

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO SUPORTADAS EM MATRIZ CARBONÁCEA: REMOÇÃO DO CORANTE ORGÂNICO AZUL DE METILENO EM ÁGUA

Maraisa Gonçalves*, Cíntia Soares de Castro, Luiz C. A. Oliveira e Mário César Guerreiro

Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, CP 3037, 37200-000 Lavras - MG, Brasil

Recebido em 11/6/08; aceito em 5/3/09; publicado na web em 10/8/09

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IRON OXIDE NANOPARTICLES SUPPORTED ON CARBON MATRIX: OXIDATION OF THE DYE METHYLENE BLUE IN WATER. In this work were prepared composites of iron oxide and carbonaceous materials in two different weight proportions (Carbon/Fe 1/1 and 1/2). The physico-chemical properties of the composites were determined by temperature programmed reduction (TPR), adsorption/desorption of N₂, X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and pulse titration H₂. The XRD and XPS analysis showed a cubic iron oxide phase, identified as maghemite, formed over the carbon surface. The particle size of maghemite showed to be within 10-30 nm. Carbon/Fe 1/2 was the most active in MB removal kinetics and ESI-MS studies showed that MB removal by both composites leads to oxidized intermediates.

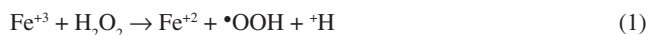
Keywords: iron oxide; oxidation; nanoparticles.

INTRODUÇÃO

A utilização de catalisadores à base de óxido de ferro em reações que envolvem a geração de radicais tem sido largamente investigada.¹ A transferência de elétrons entre espécies de Fe⁺² e peróxido de hidrogênio na geração de radicais hidroxila foi investigada pela primeira vez em 1889 por Fenton,² sendo que esse processo ficou conhecido como processo Fenton. Nos últimos anos tem sido proposta a utilização de catalisadores a base de ferro em fase sólida, podendo ser empregado óxidos de ferro puros ou impregnados em matrizes sólidas.

Para impregnação de uma fase ativa, inúmeros materiais são utilizados como suporte: zeólitas, argilas, alumina, nióbia e diversos tipos de materiais carbonáceos.^{3,4,5} Há uma crescente utilização de matrizes carbonáceas como suporte de uma extensa variedade de fases ativas que é atribuída a algumas de suas propriedades físico-químicas, como elevada área superficial, porosidade bem desenvolvida, estabilidade térmica e, sobretudo, grande diversidade de grupos superficiais.⁶

A geração de radicais catalisada por óxidos de ferro (III) a partir de peróxido de hidrogênio pode ser descrita pelas Equações 1 e 2:



No primeiro passo (Equação 1) as espécies de Fe⁺³ sofrem redução gerando radicais $\bullet\text{OOH}$. Em seguida, (Equação 2) as espécies reduzidas de Fe⁺² reagem com H₂O₂, produzindo radicais $\bullet\text{OH}$ e ânions hidroxila.⁷ O radical $\bullet\text{OH}$ apresenta maior potencial oxidante que o $\bullet\text{OOH}$. Porém, ambos os radicais apresentam habilidade de hidroxilar compostos orgânicos podendo, ainda, sobre-oxidar esses compostos em produtos menores ou mesmo mineralizá-los.

Nesse trabalho foram preparadas nanopartículas de óxido de ferro suportadas em uma matriz carbonácea. Para obtenção da matriz foi utilizada a casca do café (casca e polpa), um resíduo do processamento dos frutos do cafeeiro. A transformação desse resíduo em material com valor agregado é de grande importância, visto que o Brasil produz anualmente aproximadamente 32 milhões de sacas desse resíduo.⁸

O grupo de pesquisa tem utilizado resíduos da agroindústria para obtenção de carvões ativados com diferentes aplicações.⁹⁻¹⁰⁻¹¹

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação dos materiais

Os compostos carvão/Fe foram obtidos a partir da pirólise direta da mistura da casca de café com FeCl₃·9H₂O. Foram utilizadas duas proporções em massa de casca/FeCl₃·9H₂O: 1/1 e 1/2. A pirólise foi realizada em forno tubular com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob fluxo de N₂ a 350 °C, por 3 h. Em todos os testes realizados, foi utilizado para comparação, um carvão ativado comercial (Dinâmica).

