

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

ADILSON CANDIDO DA SILVA

**FOTOCATALISADORES HETEROGÊNEOS MAGNÉTICOS BASEADOS EM ÓXIDOS DE FERRO PARA
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA FOTÓLISE DA ÁGUA OU PARA OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS
ORGÂNICOS**

**Belo Horizonte
2013**

UFMG/ICEx/DQ.968^a

T.438^a

ADILSON CANDIDO DA SILVA

**FOTOCATALISADORES HETEROGÊNEOS MAGNÉTICOS BASEADOS EM ÓXIDOS DE FERRO PARA
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA FOTÓLISE DA ÁGUA OU PARA OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS
ORGÂNICOS**

Tese apresentada ao Departamento de Química
do Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Minas Gerais como
requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor em Ciências - Química

Belo Horizonte

2013

S586f
2013
T

Silva, Adilson Cândido da
Fotocatalizadores heterogêneos magnéticos baseados
em óxidos de ferro para produção de hidrogênio via
fotólise da água ou para oxidação de compostos
orgânicos / Adilson Cândido da Silva. 2013.
xviii, 121 f. : il.

Orientador: José Domingos Fabris.
Coorientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira.

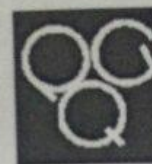
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais Departamento de Química.
Bibliografia: f. 101-115.

1. Físico-química - Teses 2. Fotocatálise - Teses 3.
Hidrogênio - Teses 4. Óxidos de ferro - Teses I. Fabris,
José Domingos, Orientador II. Oliveira, Luiz Carlos Alves
de, Coorientador III. Título.

CDU 043

UFMG

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3409-5732
FAX: 031 - 3409-5711
E-MAIL: pgquimic@.qui.ufmg.br

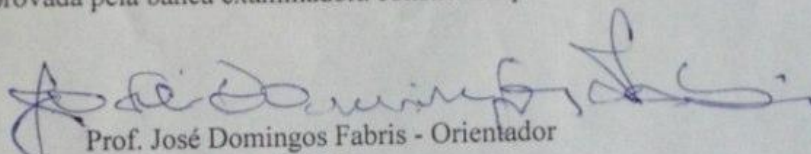


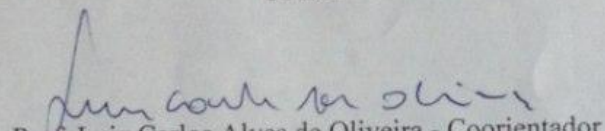
"Fotocatalisadores Heterogêneos Magnéticos Baseados em Óxidos de Ferro para
Produção de Hidrogênio Via Fotólise da Água ou para Oxidação de Compostos
Orgânicos"

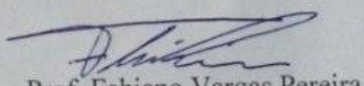
Adilson Candido da Silva

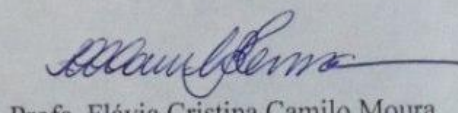
S586f
2013
T

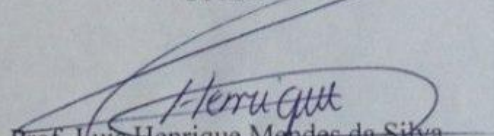
Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

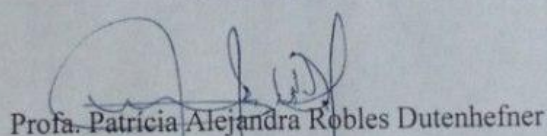

Prof. José Domingos Fabris - Orientador
UFMG


Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira - Coorientador
UFMG


Prof. Fabiano Vargas Pereira
UFMG


Profa. Flávia Cristina Camilo Moura
UFMG


Prof. Luis Henrique Mendes da Silva
UFV


Profa. Patricia Alejandra Robles Dutenhofner
UFOP

Belo Horizonte, 05 de julho de 2013.

A presente tese foi realizada sobre a orientação do Prof. José Domingos Fabris (DQ/UFMG) e co-orientação do professor Luiz Carlos Alves de Oliveira

A minha família: pai, mãe, Ariovaldo e Edenilson, que tanto amo.
DEDICO

AGRADECIMENTOS

Gostaria de começar esse agradecimento com as palavras do grande escritor Carlos Drummond de Andrade: Mas as coisas findas, muito mais que lindas, essas ficarão. Essas palavras expressam o que sinto nesse momento tão importante, e que só foi possível porque conheci muitas pessoas, e cada uma teve sua contribuição durante essa trajetória. Para essas pessoas gostaria de deixar meus sinceros agradecimentos.

A Deus, pela vida, por colocar no meu caminho tantas pessoas maravilhosas e sempre ótimas oportunidades.

Ao meu co-orientador e grande amigo, Luiz Carlos Alves de Oliveira, pela confiança, ensinamentos, paciência e pela grande amizade.

Ao meu orientador, José Domingos Fabris, pela ajuda constante, ensinamentos e amizade.

Ao meu grande amigo e colaborador Marcio César Pereira.

Ao meu pai, Antônio e minha mãe, Benedita, pelo amor e carinho, pelos exemplos e pela contribuição indispensável.

Aos meus irmãos, Ariovaldo e Edenilson, pelo amor, amizade e pela torcida sempre.

A minha namora Jéssica por toda amizade, incentivo e paciência sempre. E a toda sua linda família pela amizade, confiança e alegria sempre.

A todos meus tios e tias, pelo apoio, compreensão, conselhos e principalmente pela grande amizade.

A todos meus primos que sempre estiveram tão presentes em minha vida, principalmente Anderson, Valdair, Odair e Ademir, obrigado pela amizade constante e tão forte.

A duas paixões que não estão mais presentes, mas que sempre contribuíram muito na minha vida, Vó Zara e Vô Joaquim. Sinto muito falta de vocês.

Aos meus avós, Benetida e Miguel, por estarem sempre presentes em todas as etapas da minha vida e à minha vó pelos valiosos conselhos.

Aos meus primeiros irmãos de Lavras, Gonzoca, Baduga, Fernando, Saulo, Cuiabano, Breguete, Edinho, Pezudo, Adriano, Anselmo, João Gir, Milinho, Galo, Ney, Carlão, Gilson, Seu Hamilton, Zazá, Danilão, Matheus, Espeto, Maizena, Helon, muito obrigado por todos os dias de amizade que passamos juntos. Espero ter a oportunidade de sempre nos vermos.

Aos outros grandes amigos, Eder Bruno, Jerônimo, Caconde, Cristina, Nanuque, Esmigol, Pitangui, Dieguito, Adriano (Ronaldo), Cacildo.

Aos amigos do laboratório em Lavras Maraisa, Sara, Iara, kele, Gui, João, Aline Lefol, Franciane, Dedé, Elaine, Roberta, Paulize, Eliane, Diana, Cleiton, Vássia, Lilian, Renata, Amanda, Aline (Mikina), Nayarinha, Mayara, Anelise, Isabela.

Aos amigos do laboratório, Luis Carlos, Cassius, Ana Rosa, Sara, Amanda, Jessica, Almerindo, Diana, Marcio, Henrique, Victor, Talita, Polyane, Jake, Priscila, Giovala, Laura, Jubert.

Aos amigos da república em BH, eudes, Eric e Marcio.

Aos professores Karim Sapag e Rolando da Universidade Nacional de San Luis, por toda hospitalidade e amizade durante o período sanduíche. E todos os amigos de San Luis, Deicy, Andres, Euge, Jhonny, Octavio, Sebastian, Juan, Gamal, Monika, Keyla e todos os outros hermanos.

Aos meus grandes amigos de Estiva, João batata, Sidney, Wando, Zecão, Michel, Valceli, João, Jair, Fabinho, Wando.

E a todas as outras pessoas que conheci durante esta jornada. Muito obrigado.

Olhe cada caminho com cuidado e atenção. Tente-o quantas vezes julgar necessário. Então, faça apenas a si mesmo uma pergunta: possui esse caminho um coração? Em caso afirmativo, o caminho é bom. Caso contrário, ele não tem a menor importância

Carlos Castaneda

RESUMO

Este texto de tese é dividido em duas partes maiores: (i) experimental e (ii) modelagem teórica. A experimental pode ser subdividida em quatro partes principais: (a) síntese, caracterização e o inédito estudo das propriedades fotocatalíticas de δ -FeOOH, para a produção de hidrogênio gasoso via fotólise da água; (b) síntese, caracterização e estudo das propriedade fotocatalíticas de compósitos baseados δ -FeOOH/Ni(OH)₂, para a produção de hidrogênio gasoso via fotólise da água; (c) síntese, caracterização e estudo fotocatalítico de δ -FeOOH contendo nióbio na oxidação da molécula modelo azul de metileno e (d) preparo de fotocatalisadores a partir de rejeitos da mineração de nióbio ricos em óxidos de ferro. Da modelagem teórica da estrutura de banda do δ -FeOOH puro, do δ -FeOOH dopado com níquel e do δ -FeOOH dopado com nióbio, a transferência de cargas no δ -FeOOH ocorre dos átomos de oxigênio para átomos de ferro. A incorporação de níquel não causa mudança significativas do valor do *band gap* (banda proibida) do material.

O δ -FeOOH foi usado para produção de hidrogênio a partir da decomposição molecular fotocatalítica da água, por radiações ultravioleta ou visível. Sob radiação UV, o material produz 548,4 $\mu\text{mol h}^{-1}$ de hidrogênio gasoso; no escuro, não há efetivamente qualquer produção de hidrogênio. Para fins comparativos, o TiO₂ (P-25 Degussa) foi testado produzindo 52 $\mu\text{mol h}^{-1}$ de hidrogênio. A reação também foi conduzida com Na₂CO₃, como reagente de sacrifício. Nessas condições, a produção de hidrogênio aumentou significativamente, passando para 1164,7 $\mu\text{mol h}^{-1}$. A reação foi testada sob luz visível. Foi produzido hidrogênio gasoso na taxa de 10,9 $\mu\text{mol h}^{-1}$. Este resultado mostra que o fotocatalisador pode efetivamente ser também ativado pela luz visível.

O compósito δ -FeOOH/Ni(OH)₂ foi estudado na produção de hidrogênio sob radiação visível. Pôde-se observar que a incorporação de Ni(OH)₂ é importante para estimular a produção de H₂. O δ -FeOOH puro produz 10 $\mu\text{mol h}^{-1}$, enquanto que o material com 20% de Ni(OH)₂ produz 30 $\mu\text{mol h}^{-1}$. Este resultado sugere que o Ni(OH)₂ pode atuar como co-catalisador na reação fotocatalítica.

