencial Zeta (mV) | Kapp  (10-2.min-1) | R2 |
| FeRGO1 | -37,7 | 7,8 | 0,9562 |
| FeRGO2 | -63,6 | 8,3 | 0,9981 |

Os resultados da descoloração por adsorção são apresentados na figura 1. Na adsorção, é possível verificar que ambos os catalisadores atingem uma taxa de descoloração próxima de 100% em 60 minutos de reação; porém, o catalisador FeRGO2 apresentou sempre valores inferiores em comparação ao FeRGO1. Esse comportamento está de acordo com os valores de potencial zeta obtidos. Além disso, é possível que a quantidade de Fe3O4 ancorado à superfície do RGO possa estar ocupando os sítios ativos presentes no óxido de grafeno. Sua larga área superficial e seus defeitos na superfície podem aumentar a capacidade de adsorção de corantes (7). Entretanto, mesmo com esse efeito do Fe3O4 sobre o RGO, ambos os catalisadores se mostram superiores ao Fe3O4, visto que, na literatura, partículas de Fe3O4 alcançaram de 16% até 50% de remoção de corantes por adsorção nas mesmas condições (9). Em trabalho anterior deste grupo (3), reportamos áreas específicas acima de 100m2.g-1 para catalisadores Fe3O4RGO preparados de modo semelhante ao desse trabalho enquanto a literatura reporta área de 24 m2.g-1 para óxido de ferro mássico (10).

A tabela 1 também mostra a constante de velocidade aparente (kapp) obtida pela aplicação do ajuste cinético de pseudo-primeira ordem (11), a partir dos dados exibidos na figura 1, para cada teste e seus valores R2 correspondentes. Os valores são semelhantes, embora ligeiramente maior para o catalisador FeRGO2. De fato, a maior adsorção até 30min, em que a agitação é mantida constante e não há interferência no sistema para a retirada de alíquotas, é da amostra FeRGO1. Entretanto, após esse tempo, ambas amostras praticamente se equivalem, mostrando que a interrupção da agitação a cada 10min para a coleta de alíquotas pode perturbar o fenômeno da adsorção.



**Figura 1.** Descoloração por adsorção do IC pelos catalisadores

## Conclusões

Catalisadores Fe3O4/RGO com diferentes teores de óxido de ferro (FeRGO1 e FeRGO2), sintetizados pelo método Stöber adaptado foram capazes de adsorver completamente o corante índigo carmim de uma solução aquosa após 60 min de contato.

Os experimentos de adsorção evidenciaram o proeminente potencial dos catalisadores, especialmente do FeRGO1, devido a ter apresentado potencial zeta mais favorável à adsorção do corante, menor quantidade Fe3O4 e a maior quantidade de sítios de RGO livres. Perturbações na agitação do sistema também possuem influência no resultado, embora em menor grau. Os resultados mostraram que catalisadores do tipo FeRGO são promissores na descoloração de meios aquosos com o corante índigo carmim.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Prof. DSc. Eduardo Lima (Laboratório de Fenômenos Interfaciais e Termodinâmica – LaFIT/UERJ) pelas análises de potencial zeta. Pedro Henrique C. Siciliano também agradece à FAPERJ pela bolsa de estudo concedida. Os autores também agradecem à FINEP (Convênio 01.22.0282.00) e ao CNPq (Processo 408369/2022-1) pelo apoio financeiro.

## Referências

1. E. Ortiz; V. Gómez-Chávez; C.M. Cortés-Romero; H. Solís; R. Ruiz-Ramos; S. Loera-Serna, J. *Environm. Protection* **2016**,*7,*1693-1706.
2. K. Barbusinski, *Ecological Chem. Eng.* **2009**,*16*,347-358.
3. A.H.A. Gonçalves;·P.H.C. Siciliano; O.C. Alves; D.V. Cesar; C.A. Henriques;·A.B. Gaspar, *Topics Catal.* **2020**, *63*, 1017-1029.
4. I. Cosme-Torres; M.G. Macedo-Miranda; S.M. Martinez-Gallegos; J.C. González-Juárez; G. Roa-Morales; F.J. Illescas-Martínez; P. Ibarra-Escutia, *MRS Advances* **2019**, *59-60*, 3281-3289.
5. M.S. Secula, *Can. J. Chem. Eng.* **2019**, *98*, 650-658.
6. M.A.M. Khan; W. Khan; M. Ahamed; A.N. Alhaza, ***Mat. Sci. Semiconductor Proc.* 2019, *99*, 44-53.**
7. C.R. Minitha; M.M.S. Arachy; R.T.R. Kumar, *Separation Sci. Tech.* **2018**, *53*, 2159-2169.
8. 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 Iberoamericano de Catálise, Natal, 2022, Vol. 1, 1-6.
9. B.S. Damasceno; A.F.V. Silva; A.C.V. Araújo, *J. Environm. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 1-12.
10. W.K. Jozwiak; E. Kaczmarek; T.P. Maniecki; W. Ignaczak; W. Maniukiewicz, *Appl. Catal. A-Gen.* **2007**, *326*, 17-27
11. S.N. Eroi; A.S. Ello; D. Diabaté; D.B. Ossonon, *J. Chem. Eng.* **2021**, *37*, 53-60.