Caracterização dos materiais

Os materiais obtidos foram caracterizados por: adsorção/dessorção de nitrogênio a 77K (Quantchrome) e a área superficial calculada pela Equação BET; difratometria de raios-X (DRX), utilizando difratômetro da Phillips, com variação angular de 20-80° (2θ), radiação de CuKα (λ= 1,5406 Å); espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS), utilizando um aparelho Kratos Analytical XSAM 800 cpi equipado com anodo de Mg (radiação Mg K_α 1256.6 eV) e analisador esférico a 15 KV e 15 mA; temperatura programada de redução (TPR) utilizando um aparelho Chembet-3000 (Quantchrome) sob fluxo de 20 mL min⁻¹ (mistura de 5% de H₂ em N₂) corrente 150 e atenuação 16.

O diâmetro médio de cristal de óxido de ferro foi calculado através da titulação por pulso de hidrogênio utilizando um aparelho Chembet-3000 (Quantchrome) e pela análise de DRX através da Equação de Scherrer (Equação 3):¹²

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

em que, d é o diâmetro médio das partículas; k é a constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas, assumida como sendo esférica (0,9); λ : comprimento de onda da radiação do Cu (1,5406 Å) e β : a largura à meia altura do pico.

*e-mail: maraisa_g@yahoo.com.br

Testes catalíticos

Para os testes catalíticos o corante azul de metileno (AM) foi utilizado como molécula modelo de contaminantes orgânicos. Foram utilizados 9,9 mL de solução de AM 50 mg kg^{-1} , 10 mg de catalisador e 0,1 mL de peróxido de hidrogênio (30% v/v). A velocidade de degradação foi analisada nos tempos 0, 30, 60, 120 e 240 min de reação, em um espectrômetro de UV-visível (Biosystems SP-2000). A quantidade de ferro em solução foi avaliada por espectrometria de absorção atômica (Perkin Elmer-AAAnalyst 800).

A formação de intermediários de reação foi acompanhada através da análise por LC/MS (ESI-MS Trap Agilent-1100). Alíquotas das reações foram inseridas no aparelho por infusão a um fluxo de $10 \mu\text{L min}^{-1}$. Os espectros foram obtidos através da média de 10 scans de 0,2 s. As condições utilizadas para análise foram: temperatura do gás de secagem $320 \text{ }^\circ\text{C}$; fluxo do gás de secagem (N_2) 6 L min^{-1} ; pressão do nebulizador 10 psi; voltagem do capilar 3,5 kV; saída do capilar 125 V; target massa 300; controle de carga no quadrupolo (ICC) 30.000 íons e acumulação máxima de 300 ms.

A estabilidade dos catalisadores preparados foi estudada através de testes de lixiviação de ferro segundo metodologia proposta por Sheldon *et al.*¹³ Em um experimento típico, 10 mg dos compósitos carvão/Fe 1/1 e carvão/Fe 1/2 foram colocados em 20 mL de água destilada sob agitação por 4 h. Em seguida, essa solução foi filtrada e centrifugada a 8311 g por 20 min e o sobrenadante foi utilizado para preparar 10 mL de uma solução de AM 50 mg L^{-1} . À solução do corante foi acrescentado 0,1 mL de H_2O_2 (50% v/v; $0,09 \text{ mol L}^{-1}$) e, após 180 min de reação, a concentração de AM foi determinada por espectrometria de UV-visível (Shimadzu) em 665 nm.

A adsorção foi realizada deixando-se 10 mL de solução de AM 50 mg kg^{-1} em contato com 10 mg de catalisador por 180 min. Em seguida, a solução foi centrifugada e o sobrenadante analisado por espectrometria de UV-visível.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Método de preparação de carvão contendo nanopartículas de óxidos de ferro em uma única etapa

O procedimento de preparo dos materiais permitiu a obtenção de fases de ferro suportadas em uma matriz carbonácea sem a necessidade da etapa de impregnação. Esse método de preparo levou à produção de carvão com área superficial específica relativamente elevada e à formação simultânea de nanopartículas de óxidos de ferro na superfície do carvão. Um esquema simplificado do processo está apresentado na Figura 1S (Material Suplementar).

Caracterização dos materiais

Textural

Os materiais obtidos foram avaliados quanto às suas propriedades texturais por adsorção/dessorção de N_2 (Figura 1).