O δ -FeOOH dopado com nióbio foi testado na fotoxidação de azul de metileno 100 mgL⁻¹ sob radiação ultravioleta. O material sem a presença de nióbio remove cerca de 10,2 % da coloração, após 120 minutos de reação, enquanto o material dopado com 10,0 % em massa de nióbio apresentou remoção de 92,6% de remoção de coloração, após 10 minutos de reação. Estes dados mostram a importância da incorporação de Nb, para reações fotocatalíticas de degradação de moléculas orgânicas, por um mecanismo provável de retardamento da recombinação do par elétron-burraco, que explicaria a alta atividade fotocatalítica.

Na quarta parte experimental do trabalho, amostras de rejeito de mineração de nióbio, fornecidas pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM; Araxá, MG), foram tratadas no propósito de se obter materiais fotocataliticamente ativos. O rejeito é majoritariamente composto por hematita (α -Fe₂O₃; aproximadamente, 59 % em massa) e magnetita (Fe₃O₄; aproximadamente, 41 % em massa). Os materiais foram usados na fotodegradação de moléculas modelos, de azul de metileno, vermelho do congo e alaranjado de metila. Sob radiação ultravioleta, o material natural apresentou maior remoção do alaranjado de metila, com uma

constante de velocidade de reação de $0,00205 \text{ min}^{-1}$. O material tratado a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ apresenta maior remoção para molécula de azul de metileno, com uma constante de velocidade de $0,00751 \text{ min}^{-1}$. O material tratado a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ apresenta maior remoção para a molécula de vermelho do congo, com constante de velocidade de $0,00738 \text{ min}^{-1}$.

ABSTRACT

This thesis is divided into two major parts: (i) experimental and (ii) theoretical modeling. The experiments can be subdivided into four major parts: (a) Synthesis, characterization and study of the photocatalytic properties of δ -FeOOH to produce gaseous hydrogen via water photolysis (b) Synthesis, characterization and study of the photocatalytic properties of composites based on δ -FeOOH/Ni(OH)₂ for the production of hydrogen gas via water photolysis (c) Synthesis, characterization and photocatalytic study of δ -FeOOH containing niobium in the oxidation of methylene blue dye as model molecule (d) Preparation of photocatalysts from niobium mining tailings, rich in iron oxides. The theoretical modeling of the band structure of the pure δ -FeOOH, the nickel doped δ -FeOOH and niobium doped δ -FeOOH shows that the charge transfer occurs from oxygen to iron atoms. The addition of nickel did not cause significant change in the value of band gap of the material.

The δ -FeOOH was used for production of molecular hydrogen from photocatalytic decomposition of water under ultraviolet (UV) and visible light. Under UV irradiation, the material produces 548.4 micromolh⁻¹ of gaseous hydrogen. However, in the dark, there is no production of hydrogen. For comparative purposes, TiO₂ (Degussa P-25) was tested, yielding 52 molh⁻¹ of hydrogen. The reaction was also conducted with Na₂CO₃ as sacrifice reagent. In these circumstances, hydrogen production increased significantly, reaching 1164.7 micromolh⁻¹. The reaction was tested under visible light and hydrogen gas was produced at the rate of 10.9 molh⁻¹. This result shows that the photocatalyst can also be effectively activated by visible light.

The composite δ -FeOOH/Ni(OH)₂ was studied in the production of hydrogen under visible radiation. It was observed that the incorporation of Ni(OH)₂ is important to stimulate the production of H₂. The pure δ -FeOOH produces 10 molh⁻¹, while the material with 20% of Ni(OH)₂ produces 30 molh⁻¹. These results suggest that Ni(OH)₂ can act as a co-catalyst in photocatalytic reaction.

The niobium-doped δ -FeOOH was tested in photooxidation of methylene blue dye under ultraviolet radiation. The material without the presence of niobium removes 10.2 % of staining after 120 minutes of reaction, while the material doped with 10.0 wt% of niobium showed 92.6% of stain removal after 10 minutes of reaction. These data show the importance of the incorporation of Nb for photocatalytic degradation reactions of organic molecules by a delay in the recombination of the electron-hole pair, which would explain the high photocatalytic activity.

In the fourth part of the experimental work, samples of tailing from niobium mine, provided by the Company of Metallurgy and Mining (CBMM; Araxá MG) was treated, in order to obtain photocatalytically active materials. The waste is primarily composed of hematite (α -Fe₂O₃; approximately 59 wt%) and magnetite (Fe₃O₄; approximately 41 wt%). The materials were used in photooxidation of model molecules methylene blue, congo red and orange methyl. Under ultraviolet light, the natural material showed greater removal of methyl orange, with a reaction rate constant of 0.00205 min⁻¹. The material treated at 500 °C provides greater removal of

methylene blue molecule with a rate constant of 0.00751 min^{-1} . The material treated at $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ has the highest removal capacity for the congo red molecule with speed constant 0.00738 min^{-1} .

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema simplificado dos níveis de energia da estrutura eletrônica do semicondutor e produção de hidrogênio.

Figura 2: Esquema simplificado dos níveis de energia da estrutura eletrônica do semicondutor, e formação de espécies reativas.

Figura 3: Célula unitária do δ -FeOOH, onde os átomos de ferro estão representados em verde, e os átomos de hidrogênio e oxigênio, em vermelho.

Figura 4: Estrutura cristalina da hematita (adaptado de Silva *et al.* 2011).

Figura 5: Energia específica de alguns combustíveis.

Figura 6: Figuração esquemática comparativa entre a “fotossíntese natural” e o que, no sentido químico, poderia ser entendido como “fotossíntese artificial”. Em ambos os processos são produzidos combustíveis para geração de energia. A luz se refere à luz solar ou luz artificial.

Figura 7: Esquema simplificado dos níveis de energia da estrutura eletrônica do semicondutor e os principais processos envolvidos na reação fotocatalítica.

Figura 8: Espectro da radiação solar.

Figura 9: Célula eletroquímica usada nos testes de produção de H_2 . (R = eletrodo de referência, T = eletrodo de trabalho, C = contra-eletrodo).

Figura 10: Esquema simplificado do reator usado na oxidação de azul de metileno sob radiação UV.

Figura 11: Padrão de difração de raios X da amostra de δ -FeOOH.

Figura 12: (a) Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da amostra de δ -FeOOH. (b) Distribuição do tamanho de poros usando o método BJH.

Figura 13: (a) Espectro de reflectância difusa da amostra de δ -FeOOH. Em detalhe, $[F(R_\infty)hv]^2$ vs. hv para determinação da energia de *band gap*. (b) δ -FeOOH preparado em nosso laboratório.

Figura 14: Espectros Mössbauer da amostra de δ -FeOOH a 298 e 20 K.

Figura 15: Microscopia eletrônica de transmissão (a) alta resolução (b) e distribuição de tamanho de partículas (c).

Figura 16: Proposta do efeito de tamanho de partícula do material na fragmentação da água.

Figura 17: (a) Voltamogramas de uma solução de NaOH 1 M pura e após adição de H_2 gasoso. (b) Aumento da densidade de corrente elétrica devido à adição de H_2 gasoso à solução de NaOH.

Figura 18 Curvas de densidade de corrente medida no escuro e na presença de uma lâmpada UV de 15 W. Massa de δ -FeOOH = 10 mg, volume de NaOH 1 M = 10 mL.

Figura 19: Voltametria cíclica do sistema antes e após borbulhar O_2 .

Figura 20: Densidade de corrente para produção de oxigênio, em função do tempo, na presença e na ausência de δ -FeOOH, na presença de uma lâmpada UV de 15 W. Massa de δ -FeOOH = 10 mg, volume de NaOH 1 M = 10 mL.

Figura 21: Densidade de corrente em função do tempo na presença de lâmpada UV 15 W, 10 mg de TiO₂ (P-25, Degussa) e 10 mg de δ -FeOOH como fotocatalisador, 10 mL de uma solução de NaOH 1 M.

Figura 22: Densidade de corrente em função do tempo na presença de lâmpada UV 15 W, 10 mg de δ -FeOOH, como fotocatalisador, 10 mL de uma solução de NaOH 1 M e 0,5 mol de Na₂CO₃.

Figura 23: Densidade de corrente em função do tempo de incidência de luz solar, 10 mg de δ -FeOOH como fotocatalisador e 10 mL de uma solução de NaOH 1 M. $E_{ox} = 0,6$ V.

Figura 24: Quantidade de H₂ produzido em função da quantidade de δ -FeOOH. Volume de NaOH 1 M = 10 mL. Lâmpada visível 15 W, tempo de reação = 500 s.

Figura 25: Superfície de contornos de densidade eletrônica do δ -FeOOH (a) gráfico de densidade de estados do δ -FeOOH.

Figura 26: (a) Gráfico de Densidade de Estados do δ -FeOOH dopado com níquel (b) Superfície de contorno de densidade eletrônica do δ -FeOOH dopado com níquel.

Figura 27: Padrão de difração de raios-x, para os materiais puro ou dopados com níquel.

Figura 28: Espectro Mössbauer à 298 K, das amostras δ -FeOOH/Ni(OH)₂.

Figura 29: Adsorção/dessorção de N₂, para os materiais.

Figura 30: Reflectância difusa na região do uv-visível dos materiais.

Figura 31: Microscopia Eletrônica de Varredura, para os materiais.

Figura 32: Densidade de corrente em função do tempo na presença de lâmpada UV 15 W, 10 mg de 10 mg de δ -FeOOH puro ou composto com Ni(OH)₂ como fotocatalisador, 10 mL de uma solução de NaOH 1 M.

Figura 33: Representação esquemática do mecanismo oxidação fotocatalítica de azul de metileno na presença de δ -FeOOH contendo Níquel.

Figura 34: Padrão de difração de raios-x das amostras de δ -FeOOH contendo 0, 2,5, 5 e 10 %massa de Nb.

Figura 35: Reflexão 100 do δ -FeOOH contendo 0, 2,5, 5 e 10 %massa de Nb.

Figura 36: Perfil de redução à temperatura programada das amostras de δ -FeOOH contendo 0, 2,5, 5 e 10 %massa de Nb.

Figura 37: (a) Reflectância difusa na região do UV-visível e (b) $[F(R)hv]^2 \times hv$, para cálculo do *band gap* usando o método de Tauc.

Figura 38: (a) Espectroscopia Ramam para os materiais.

Figura 39: Adsorção/dessorção de N₂, para os materiais.

Figura 40: Microscopia eletrônica de transmissão (a,b) δ -FeOOH (c,d) δ -FeOOH-Nb10%.

Figura 41: Cinética de descoloração de azul de metileno 100 mgL^{-1} por adsorção.

Figura 42: Cinética de degradação fotocatalítica de azul de metileno 100 mgL^{-1} .

Figura 43: Capacidade de remoção de azul de metileno em função do teor de Nb.

Figura 44: Representação esquemática do mecanismo oxidação fotocatalítica de azul de metileno na presença de $\delta\text{-FeOOH}$ contendo Nb.

Figura 45: Mineração de nióbio da companhia brasileira de mineração e metalurgia, Araxá- MG.

Figura 46: Esquema simplificado do preparo dos materiais.

Figura 47: Microscopia eletrônica de varredura para as amostras: natural (a), W500 (b) W1000 (c).

Figura 48: Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe , à 298 K, para os materiais.

Figura 49: Difrátogramas de raios-X dos materiais com refinamento de Rietveld.

Figura 50: Teor das fases de ferro por Mössbauer e difração de raios-x.

Figura 51: Análise termogravimétrica em atmosfera oxidante (O_2), para o material natural.

Figura 52: Perfil de redução à temperatura programada para os materiais.

Figura 53: Reflectância difusa na região do UV-visível (a) e cálculo do *band gap*, pelo método de Tauc do para os materiais.

Figura 54: Perfil de ponto de carga zero para os materiais.

Figura 55: Estrutura das moléculas modelo: (a) azul de metileno (b) vermelho do congo e (c) alanjado de metila.

Figura 56: Cinética de descoloração das moléculas modelos na presença de radiação UV.

Figura 57: Cinética de remoção fotocatalítica das moléculas modelos estudadas.

Figura 58: Lei de velocidade para as reações.

Figura 59: Espectrometria de massas das reações após 180 minutos para o material 500.

Figura 60: Esquema proposto para fotocatalise usando o material aquecido a $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Produção de H₂, para diferentes fotocatalisadores, usando radiação ultravioleta e CH₃OH aquoso, como reagente de sacrifício.

Tabela 2. Produção de H₂, para diferentes fotocatalisadores, usando radiação visível e CH₃OH aquoso, como reagente de sacrifício.

Tabela 3. Dados cristalográficos do δ-FeOOH.

Tabela 4. Relação entre produção de hidrogênio obtido e área específica dos materiais.

Tabela 5. Análise elementar das amostras dopadas com nióbio.

Tabela 6. Análise química dos materiais, antes e após extração química com ditionito-citrato-bicarbonato ou oxalato de amônio.

Tabela 7. Parâmetros hiperfinos para os espectros Mössbauer, obtidos à temperatura ambiente.

Tabela 8. Tamanho de cristalito calculado usando a equação de Scherrer

Tabela 9. Área específica (BET), para os materiais.

Tabela 10. Constantes de velocidade, para as reações fotocatalíticas.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1 INTRODUÇÃO	1
1.2 OBJETIVOS.....	5
CAPÍTULO 2: FUNDAMENTOS CONCEITUAIS	7
2.1 ÓXIDOS DE FERRO	8
2.1.1 δ -FeOOH.....	9
2.1.2 Hematita (α -Fe ₂ O ₃).....	9
2.2 NIÓBIO.....	11
2.3 HIDROGÊNIO.....	12
2.4 . FOTOCATÁLISE.....	18
CAPÍTULO 3: METODOLOGIA	22
3.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS.....	23
3.1.1 Síntese das nanopartículas de δ -FeOOH.....	23
3.1.2 Síntese de nanopartículas de composto δ -FeOOH/Ni(OH) ₂	23
3.1.3 Síntese de nanopartículas de δ -FeOOH dopado com nióbio.....	23
3.1.4 Materiais a partir de rejeitos de mineração de nióbio	23
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	23
3.2.1 Análises Químicas	23
3.2.2 Espectroscopia no infravermelho.....	24
3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura	24
3.2.4 Difratomia de raios X.....	24
3.2.5 Espectroscopia Mössbauer	24
3.2.6 Redução química a temperatura programada (RTP)	25
3.2.7 Áreas BET e TG.....	25
3.2.8 Reflectância difusa no UV-visível	25
3.2.9 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	26
3.2.10 Cálculos teóricos.....	26
3.3 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E OXIDAÇÃO DO CORANTES VIA FOTOCATÁLISE.....	26
3.3.1 Testes fotocatalíticos de produção de hidrogênio.....	26
3.3.2 Oxidação de azul de metileno, vermelho do congo e alaranjado de metila via fotocatalise....	27
3.3.3 Estudo dos possíveis intermediários de reação	28
CAPÍTULO 4: TESTES FOTOCATALÍTICOS COM δ-FEOOH	29
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO δ -FEOOH	30

4.1.1 Difractometria de Raios-x.....	30
4.1.2 Área superficial específica	31
4.1.3. Reflectância difusa no UV-visível	31
4.1.4. Espectroscopia Mössbauer	32
4.1.5. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	33
4.2 TESTES FOTOCATALÍTICOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO.....	35
4.2.1 Determinação do potencial de oxidação do H ₂	35
4.2.2 Testes de atividade fotocatalítica do δ-FeOOH para produção de H ₂	36
4.2.3 Produção de O ₂ usando δ-FeOOH e luz UV.....	37
4.2.4 Produção de H ₂ usando δ-FeOOH ou TiO ₂ como fotocatalisador	39
4.2.5 Influência de Na ₂ CO ₃ na produção de H ₂	40
4.2.6 Produção de H ₂ usando δ-FeOOH e luz visível	41
4.2.7 Influência da quantidade de δ-FeOOH na produção de H ₂	43
4.2.8 Cálculos teóricos.....	44
4.3 CONCLUSÕES PARCIAIS - δ-FeOOH	45
CAPÍTULO 5: EFEITO DO NI(OH)₂ NA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO δ-FeOOH	47
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO δ-FeOOH/Ni(OH) ₂	48
5.1.1 Difractometria de Raios-x.....	49
5.1.2 Espectroscopia Mössbauer	50
5.1.3 Área específica BET	51
5.1.4 Reflectância difusa no UV-visível	52
5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	53
5.2.6 Produção de H ₂ usando os compósitos δ-FeOOH/Ni(OH) ₂ e luz visível.....	54
5.3 CONCLUSÕES PARCIAIS.....	57
CAPÍTULO 6: EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE NIÓBIO NA ATIVIDADE	
FOTOCATALÍTICA DO δ-FeOOH	58
6.1. CARACTERIZAÇÃO DO δ-FeOOH DOPADO COM NIÓBIO.....	59
6.1.1 Análise elementar via ICPOES	59
6.1.2 Difractometria de Raios-x.....	59
6.1.3 Redução química a temperatura programada	61
6.1.4 Reflectância difusa no UV-visível	63
6.1.5 Espectroscopia Raman.....	64
6.1.6 Área específica BET.....	65

6.1.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	66
6.2 Testes fotocatalíticos.....	68
6.3 CONCLUSÕES PARCIAIS	71
CAPÍTULO 7: PRODUÇÃO DE FOTOCATALISADORES A PARTIR DE REJEITOS	
CONTENDO ÓXIDOS DE FERRO	72
7.1. PREPARO DOS MATERIAIS PELO TRATAMENTO TÉRMICO	73
7.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	75
7.2.1. Caracterização dos materiais	75
7.2.1.1. Análise química via ICPOES	75
7.2.1.2 Microscopia eletrônica de varredura	76
7.2.1.3. Espectroscopia Mössbauer à temperatura do ambiente	78
7.2.1.4. Difração de raios-X.....	80
7.2.1.5 Análise termogravimétrica (TG).....	82
7.2.1.6 Redução à temperatura programada (RTP)	83
7.2.1.7. Reflectância difusa do UV-visível	85
7.2.1.8 Área específica e ponto de carga zero para os materiais.....	86
7.2.2. Testes fotocatalíticos.....	88
7.2.2.1. Fotodegradação de azul de metileno, vermelho do congo e alaranjado de metila	88
7.2.2.2. Monitoramento das reações via espectrometria de massas.....	92
7.3. CONCLUSÕES PARCIAIS.....	94
CAPÍTULO 8: CONCLUSÕES GERAIS DO TRABALHO.....	96
CAPÍTULO 9: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100
10. ANEXOS	116
10.1 ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS	116
10.2 PATENTES.....	118
10.3 PREMIOS E DISTINÇÕES	119
10.4 TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS.....	120

Capítulo 1: Introdução e objetivos

1.1 INTRODUÇÃO

A busca por novas tecnologias favoráveis ao meio ambiente tem sido foco atual da pesquisa científica. Trabalhos recentes têm buscado novas tecnologias para remediação ambiental; enquanto outros buscam novas tecnologias para produção de energias mais limpas, e renováveis. Dentre as tecnologias estudadas, pode-se destacar a fotocatalise, que pode tanto ser usada afins de remediação ambiental como para produção de hidrogênio por fotodecomposição da água (1-4).

O primeiro trabalho sobre fotocatalise foi reportado por Fujishima e Honda (1972). Os autores reportaram a produção fotocatalítica de hidrogênio a partir da água, em presença de TiO_2 (5). O primeiro trabalho de investigação científica sobre aplicação de fotocatalise na remediação ambiental foi realizado por Pruden e Ollis (1983) e relatava a degradação de clorofórmio e de tricloroetileno, iluminando uma suspensão contendo TiO_2 (6-7).

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação do semicondutor por luz, solar ou de fonte artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC); a região entre as duas bandas de energia é denominada *band gap*. A absorção de fótons com energia da dimensão do valor de energia de *band gap* promove um elétron (e^-) da banda de valência para a banda de condução, com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência (8). A literatura cita vários materiais que comumente são usados como fotocatalisadores. Pode-se destacar: 36,2% materiais baseados em TiO_2 , 18,8% oxissulfetos, 17,4% compósitos, 10,9% outros óxidos, 5,8% outros semicondutores, 5,8% não semicondutores e 5,1% de oxinitretos (9).

Hidrogênio molecular (H_2) gasoso é uma alternativa tecnológica ambientalmente favorável, para (i) produção de energia (i.1) por combustão direta do gás, (i.2) produção de combustíveis líquidos (hidrocarbonetos), por processos industriais, como Fischer-Tropsch e (i.3) produção de eletricidade por pilhas a combustível ou (ii) outros processos industriais que envolvem redução química. Na prática, o uso em escala do gás para fins energéticos ainda é, efetivamente, uma promessa desafiadora, por dificuldades tecnológicas de geração e separação do hidrogênio, em bases economicamente viáveis.

A produção fotocatalítica de hidrogênio a partir da água, sobretudo por fonte de luz solar, é tema científico que lastreia o enorme apelo tecnológico (10-11), sobretudo nos tempos atuais, em que muitas atividades produtivas, com elevadas escalas de demandas de energia, conflitam com os esforços crescentes e os permanentes desafios de se vincular crescimento econômico e bem-estar humano, com preservação ambiental. É base para o assim conhecido crescimento sustentável dos sistemas produtivos, industriais, agrícolas e de outros bens primários.