As isotermas de adsorção de N_2 são do tipo I ou Langmuir e são características de materiais com predominância de microporosos.¹⁴ A área calculada pela Equação BET foi de 674, 470 e $317 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, para o carvão comercial, carvão/Fe 1/1 e carvão/Fe 1/2, respectivamente. É importante ressaltar que a pirólise da casca de café na ausência do FeCl_3 produziu um material com área superficial desprezível, mostrando que o sal de ferro auxilia na formação de poros no carvão com a pirólise.

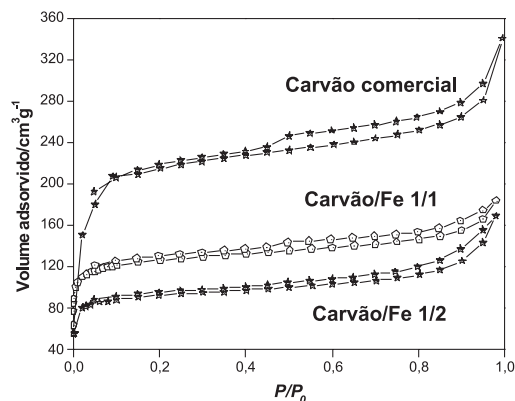


Figura 1. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos materiais

Difratometria de raios-X (DRX) e redução à temperatura programada (RTP)

O difratograma do carvão comercial mostra a formação de um material tipicamente amorfo, enquanto os difratogramas dos compósitos preparados indicam a formação de fases bastante cristalinas (Figura 2). As difrações observadas para os compósitos carvão/Fe 1/1 e carvão/Fe 1/2 são referentes à fase de ferro cúbica referente à maghemita que pode ser evidenciada pelos sinais característicos em $2\theta = 30,2^\circ$; $35,6^\circ$; 43° ; $53,6^\circ$; 57° e $62,7^\circ$.¹⁵ Os resultados da análise do teor de ferro nos compósitos mostraram a presença de 35 e 68% para o carvão/Fe 1/1 e carvão/Fe 1/2, respectivamente.

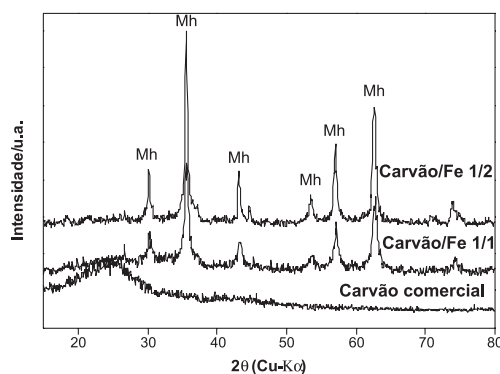


Figura 2. Difratograma de raios-X do carvão e dos compósitos preparados (Mh = maghemita)

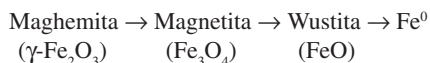
Devido ao fato de o tamanho de cristal influenciar na área superficial dos materiais e ser importante para todos os tipos de reações superficiais, foi determinado o tamanho médio de cristal dos óxidos de ferro produzidos. Para tanto, utilizaram-se as informações do DRX e o tamanho médio dos cristais foi calculado empregando-se a Equação de Scherrer.¹² Os resultados mostram cristais com dimensões da ordem de 10 a 30 nanômetros de óxido de ferro na matriz carbonácea. Além disso, fez-se a determinação do tamanho dos cristais empregando titulação por pulsos de H_2 . Os valores encontrados são próximos aos obtidos pelas informações do DRX pela Equação de Scherrer, confirmando a formação de partículas nanométricas de Fe_2O_3 . Os resultados de tamanho médio de cristal obtidos por ambas as técnicas são mostrados na Tabela 1S (Material Suplementar).

A titulação por pulsos de H_2 foi também utilizada para a determinação do grau de dispersão metálica dos materiais. Verificou-se que o compósito com menor proporção de Fe, carvão/Fe 1/1, apresentou fase metálica mais dispersa (11%) quando comparado com o carvão/

Fe 1/2 (4%), corroborando os dados obtidos por DRX.

Os materiais foram estudados por redução à temperatura programada empregando-se H_2 como gás redutor (Figura 3). Observou-se que o carvão comercial não apresenta picos de redução.

O perfil de consumo de H_2 para os compósitos preparados apresenta picos de redução característicos das transformações das seguintes fases:¹⁶



Porém, as duas últimas transformações aparecem sobrepostas como uma banda larga e assimétrica a partir de 500 °C, mais evidenciada para a amostra com maior teor de ferro (carvão/Fe 1/2).