A maior parte do hidrogênio hoje, ainda é produzida a partir do gás natural, um combustível de origem fóssil. A via industrial de geração, sua eficiência energética e o impacto ambiental, ditarão a futura fonte dominante de energia e suas viabilidades econômicas (12-13)

O hidrogênio ainda não é fonte de energia amplamente usada, sobretudo devido ao alto custo de produção envolvido. A eletrólise fotovoltaica da água tende a se tornar mais competitiva, na medida em que seu custo baixar, com os avanços tecnológicos, de equipamentos e processos mais eficientes. Alternativamente, a fotólise molecular fotocatalisada da água oferece um caminho promissor para produção de hidrogênio, de forma limpa, de baixo custo e ambientalmente sustentável, de uma fonte indireta de energia amplamente disponível: a energia solar (12-14)

A produção de hidrogênio por fotocatalise exige fotogeração de pares de elétron/buraco, em um semicondutor. Na produção fotocatalítica de hidrogênio, os elétrons da banda de condução são importantes para reduzir os prótons da água e gerar moléculas de hidrogênio (15). Para iniciar a produção de hidrogênio, o nível da banda de condução do semicondutor deve ser mais negativo do que o potencial de redução dos prótons, isto é, $E = 0 \text{ V vs normal}$ (ou *standard*; SHE) *hydrogen electrode* (NHE) em $\text{pH} = 0$ (16). As equações que descrevem o processo são:

$2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	$E^0 = -1,23 \text{ V}$
$4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_{2(g)}$	$E^0 = 0 \text{ V}$
$2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow 2\text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$	$E^0 = -1,23$

Pode-se observar pelas reações acima, que ocorrem simultaneamente a redução de prótons da água levando a produção de $\text{H}_{2(g)}$, e a oxidação da água o que leva a produção de $\text{O}_{2(g)}$.

Essencialmente, o que caracteriza um semicondutor é principalmente a energia de *band gap*. A Figura 1 apresenta um esquema simplificado ilustrativo dos níveis de energia, da estrutura eletrônica de um semicondutor.

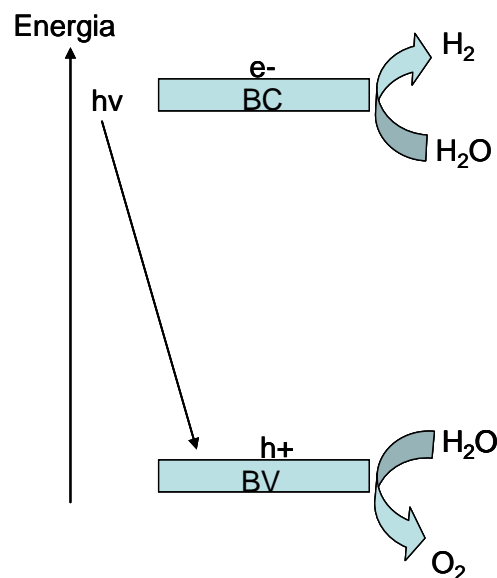


Figura 1: Esquema simplificado dos níveis de energia da estrutura eletrônica do semicondutor e produção de hidrogênio e oxigênio.

Na maioria dos trabalhos de pesquisa sobre geração fotocatalítica de hidrogênio, utiliza-se o TiO_2 como fotocatalisador (16), por ser um semicondutor estável, barato, resistente à corrosão, abundante e não-tóxico. Entretanto, a *band gap* de 3,2 eV (energia correspondente à radiação ultravioleta) limita sua utilização, para produção de hidrogênio a partir da energia solar (17).

Na oxidação de moléculas orgânicas, diferentemente do mecanismo de produção de hidrogênio o buraco formado na banda de valência desempenha o papel mais importante. Após a absorção do fóton pelo semicondutor, o buraco (espécie oxidante) formado na banda de valência, reage com moléculas de água formando radicais hidroxilas, que são altamente oxidantes, ou a molécula problema pode doar elétrons, sendo oxidada. A Figura 2 ilustra o esquema da formação de espécies reativas no semicondutor (18).

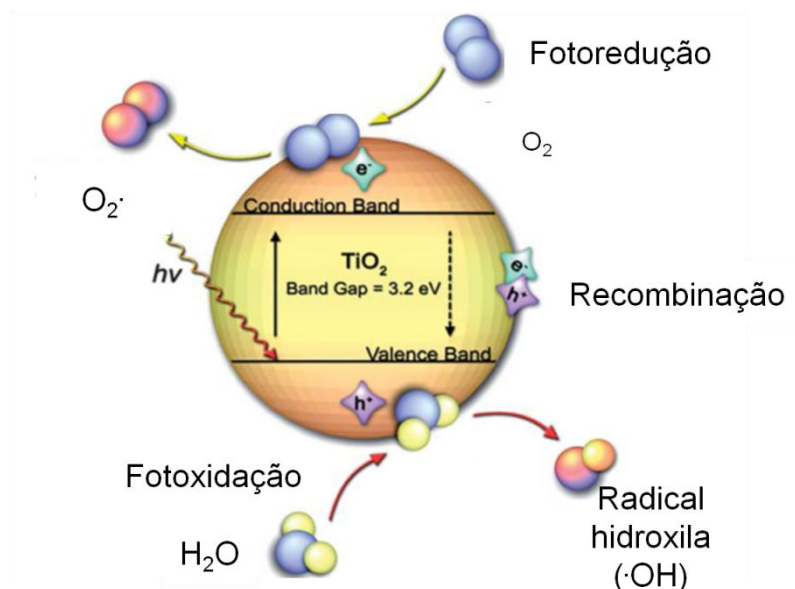


Figura 2: Esquema simplificado dos níveis de energia da estrutura eletrônica do semicondutor e formação de espécies reativas. Fonte: Tung & Daoud 2010.

Na oxidação de compostos orgânicos via fotocatalise, várias podem ser as formas da molécula ser oxidada. As moléculas de água adsorvida na superfície reagem com os buracos formados, gerando radicais hidroxilas altamente reativos, que podem reagir com as moléculas orgânicas presentes no meio. As moléculas de oxigênio dissolvido podem reagir com os elétrons da banda de condução, gerando espécies O_2^- , que também são reativas, podendo assim oxidar compostos orgânicos. Outra possibilidade é a doação de elétrons da molécula orgânica para o buraco formado na banda de valência. Um método interessante para se estudar os mecanismos dessas reação é a técnica de espectrometria de massas por ionização com electrospray (19).

Outros entraves científico-tecnológicos para uso da fotocatalise são:

(1) Rápida recombinação do par elétron/buraco fotogerados: Os elétrons da banda de condução podem se recombinar rapidamente com os buracos da banda de valência, liberando a energia absorvida na forma de calor ou fótons, essa recombinação depende da cristalinidade do material.

(2) Formação dos sítios superficiais: Após a absorção do fóton, é preciso a formação dos sítios doadores de elétrons na superfície do material; esse passo depende principalmente da área específica do material.

(3) Uso de radiação ultravioleta: a *band gap* do TiO_2 é de 3,2 eV, que corresponde à energia da radiação ultravioleta; apenas 4 % da radiação solar estão nessa faixa de energia. Assim, o desenvolvimento de fotocatalisadores que absorvam no visível ganha importância. Para, isso é importante conhecer-se a estrutura de bandas do material (20-21).

Esforços científicos consideráveis para se equacionar e dar alternativas plausíveis aos problemas mencionados anteriormente e tornar o uso da fotocatalise para produção de hidrogênio a partir da água, ou a remediação ambiental tecnologicamente e economicamente viável. A agregação de substâncias doadoras de elétrons (inibidores de buracos), o desenvolvimento de suportes com metais nobres, a dopagem com íons metálicos e a utilização de compósitos semicondutores (22-23) são parte desses esforços e se mostraram variavelmente eficazes, no aumento da atividade dos fotocatalisadores.

A literatura científica apresenta vários trabalhos visando à produção de hidrogênio a partir da água e/ou remediação ambiental, por ação fotocatalítica de materiais baseados em ferro ou nióbio (24-25). A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) tem *band gap* de 2,2 eV, o que pode possibilitar a utilização de luz visível para geração do par elétron/buraco e tornar os processos de produção de hidrogênio a partir da água viáveis. Além disso, a dopagem da hematita com nióbio adequa as propriedades fotocatalíticas da hematita à faixa da radiação visível (26-27). Atualmente, um grande número de elementos dopantes, como Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Ti^{4+} , Pt^{4+} , V^{5+} têm sido incorporado na estrutura de hematita na busca de se aumentar a atividade fotocatalítica (15).

Óxidos de nióbio aumentam significativamente a atividade catalítica e prolonga o tempo de vida do catalisador, quando pequenas quantidades são adicionadas aos diferentes catalisadores. Em geral, são empregados óxidos mistos, incluindo $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, Nb-Zeólita, Nb-MCM-41 (28-29).

1.2 OBJETIVOS

Os objetivos mais gerais do presente projeto consistem no desenvolvimento de novos materiais com elevada capacidade para produção de hidrogênio a partir da fotólise da água, ou degradação de compostos orgânicos, utilizando-se a radiação ultravioleta ou visível, como fonte de luz. Os objetivos específicos podem ser divididos em quatro:

1. Preparação, caracterização e avaliação da atividade catalítica do $\delta\text{-FeOOH}$ puro na produção de hidrogênio *via* fotólise da água. Análise da estrutura de bandas por cálculos teóricos. Estudo comparativo com TiO_2 (P25 degussa) sob radiações ultravioleta e uso de agentes de sacrifício (Na_2CO_3).
2. Preparação e caracterização de compósitos $\delta\text{-FeOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ com 5, 15 e 20 massa% de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, estudo da atividade catalítica na produção de hidrogênio usando radiação visível.
3. Preparação e caracterização de $\delta\text{-FeOOH}$ dopado nióbio em diferentes proporções: 2,5, 5 e 10 massa%. Avaliação da atividade fotocatalítica na degradação de azul de metileno sob radiação ultravioleta.
4. Produção de fotocatalisadores partir de rejeitos da mineração de nióbio, ricos em hematita e magnetita. Caracterização dos materiais obtidos por diferentes técnicas. Testes fotocatalíticos na

degradação azul de metileno, vermelho do congo e alaranjado de metila, utilizando-se radiação ultravioleta.

Capítulo 2: Fundamentos conceituais

2.1 ÓXIDOS DE FERRO

Materiais à base de óxidos de ferro têm sido amplamente usados em diferentes propósitos tecnológicos, como em medicina, química, física, geologia, biologia e mineralogia, em razão das suas propriedades eletrônicas, estruturais, catalíticas, magnéticas, abundância natural, facilidade de síntese, acessibilidade a diferentes estados de oxidação e cristalinidade. Tudo isso abre perspectivas para as mais diversas aplicações tecnológicas (29-32).

Em catálise, são amplamente estudados para diversas reações químicas, como: (i) síntese de estireno (33), (ii) deslocamento gás-água ou *gas shift reaction* (34), (iii) oxidação de compostos orgânicos (35), (iv) fotocatalise para oxidação de contaminantes orgânicos em água (35) e (v) fotólise da água para obtenção de hidrogênio (36).

Recentemente, pode-se notar claramente o interesse do uso de óxidos de ferro em técnicas de procedimentos biomédicos, principalmente como materiais para hipertermia magnética, agentes carreadores de drogas e para contraste, para obtenção de imagens, por ressonância magnética nuclear (37).

Os compostos de ferro de maior interesse tecnológico, nos aspectos ora citados, têm formas químicas variadas. Fases cristalinas muito comuns, no ambiente natural, são: hematita (α -Fe₂O₃), maghemita (γ -Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄) goethita (α -FeOOH), ferridrita (Fe₅HO₈ * 4H₂O) e lepidocrocita (γ -FeOOH), além da espécie δ -FeOOH (38).

Mohapatra e colaboradores, 2010, propuseram uma nova rota síntese para obtenção de goethita nanoparticulada. Os autores realizaram a síntese na presença de sulfato de hidrazina, em diferentes pH. Nos pHs abaixo de 7, ocorre formação de outras fases como schwertmanita e ferridrita. No pH = 7, somente ocorre há formação de goethita com tamanho de partículas variando de 50-150 nm. Em pH variando de 9 à 12, ocorre também a formação de magnetita. (40). Chen & Li, 2010, sintetizaram, nanohematitas com tamanho de partículas médio de 75 nm, e nanogoethita com comprimento de 500 nm, o método usado foi co-precipitação simples. Os autores testaram os materiais na adsorção de cobre (II), em meio aquoso. Os materiais removerão 149,25 mg/g e 84,46 mg/g de cobre da solução, para nanogoethita e nanohematita, respectivamente (41).

Liu et al., 2010 preparam um nanotubo baseado em hematita e magnetita, usando um template de sacrifício para controlar a forma do óxido de ferro formado. O template usado foi ZnO na forma de nanotubos. Os materiais obtidos foram usados com aditivos para anodos de pilhas de íon-lítion, e apresentaram como resultado 659 mAhg⁻¹ (42).

2.1.1 δ -FeOOH

δ -FeOOH é um polimorfo de vários oxidróxidos de ferro de estruturas de coordenação e cristalográfica conhecidas, baseadas em empacotamento hexagonal, semelhante ao da hematita (α -Fe₂O₃), formado por octaedros de coordenação Fe-O (29,43). É uma espécie ferruginosa que apresenta algumas características interessantes para uso em fotocatalise, como: (i) estrutura de bandas eletrônicas com *band gap* na região do visível, que abre perspectiva para uso da radiação solar e (ii) propriedades magnéticas, que possibilitam remoção do meio reacional, com uso de um imã (39,43). A Figura 3, mostra o desenho da célula unitária do δ -FeOOH.

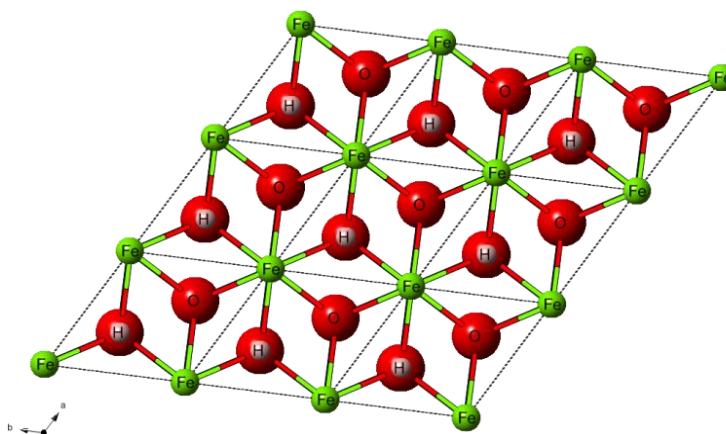


Figura 3: Representação da célula unitária do δ -FeOOH. Os átomos de ferro estão representados em verde, e os átomos de hidrogênio e oxigênio, em vermelho.

A literatura científica não apresenta muitos trabalhos relacionados à aplicação catalítica de δ -FeOOH. Apenas recentemente, o trabalho por Pereira *et al.* 2011 (39) revela mais claramente o potencial do uso desse material como fotocatalisador, para produção de hidrogênio molecular gasoso, via fotólise da água.

2.1.2 Hematita (α -Fe₂O₃)

A hematita é a forma cristalina termodinamicamente mais estável dos óxidos de ferro. Trata-se, conseqüentemente, da forma química mais comum, dentre os óxido de ferro no ambiente natural.

Tem estequiometria química correspondente à fórmula Fe₂O₃; do ponto de vista cristalino, a estrutura consiste de lâminas de octaedros compartilhando arestas, com $\frac{2}{3}$ dos sítios ocupados por Fe³⁺; o restante é arranjado regularmente, formando anéis hexagonais de octaedros (44-45). A Figura 4, mostra o desenho da célula unitária da hematita.

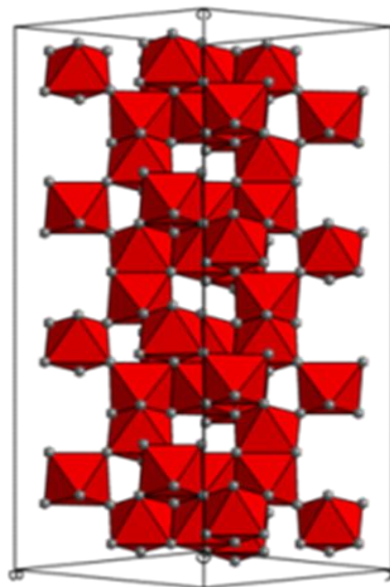


Figura 4: Estrutura cristalina trigonal hexagonal da hematita (adaptado de Silva *et al.* 2011).

A α -Fe₂O₃ tem célula unitária hexagonal formada por pares ligados de Fe(O)₆ octaédricos. É um óxido muito estável e pode ser obtido a partir do tratamento térmico da γ -Fe₂O₃ (maghemita) ou Fe₃O₄ (magnetita), por mudança da estrutura cúbica para a trigonal hexagonal escalenoédrica (46). A hematita (α -Fe₂O₃) tem *band gap* de 2,1-2,2 eV, segundo trabalhos encontrados na literatura científica. Esse valor de energia de *band gap* é muito interessante, uma vez que possibilita utilizar a luz visível para geração do par elétron-buraco e tornar os processos fotocatalíticos de fotólise molecular da água ou de remediação ambiental viáveis, devido a possibilitar ativação do material por radiações menos energéticas, como a radiação visível (47-48)

A hematita é um dos semicondutores mais estudados (49-50). Vários trabalhos mostram que a formação de compósitos de hematita com outros óxidos metálicos pode aumentar a atividade fotocatalítica para produção de hidrogênio (51-53). A dopagem de óxidos também é estudada com intuito de melhorar a atividade catalítica do material, a literatura apresenta diversos trabalhos relacionados ao uso de hematitas dopadas. Lian *et al.*, 2009 prepararam hematitas com diferentes morfologias usando líquido iônico (54). A hematita obtida com forma de nanobastões apresentou área de 30,27 m² g⁻¹, com capacidade de remoção por adsorção de 39,5 mg g⁻¹ de alaranjado de metila em meio aquoso. Gajovic *et al.*, 2011 avaliaram a influência da dopagem com bismuto do compósito de hematita-goethita, na degradação de pesticida via mecanismo foto-Fenton. Os materiais obtidos com 0, 3,5 e 5% de bismuto, apresentaram a mesma área, cerca de 27 m²/g, o material com 20% de bismuto, apresentou área de 89 m²/g (55). Pradhan & Parida, 2011 sintetizaram hematitas com forma de nanobastões ou nanohexagonos. Estudaram também os nanobastões dopados com Pt, em fotocálise. Os autores avaliaram a importância da forma da degradação

fotocatalítica de fenol, azul de metileno e vermelho do congo. Os resultados obtidos sugerem que a forma melhora a atividade fotocatalítica dos materiais nos sistemas estudados. Com a platina, a atividade é ainda maior do que para o nanobastão de hematita puro. (56).

Lin et. al., 2011, mostraram que a produção de um compósito de hematita com nanorredes de TiS_2 , para uso em fotólise da água. O compósito preparado apresentou uma fotocorrente de $1,6 \text{ mA/cm}^2$ e de $2,7 \text{ mA/cm}^2$ sob $1,23 \text{ V}$ e $1,53 \text{ V vs RHE}$, respectivamente (57).

Tilley e colaboradores (2010) estudaram a modificação de hematita com óxido de irídio (IrO_2). Foam impregnadas nanopartículas da ordem de 2 nm na superfície da hematita. Os autores observaram que a presença de irídio melhora as propriedades do material, obtendo uma fotocorrente de $3,0 \text{ mA/cm}^2$, sob $1,23 \text{ V vs RHE}$, mas o material é instável, perdendo atividade após 200 segundos (58).

No trabalho proposto por Bora et. al., 2011, a hematita foi funcionalizada com a proteína C-ficocianina, que são comuns em cianobactérias e tem a função de absorver luz. Os autores mostram que é possível ancorar essa substância na superfície da hematita. O material é usado na reação de oxidação da água e apresenta aumento da atividade da hematita devido à proteína, levando ao aumento da fotocorrente de $281,40 \mu\text{A/cm}^2$ a $420,26 \mu\text{A/cm}^2$, para amostras de hematita pura e funcionalizada com a proteína, respectivamente, usando um potencial de oxidação de -100 mV (59).

Liao et al., 2011, publicaram um interessante trabalho, em que os autores usam ferramentas da mecânica quântica e modelam, teoricamente, o efeito da dopagem com Ge, Zr, Ti e Si na hematita. Os dados mostram que a dopagem com Ge, Si e Zr é melhor que com titânio, porque a dopagem com titânio não leva à formação de sítios capturadores de elétrons. O Si e o Ge podem ser mais efetivos, por formar ligações covalentes fortes com oxigênio e ajudar no transporte de cargas. A formação de sítios capturadores de elétrons e o melhor transporte de carga, podem levar há melhora na atividade fotocatalítica da hematita (60).

2.2 NIÓBIO

O nióbio ocorre na natureza na forma de sais complexos; há aproximadamente uma centena de minerais de nióbio. Destacam-se os grupos da columbita-tantalita e do pirocloro-microlita, como os principais minérios de nióbio.

Todos os continentes apresentam condições geológicas para a ocorrência do nióbio. As maiores reservas encontram-se no Brasil (98%), seguido de Canadá (1,5%) e Austrália (0,5%). O Brasil é também o maior produtor, com 96,6% do total mundial. No Brasil, o estado de Minas Gerais é o maior produtor, com 90 % do total, seguido pelo estado de Goiás, com 10 % (61).

O nióbio tem muitas utilidades e aplicações em diversos ramos industriais de alta tecnologia, como em siderurgia. A aplicação mais comum do nióbio, diferentemente dos demais metais refratários, é na

siderurgia; apenas ocasionalmente, no segmento não-metalúrgico. O nióbio tem sido usado, entre outras várias aplicações, em supercondutores, eletrônica, ótica e catálise (61).

Compostos à base de nióbio, como ácido nióbio, cloreto de nióbio, são interessantes e importantes como catalisadores em diferentes processos químicos. Apesar do grande interesse pela aplicação de compostos de nióbio, sua química não é tão dominada como a de outros metais comumente usados na indústria (62).