Observa-se que a formação da magnetita a partir da redução da espécie mais oxidada de ferro (Fe_2O_3) ocorre a uma mesma temperatura para os materiais carvão/Fe 1/1 e carvão/Fe 1/2, próxima a 444 °C. Esses resultados corroboram os dados de DRX, onde ficou evidente a formação da fase oxidada $\gamma\text{-Fe}_2O_3$ (maghemita). O deslocamento na temperatura de redução que ocorre acima de 500 °C sugere a maior estabilidade do carvão/Fe 1/2, o que pode ser devido ao maior teor de ferro (Figura 3). O perfil de redução do carvão puro mostra uma liberação de H_2 acima de 580 °C. Observa-se para o compósito carvão/Fe 1/1, um consumo de H_2 bastante reduzido em temperaturas acima de 580 °C, quando comparado com carvão/Fe 1/2. Esse comportamento pode estar relacionado com a liberação de H_2 observada para carvão puro, visto que o compósito carvão/Fe 1/1 apresenta um maior conteúdo de carvão.

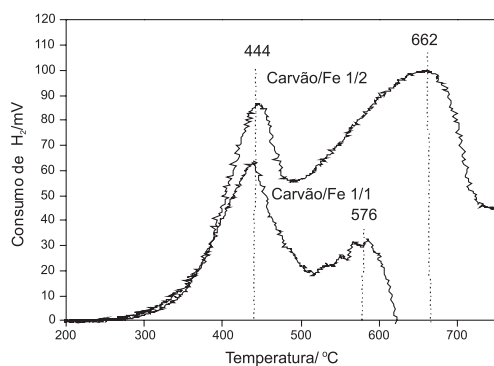


Figura 3. RTP dos compósitos carvão/Fe 1/1 e carvão/Fe 1/2

Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS)

As espécies de ferro superficiais presentes nos materiais foram caracterizadas por XPS ($Fe_{2p3/2}$) e estão apresentadas na Figura 4. Foram encontrados dois picos bem definidos em aproximadamente 718 e 731 eV, separados por 13 eV, característicos de Fe_2O_3 .¹⁷

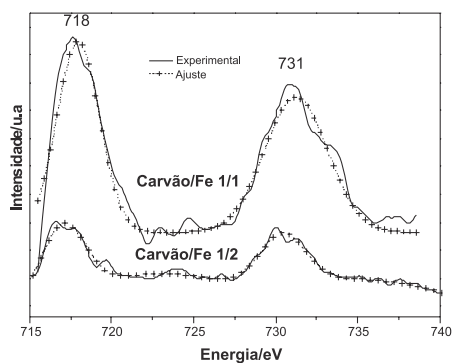


Figura 4. XPS ($Fe_{2p3/2}$) dos compósitos carvão/Fe 1/1 e carvão/Fe 1/2

A determinação do teor de ferro presente nos materiais foi realizada através da análise de XPS. A relação Fe/C encontrada para os materiais carvão comercial, carvão/Fe 1/1 e carvão/Fe 1/2 foi de 0; 0,06 e 0,17, respectivamente.

Remoção da coloração de azul de metileno por adsorção e oxidação

A remoção de AM é apresentada na Figura 5.

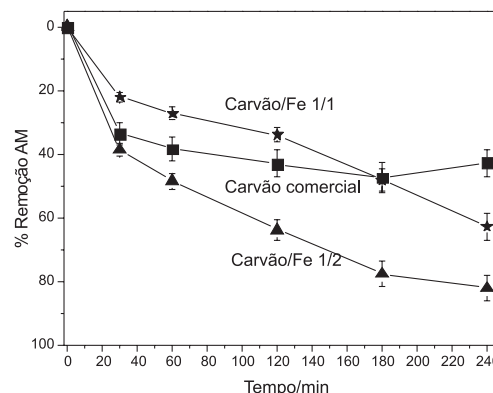


Figura 5. Remoção de AM utilizando o carvão comercial e os compósitos carvão/Fe na presença de H_2O_2