Os catalisadores à base de nióbio são eficazes em diferentes processos, tais como o controle de poluição, oxidação seletiva, hidrogenação e desidrogenação, desidratação, hidratação, condensação, esterificação e polimerização (63). Uma aplicação notável de compostos baseados em nióbio está na catálise, principalmente em reações de oxidação. Além das aplicações relatadas como promotores das reações, os compostos à base de nióbio também têm sido usados como suportes catalíticos em inúmeros processos (64).

2.3 HIDROGÊNIO

O hidrogênio molecular gasoso apresenta várias vantagens, em relação a outros combustíveis, para produção de energia elétrica ou propulsão de motores: (i) tem alta energia específica (Figura 5), (ii) pode ser produzido a partir da água, (iii) é um combustível renovável, (iv) pode ser estocado na forma de gás, líquido ou hidreto metálico, (v) pode ser convertido em outras formas de energia, de maneira mais eficiente do que qualquer outro combustível, (vi) é ambientalmente compatível, uma vez que sua produção, estocagem, uso não produzem poluentes, gases que poderiam causar o efeito estufa ou outros danos diretos ao ambiente. Entretanto, 95% do hidrogênio comercialmente usado atualmente para produção de energia são gerados a partir de uma fonte de energia não renovável: os combustíveis fósseis (65). A obtenção de H₂ partir de combustíveis fósseis apresenta alguns inconvenientes como (i) as reações são realizadas em pressões e temperaturas elevadas e (ii) fazem uso de catalisadores caros. Além disso, a queima em grande escala de combustíveis fósseis tem contribuído significativamente para o desequilíbrio do nível natural de CO₂, na atmosfera. A absorção de parte dos raios infravermelhos da radiação solar e a vida-média do CO₂ na atmosfera são causas primordiais do efeito estufa. Dois importantes desafios da humanidade no século XXI são: (i) a crescente demanda global por energia (uma vez que as reservas de combustíveis fósseis são continuamente menores) e (ii) o controle da taxa de emissão do CO₂, que é responsável por regular o fluxo de calor, na atmosfera terrestre. É mandatório o desenvolvimento de alternativas ou fontes de energia adicionais, *via* meios de energia renovável, que assegurem a harmonia vital, por atendimento das demandas, com zelo à preservação ambiental.

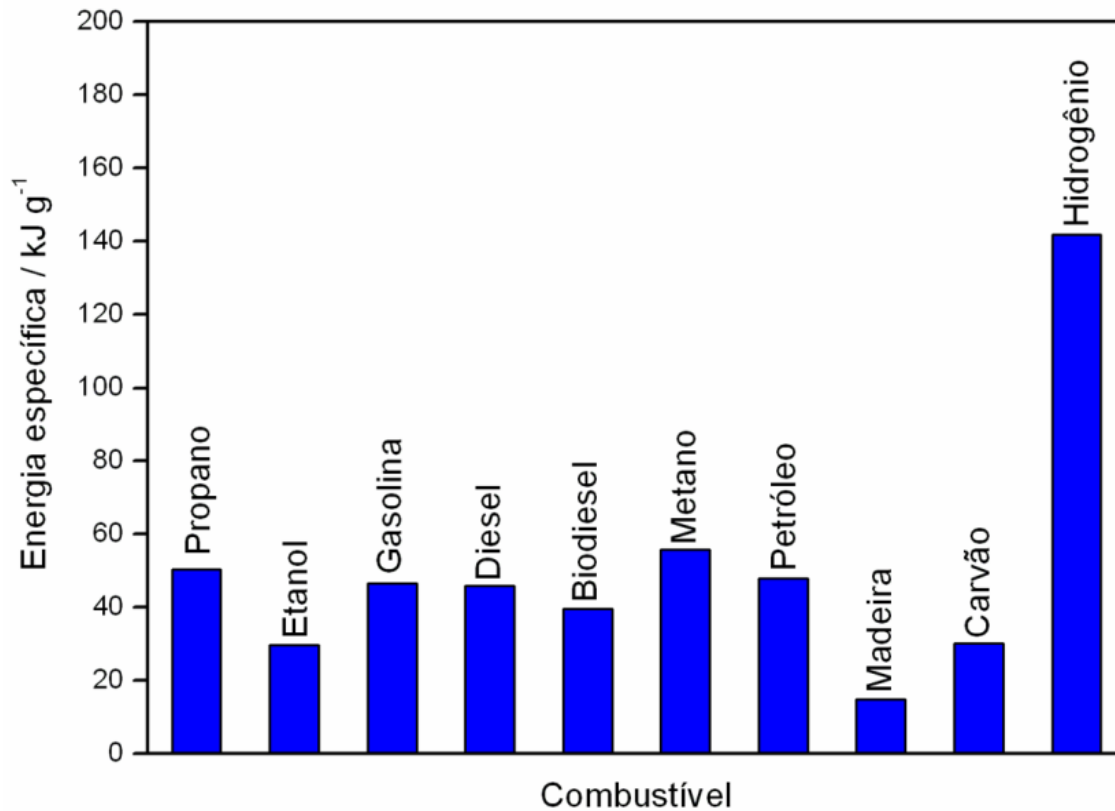


Figura 5: Energia específica de alguns combustíveis. Fonte: DOE, Stanford University, College of the Desert, and Green Econometrics research.

Podemos observar pela Figura 5, que o hidrogênio apresenta alta energia específica, um entrave para seu uso seria o grande volume ocupado por esse combustível, a fim de solucionar esse problema pesquisas buscam formas para armazenar hidrogênio. A fotólise molecular da água oferece um caminho promissor para produção de hidrogênio, de forma limpa, de baixo custo e ambientalmente sustentável, a partir de uma fonte de energia amplamente disponível, a energia solar, em um processo similar à fotossíntese (Figura 6) (65).

A “fotossíntese vegetal” é um complexo processo metabólico pelo qual as plantas, algumas bactérias e alguns protorganismos usam luz solar, como fonte de energia, CO₂ da atmosfera e água, como reagentes, para realizar duas reações importantes: (i) quebra molecular da água em oxigênio molecular e hidrogênio e (ii) redução química do CO₂, para formar carboidratos e outros produtos ricos em carbono (66-69) (Eq. 1).

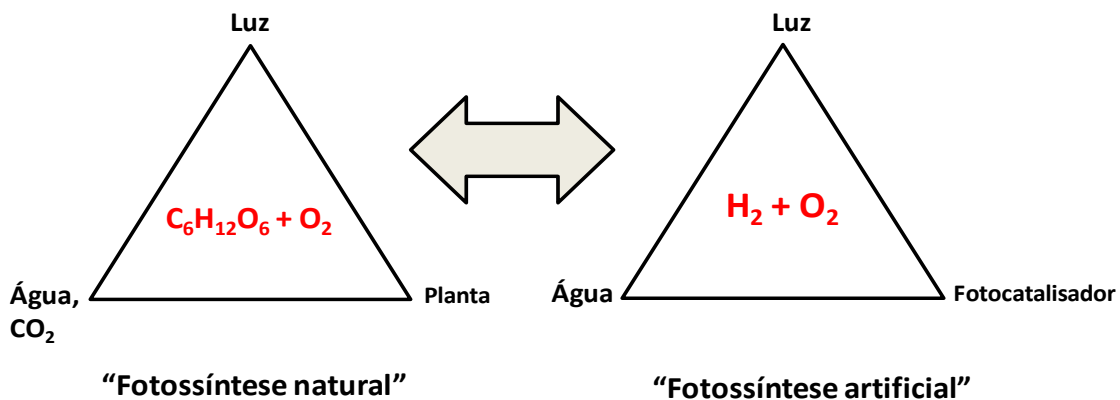
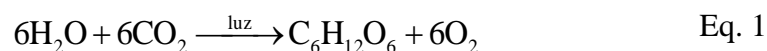


Figura 6: Figuração esquemática comparativa entre a “fotossíntese natural” e o que, no sentido químico, poderia ser entendido como “fotossíntese artificial”.

Em ambos os processos são produzidos combustíveis para geração de energia. A luz se refere a luz solar ou luz artificial (70).



Na “fotossíntese artificial”, usa-se uma abordagem biomimética (71-73), em que importantes elementos estruturais e característicos da “fotossíntese natural” são usados em sistemas conceitualmente mais simples, para se atingir os resultados da “fotossíntese natural”. Nos sistemas naturais, as plantas, coletam luz solar devido à clorofila, xantofila ou carotenóides; no artificial, proposto aqui, o coletor é um fotocatalisador sintético, simples, barato e tecnologicamente inovador, desenvolvido em nosso laboratório, para a produção de H_2 . Recentemente Borá et al., 2011, utilizaram um compósito de hematita com uma proteína isolada de cianobactérias com a intenção de melhorar a captura de luz, para produção de hidrogênio via fotólise da água. Afim de utilizar a proteína da bactéria que tem função específica de capturar luz para realização da fotossíntese (59).

Inúmeros trabalhos reportam uso de diferentes fotocatalisadores, para produção de hidrogênio, usando radiação ultravioleta ou visível, e muitas vezes com adição de um reagente de sacrifício ou um co-catalisador, ambos tem a finalidade de melhorar a produção de hidrogênio, afim de tornar processos viáveis em escalas maiores. Para facilitar a visualização dos trabalhos, a Tabela abaixo, apresenta o valor de hidrogênio obtido por diferentes pesquisadores, usando radiação ultravioleta.

Tabela 1: Produção de H₂, para diferentes fotocatalisadores, usando radiação ultravioleta e CH₃OH aquoso, como reagente de sacrifício.

Fotocatalisador	Fonte de radiação	Co-catalisador	H ₂ /umolh ⁻¹	referência
Na ₂ Ti ₃ O ₇	Xe-P	Pt	19,0	74
K ₂ Ti ₂ O ₅	Xe-P	Pt	34,7	74
K ₂ Ti ₄ O ₉	Xe-P	Pt	4,8	74
Cs ₂ Ti ₂ O ₅	Hg-Q	-	500	75
H ⁺ - Cs ₂ Ti ₂ O ₅	Hg-Q	-	852	75
Cs ₂ Ti ₅ O ₁₁	Hg-Q	-	90	75
H ⁺ - CsTiO ₅	Hg-P	Pt	87	76
H ⁺ - CsTi ₂ O ₇	Hg-P	Pt	320	76
Na ₂ W ₄ O ₁₃	Hg-P	Pt	21	77
H ⁺ -KLaNb ₂ O ₇	Hg-Q	Pt	3800	78
H ⁺ -RbLaNb ₂ O ₇	Hg-Q	Pt	2600	78
H ⁺ -CsLaNb ₂ O ₇	Hg-Q	Pt	2200	78
KCa ₂ Nb ₅ O ₁₀ pilarizado com SiO ₂	Hg-P	Pt	10800	79,80
Bi ₂ W ₂ O ₉	Hg-P	Pt	18	81
Bi ₂ Mo ₂ O ₉	Hg-P	Pt	0	82
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	Hg-P	Pt	0,6	81
BaBi ₄ Ti ₄ O ₁₅	Hg-P	Pt	8,2	81
Bi ₃ TiNbO ₉	Hg-P	Pt	33	81
PbMoO ₄	Xe-P	Pt	1,9	82
(NaBi) _{0,5} MoO ₄	Xe-P	Pt	0,6	83
(AgBi) _{0,5} MoO ₄	Xe-P	Pt	0	83
(NaBi) _{0,5} WO ₄	Xe-P	Pt	7	83
(AgBi) _{0,5} WO ₄	Xe-P	Pt	0,1	83
Ga _{1,14} In _{0,86} O ₃	Hg-P	Pt	30	84
β-Ga ₂ O ₃	Xe-Q	Pt	50	84
Ti _{1,5} Zr _{1,5} (PO ₄) ₄	Xe-Q	Pt	11,8	85
Ca ₂ Ta ₂ O ₇ ^a	Hg-Q	NiOx	170	86

$\text{LiCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}^a$	Hg-Q	NiOx	708	87
$\text{H}_{1,8}\text{Sr}_{0,81}\text{Bi}_{0,19}\text{Ta}_2\text{O}_7^a$	Hg-Q	NiOx	250	88
Óxido de Mg-Ta ^a	Hg-Q	NiOx	102	89
$\text{CeO}_2:\text{Sr}^a$	Hg-Q	NiOx	110	90
BaCeO_3^a	Hg-Q	NiOx	59	91
$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7^a$	Hg-Q	NiOx	144	92

Hg-P: Combinação de lâmpada de Hg de 400-450 W, com célula de pirex; Hg-Q: Combinação de lâmpada de Hg de 400-450 W, com célula de quartzo; Xe-P: Combinação de lâmpada de Xe de 300 W, com célula de pirex; Xe-Q: Combinação de lâmpada de Xe de 300 W, com célula de quartzo. a = sem presença de CH_3OH .

Da Tabela 1, pode-se observar grande interesse no uso de materiais baseados principalmente em titânio, tântalo, nióbio, tungstênio e molibidênio. Os dados mostram que a variação é muito grande dependendo do material usado, pode-se observar a produção insignificante para os materiais, $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ e $(\text{AgBi})_{0,5}\text{MoO}_4$. Por outro lado, nota-se ótimos resultados para o material $\text{KCa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{10}$ pilarizado com SiO_2 que apresentou uma produção de $10800 \mu\text{mol h}^{-1}$ de hidrogênio, enquanto o $\text{H}^+-\text{KLaNb}_2\text{O}_7$ apresentou uma produção de hidrogênio de $3800 \mu\text{mol h}^{-1}$, todos usando platina como co-catalisador e metanol como reagente de sacrifício.

Por outro lado, vários trabalhos criticam uso da radiação ultravioleta principalmente pelo alto custo, e por dificuldades operacionais para aplicação do sistema em maiores escalas. Diante disso, atualmente a um grande volume de trabalhos de fotocatalise para produção de hidrogênio, usando como fonte de radiação, luz visível.

A tabela 2, apresenta alguns dados encontrados na literatura sobre a produção de hidrogênio.

Tabela 2: Produção de H_2 , para diferentes fotocatalisadores, usando radiação visível e CH_3OH aquoso, como reagente de sacrifício.

Fotocalisador	Fonte de radiação	Co-catalisador	$\text{H}_2/\mu\text{molh}^{-1}$	referência
WO_3	XeL42	Pt	-	93-96
Bi_2WO_6	XeL42	Pt	-	81
Bi_2MoO_6	XeL42	Pt	-	97
$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	XeL42	Pt	-	98
$\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$	XeL42	Pt	-	99

In ₂ O ₃ (ZnO ₃)	XeL42	Pt	1,1	100
SrTiO ₃ :Cr/Sb	XeL42	Pt	78	101
SrTiO ₃ :Ni/Ta	XeL42	Pt	2,4	102
SrTiO ₃ :Cr/Ta	XeL42	Pt	70	103
SrTiO ₃ :Rh	XeL42	Pt	117	104
CaTiO ₃ :Rh	XeL42	Pt	8,5	105
LaTi ₂ O ₇ :Cr	HgL42	Pt	15	106-107
LaTi ₂ O ₇ :Fe	HgL42	Pt	10	106-107
TiO ₂ :Cr/Sb	XeL42	Pt	0,06	101
TiO ₂ :Ni/Nb	XeL44	Pt	0	102
TiO ₂ :Rh/Sb	XeL44	Pt	-	108
PbMoO ₄ :Cr	XeL42	Pt	-	109
RbPb ₂ Nb ₃ O ₁₀	XeL42	Pt	4	110
PbBi ₂ Nb ₂ O ₉	XeL42	Pt	3,2	111-112
SnNb ₂ O ₆	XeL42	Pt	14,4	113-115
AgNbO ₃	XeL42	Pt	8,2	116
Pt/SrTiO ₃ :Cr,Ta	XeL42	Pt	16	117-119
Pt/TaON	XeL42	Pt	3	120
Pt/CaTaO ₂ N	XeL42	Pt	6,6	121
PT/BaTaO ₂ N	XeL42	Pt	4	121
Oxissulfeto de La-In	XeL42	Pt	10	122
Y ₂ Ta ₂ O ₅ N ₂	XeL42	PT-Ru	250	123
SiO ₂	> 420 nm	NiO _x	0	124
InTaO ₄	> 420 nm	NiO _x	3,2	124
In _{0,95} Ni _{0,05} TaO ₄	> 420 nm	NiO _x	4,2	124
In _{0,90} Ni _{0,10} TaO ₄	> 420 nm	NiO _x	16,6	124
In _{0,85} Ni _{0,15} TaO ₄	> 420 nm	NiO _x	8,3	124
In _{0,80} Ni _{0,20} TaO ₄	> 420 nm	NiO _x	4,3	124
SiO ₂	> 420 nm	RuO ₂	0	124
InTaO ₄	> 420 nm	RuO ₂	0,75	124
In _{0,95} Ni _{0,05} TaO ₄	> 420 nm	RuO ₂	2,0	124
In _{0,90} Ni _{0,10} TaO ₄	> 420 nm	RuO ₂	8,7	124

In _{0,85} Ni _{0,15} TaO ₄	> 420 nm (todos 300W)	RuO ₂	4,8	124
In _{0,80} Ni _{0,20} TaO ₄	> 420 nm	RuO ₂	0,8	124
GaN:ZnO	> 420 nm(todos 300W)	Rh/Cr ₂ O ₃	6,7	125
GaN:ZnO	> 420 nm	Rh/Cr ₂ O ₃ + Mn ₃ O ₄	11,4	125
Mn ₃ O ₄	> 420 nm	-	0	125

XeL42: Lâmpada de Xe de 300-500 W, com filtro para 420 nm(L42); XeL44: Lâmpada de Xe de 300-500 W com filtro para 440 nm (L44); > 420 nm Lâmpada de Xe de 300 W, com filtro para 420 nm.

A primeira constatação ao comparar os dados das tabelas, é que a produção de hidrogênio é maior quando se usa radiação ultravioleta, isso é devido a maior energia oriunda dessa radiação, o que pode fazer com que o fenômeno de transição eletrônica, ocorra com maior intensidade.

Pode-se observar pela Tabela 2, que temos uma variação grande com relação a quantidade de hidrogênio produzida, dependendo do material usado. No estudo onde o material TiO₂:Ni/Nb, foi usado a produção de hidrogênio é nula, o mesmo é observado quando se usa SiO₂ e Mn₃O₄. No entanto, alguns trabalhos apresentaram bons resultados, como os trabalhos de Ishii et al., 2004 e Konta et al., 2004, que obtiveram a produção de 70 e 117 μmolh⁻¹, para os materiais SrTiO₃:Cr/Ta e SrTiO₃:Rh, respectivamente. Nesses trabalhos também foi usado platina como fotocatalisador e metanol como reagente de sacrifício.

2.4 . FOTOCATÁLISE

O princípio da fotocatalise envolve a ativação do semicondutor (geralmente, TiO₂), por luz solar ou fonte artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas a *band gap* (em português, também denominada “banda proibida”). A absorção de fótons com energia superior à energia de *band gap* promove um elétron (e⁻) da banda de valência para a banda de condução, com geração concomitante de uma lacuna (h⁺) na banda de valência (126-128). Atualmente reações fotocatalíticas são utilizadas principalmente para oxidação de compostos orgânicos, e produção de hidrogênio a partir da água (129). A Figura 7 apresenta um modelo da estrutura de bandas de semicondutores e os principais processos envolvidos na reação fotocatalítica.

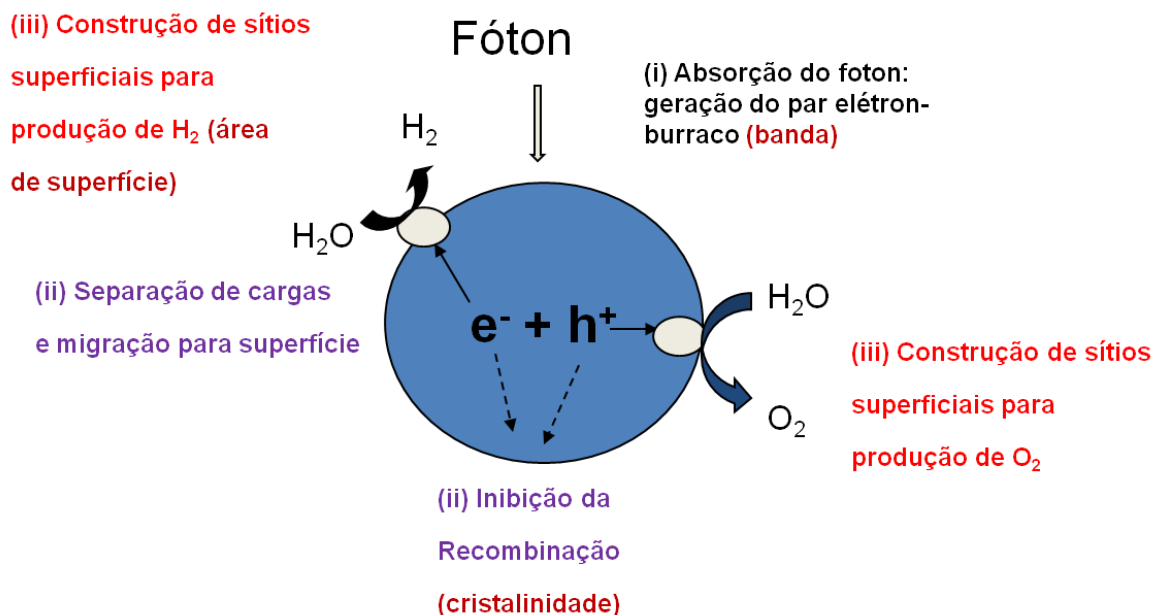


Figura 7: Esquema simplificado dos níveis de energia da estrutura eletrônica do semicondutor e os principais processos envolvidos na reação fotocatalítica.