Verificou-se que o material com maior capacidade de remoção pelo processo de oxidação foi o carvão/Fe 1/2 que, após 240 min de reação, removeu a coloração em 82%. O material contendo menor teor de ferro (carvão/Fe 1/1) apresentou aproximadamente 65% de remoção do corante, ao passo que o carvão comercial removeu 42%. O teor de ferro encontrado na solução foi de aproximadamente 1,5 e 2,0 $mg\ kg^{-1}$, entretanto, a oxidação pelo processo homogêneo não foi significativa para nenhum dos materiais. A remoção do corante via adsorção foi de 49, 35 e 25%, para o carvão comercial, carvão/Fe 1/1 e carvão/Fe 1/2, respectivamente. Esses resultados mostram que a presença do óxido de ferro é importante na oxidação, mesmo apresentando uma menor área superficial específica, sugerindo que o processo de remoção não ocorre apenas via adsorção. Um gráfico mostrando a influência dos processos de remoção via Fenton homogêneo, Fenton heterogêneo e adsorção é apresentado na Figura 2S (Material Suplementar).

Os materiais foram também avaliados quanto aos ciclos de reuso no processo de oxidação. Os resultados mostraram que os catalisadores apresentam atividade de oxidação do corante até o quarto ciclo de utilização.

Na Tabela 2S (Material Suplementar) é apresentada a correlação entre o teor de Fe/C, área superficial e porcentagem de remoção de azul de metileno, onde se observa que a remoção do corante AM por oxidação está diretamente relacionada ao teor de ferro presente nos materiais, com uma tendência linear do aumento de remoção com o incremento do teor de ferro.

Conforme observado no estudo de remoção do AM (Figura 5), a presença de óxido de ferro disperso na superfície do carvão pode estar reagindo com o H_2O_2 adicionado, gerando espécies oxidantes capazes de reagir com o corante azul de metileno. De fato, a literatura² descreve que espécies de Fe^{3+} podem decompor o H_2O_2 gerando radicais oxidantes, de acordo com as Equações 1 e 2.

A fim de elucidar o processo de remoção do corante AM, foram realizados estudos de oxidação do AM, acompanhados por electrospray acoplado à espectrometria de massas (ESI-MS). Na Figura 6 são apresentados os espectros de massas da solução de AM ($50\ mg\ L^{-1}$) na presença dos materiais preparados e H_2O_2 após 240 min de reação.

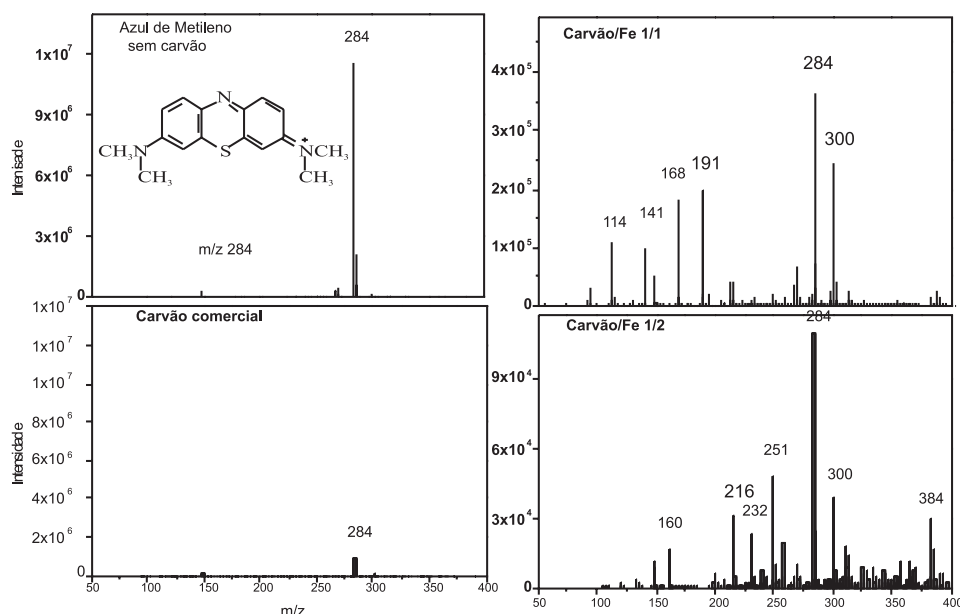


Figura 6. Monitoramento da oxidação do corante AM em água através da espectrometria de massas

Pelos espectros de massas verificou-se um sinal intenso em m/z 284 característico da molécula de AM. O carvão comercial causou uma forte diminuição do sinal em m/z 284 referente ao corante, porém, não foram observados sinais intensos de intermediários de reação, sugerindo que a remoção ocorre principalmente por um processo adsorptivo. Já para os compósitos carvão/Fe, a remoção do corante ocorre principalmente via radicalar, com formação dos sinais em m/z 300 e 384, referentes à hidroxilação da estrutura do AM.¹⁸ Além disso, diversos sinais com m/z 251, 191, 168 e 160 mostram que ocorre a quebra do anel do corante após sucessivas hidroxilações, podendo acarretar na mineralização do composto, formando CO_2 e H_2O . Na Figura 3S (Material Suplementar) são mostrados possíveis intermediários de reação observadas nas análises por ESI-MS.

CONCLUSÃO

O presente trabalho apresenta a obtenção de carvão com partículas de óxido de ferro finamente dispersas na sua superfície. É importante ressaltar que os materiais foram obtidos diretamente da pirólise da mistura de um precursor carbonáceo com sal de ferro sem a etapa de impregnação. Os materiais apresentaram elevada capacidade de remoção do corante orgânico azul de metileno, principalmente a amostra contendo maior teor de ferro. Pôde-se constatar por análises via ESI-MS a geração de radicais oxidantes pela reação do H_2O_2 com as espécies de ferro dispersas no carvão, levando à formação de espécies oxidadas do corante.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Está disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

Ao CAPQ, FAPEMIG, CNPq e à CAPES pelo suporte financeiro e realização das análises.

REFERÊNCIAS

- Costa, R. C. C.; Lelis, F.; Oliveira, L. C. A.; Fabris, J. D.; Ardisson, J. D.; Rios, R. R. A.; Silva, C. N.; Lago, R. M.; *Catal. Commun.* **2003**, *4*, 525.
- Romero, A.; Garrido, A.; Nieto-Márquez, A.; Sánchez, P.; Lucas, A.; Valverde, J. L.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *110*, 318.
- Oliveira, L. C.; Rios, R. V. A.; Sapag, K.; Fabris, J. D.; Lago, R. M.; *Appl. Clay Sci.* **2003**, *22*, 169.
- Ruiz, A. C.; Passos, F. B.; Bueno, J. M. C.; Souza-Aguiar, E. F.; Mattos, L. V.; Noronha, F. B.; *Appl. Catal., A* **2008**, *334*, 259.
- Rodríguez, P.; Reinert, L.; Comet, M.; Kighelman, J.; Fuzellier, H.; *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *106*, 102.
- Rodríguez-Reinoso, F.; Marsh, H.; *Activated carbon*, 1st ed., Elsevier: Oxford, 2006.
- Oliveira, L. C. A.; Fabris, J. D.; Rios, R. R. V. A.; Mussel, W. N.; Lago, R. M.; *Appl. Catal., A* **2004**, *239*, 253.
- <http://www.conab.gov.br/download/safra/safra>, acessada em Fevereiro 2008.
- Oliveira, L. C. A.; Guerreiro, M. C.; Gonçalves, M.; Oliveira, D. Q. L.; Costa, L. C. M.; *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 3710.
- Gonçalves, M.; Guerreiro, M. C.; Bianchi, M. L.; Oliveira, L. C. A.; Pereira, E. I.; Dallago, R. M.; *Ciência e agrotecnologia* **2007**, *31*, 1386.
- Ramos, P. H.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Lavras, Brasil, 2008.
- Salgado, J. R. C.; Gonzalez, E. R.; *Eclética Química* **2003**, *28*, 77.
- Sheldon, R. A.; Wallau, M.; Arends, I. W. C. E.; Schuchardt, U.; *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 485.
- IUPAC - International Union Pure Applied Chemistry; *Handbook*, 1982, vol. 54, p. 2201.
- Cornell, R. M.; Schwertmann, U.; *The Iron Oxides*, 3rd ed., Weinheim-VHC: New York, 2003.
- Costa, R. C. C.; Moura, F. C. C.; Ardisson, J. D.; Fabris, J. D.; Lago, R. M.; *Appl. Catal., B* **2008**, *83*, 131.
- Zazo, J. A.; Casas, J. A.; Mohedano, A. F.; Rodriguez, J. J.; *Appl. Catal., B* **2006**, *65*, 261.
- Oliveira, L. C. A.; Gonçalves, M.; Oliveira D. Q. L.; Guarieiro, A. L. N.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 925.