Segundo Kudo & Miseki, 2009, no processo fotocatalítico para produção de hidrogênio, reação conhecida pela expressão em inglês *water splitting*, algumas etapas são importante. A primeira etapa consiste na absorção de luz, para formação do par elétron-buraco. Nessa etapa, é muito importante a energia do *band gap*, que vai possibilitar o uso de radiação visível, com menores gastos energéticos. A segunda etapa envolve a separação das cargas e migração do elétron para os sítios superficiais. Nessa etapa, a estrutura cristalina, cristalinidade, tamanho de partícula afetam fortemente a atividade fotocatalítica do material. Da literatura científica, se menor o tamanho de partícula, mais rapidamente o elétron chega à superfície do material diminuindo a recombinação do par elétron-buraco. A terceira etapa é caracterizada pela reação na superfície do material. A área superficial e a quantidade de sítios do semicondutor são características importantes (130).

A produção de hidrogênio por ação de um fotocatalisador (TiO₂) foi primeiramente reportada por Fujishima & Honda, 1972 (5). Posteriormente, interesses científicos e tecnológicos mais específicos, em fotocatalise por semicondutores, proporcionaram o desenvolvimento de novos materiais baseados em óxidos metálicos, compósitos ou óxidos mistos, que são cada vez mais ativos, para produção de hidrogênio (130-131). Entretanto, grande parte desses materiais apresenta eficiência limitada, uma vez que só podem ser ativados por luz ultra-violeta (UV) devido à grande energia de *band gap*. Além disso, são óxidos baseados em metais caros, que tendem à escassez. O espectro da luz solar é constituído de apenas 3 a 5 % de radiação ultra-violeta, e por cerca de 45-50% luz visível, é necessário desenvolver fotocatalisadores capazes de absorver eficientemente grande parte da radiação visível.

Na maioria dos trabalhos de pesquisa em fotocatalise, utiliza-se o TiO_2 como fotocatalisador (132), por ser um semicondutor estável, barato, resistente à corrosão, abundante e não-tóxico. Entretanto, a *band gap* de 3,2 eV (energia correspondente à radiação ultravioleta) limita sua utilização, para produção de hidrogênio a partir da energia solar (133). Outros entraves científico-tecnológicos são:

(1) Rápida recombinação do par elétron/buraco fotogerados: os elétrons da banda de condução podem se recombinar rapidamente com os buracos da banda de valência, liberando a energia absorvida na forma de calor ou fótons.

(2) Reação inversa: a decomposição da água é uma reação de aumento de energia, assim a reação entre hidrogênio e oxigênio levando a água é facilitada.

(3) Uso de radiação ultravioleta: a *band gap* do TiO_2 é de 3,2 eV, que corresponde à energia da radiação ultravioleta; apenas 4 % do espectro da radiação solar estão nessa faixa de energia. Assim, fotocatalisadores que absorvam no espectro visível ganham importância (134-135). A primeira constatação é da importância da energia de *band gap*, uma vez que processos fotocatalíticos tendem a ser viáveis quando for possível a utilização da radiação solar. A Figura 9 apresenta o espectro da radiação solar: 44 % correspondem radiação na região do visível e 4 % na região do ultravioleta. Essa distribuição destaca a importância do desenvolvimento de materiais capazes de serem ativados por radiação visível.

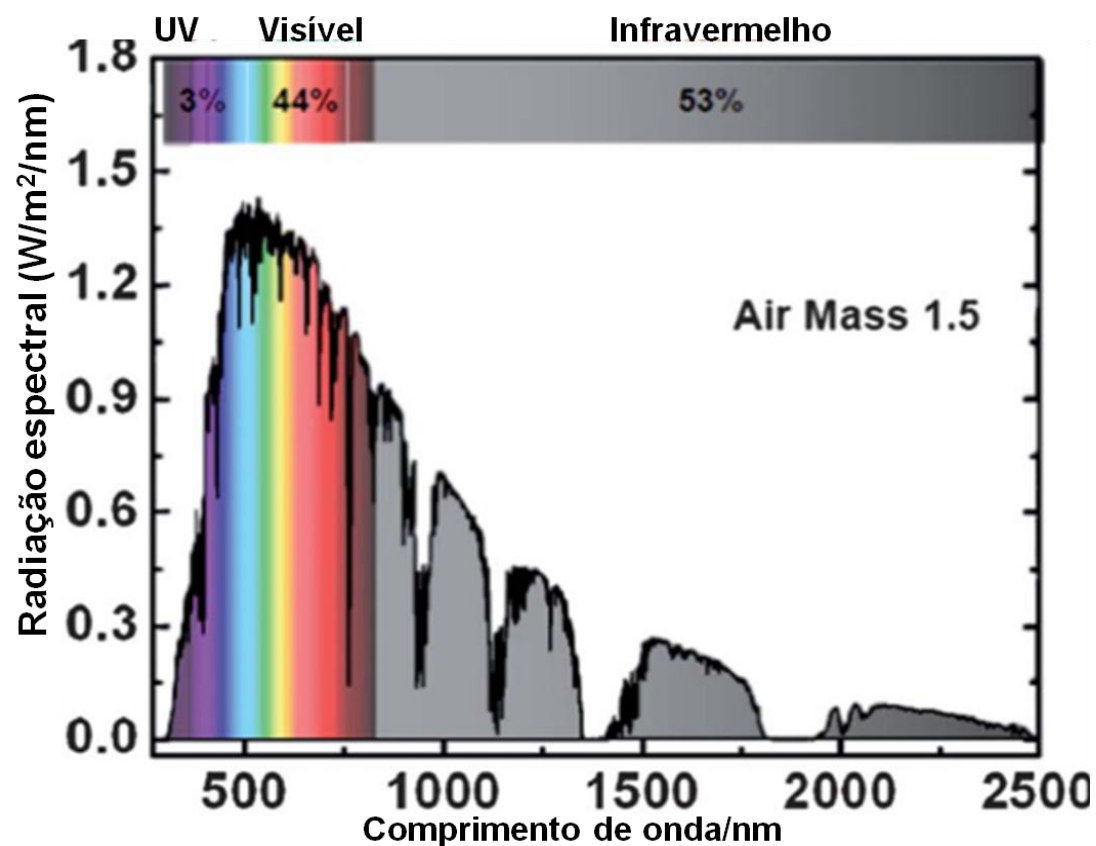


Figura 9: Espectro da radiação solar: radiação espectral x comprimento de onda da radiação (Zhou *et al.*, 2012).

A literatura científica apresenta muitos trabalhos que buscam soluções plausíveis aos principais problemas que limitam o uso em escala da fotocatalise. Dentre elas, pode-se destacar: a incorporação de substâncias doadoras de elétrons (inibidores de buracos) conhecidos como reagente de sacrifício, a dopagem do fotocatalisador sólido, com íons metálicos e a utilização de compósitos semicondutores (136-137) são parte das estratégias usadas e se mostraram variavelmente eficazes, no aumento da atividade fotocatalítica dos materiais de acordo com trabalhos publicados.

Capítulo 3: Metodología

3.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS

3.1.1 Síntese das nanopartículas de δ -FeOOH

A síntese foi realizada usando-se reagentes com elevada pureza e água ultrapura. Basicamente, em 200 mL de uma solução contendo 5,5604 g de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, foram adicionados 200 mL de uma solução de NaOH 2 mol L^{-1} . Um precipitado verde é formado. Rapidamente, 5 mL de H_2O_2 30% foram adicionados, sob agitação constante. Imediatamente um precipitado marrom avermelhado é formado, indicando a presença de δ -FeOOH. O material obtido foi lavado com água ultrapura com auxílio de um ímã, para segurar as partículas magnéticas obtidas.

3.1.2 Síntese de nanopartículas de composto δ -FeOOH/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$

A síntese do δ -FeOOH puro foi realizada, primeiramente, por precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, a partir da adição lenta de NaOH em uma solução contendo um sal de Fe^{2+} com. Após a formação do precipitado, foi adicionada uma solução de H_2O_2 30 %, para formar o δ -FeOOH. Compósitos com diferentes teores de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ foram obtidos por co-precipitação em solução contendo Fe^{2+} e Ni^{2+} , seguida de rápida oxidação com H_2O_2 .

3.1.3 Síntese de nanopartículas de δ -FeOOH dopado com nióbio

Para obtenção dos materiais dopados com nióbio, foram dissolvidos 31,36 g de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 70 mL de água ultrapura. Foram, então, adicionados 130 mL de uma solução de etanol contendo 0,54 g de NbCl_5 , na proporção estimada para obter-se o material com 2,5 massa% de Nb. 130 mL de uma solução contendo 1,08 g de NbCl_5 , para obter-se o material com 5,0 massa% de Nb, e 130 mL de uma solução contendo 2,16 g de NbCl_5 para obter o material com 10 massa% de Nb. Foram adicionados 100 mL de uma solução de NaOH 5 mol L^{-1} . Um precipitado verde é formado. Rapidamente, 20 mL de H_2O_2 30% foram adicionados, sob agitação constante. Os materiais obtidos foram nomeados δ -FeOOH/Nb0%, δ -FeOOH/Nb2,5%, δ -FeOOH/Nb5% e δ -FeOOH/Nb10%, respectivamente, de acordo com a proporção estimada de Nb.

3.1.4 Materiais a partir de rejeitos de mineração de nióbio

O rejeito rico em óxidos de ferro foi fornecido pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, Araxá, MG). O rejeito foi aquecido à 500 °C ou à 1000 °C sob atmosfera de O_2 por 3 horas. Os materiais, foram denominados natural, W500 e W1000, respectivamente.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.2.1 Análises Químicas

O Teor de Ti, Ba, P, Mn, Nb e Al nas amostras, foram determinados por ICPOES, equipamento modelo Spectro Modula, ou por absorção atômica com forno de grafite, em um equipamento Hitachi Z8200. O teor de ferro total foi determinado por titulação com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. O silício foi determinado por

digestão em ácido fluorídrico em cadinho de platina. Uma estimativa das fases de ferro foi realizada por extração química. Para a hematita, foi usado o método de extração com ditonito-citrato-bicarbonato (138), enquanto o teor de magnetita foi estimado por extração com oxalato ácido de amônio (139). O tratamento com ditonito-citrato-bicarbonato é conhecido por extrair os óxidos de Fe^{3+} , enquanto que o tratamento com oxalato deve dissolver preferencialmente magnetita, deixando a hematita intacta (140-14180).

3.2.2 Espectroscopia no infravermelho

As amostras foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR; Digilab Excalibur, série FTS 3000), para identificação de grupos funcionais característicos da fase formada.

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos materiais foi estudada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (QUANTA 200), com EDS/INCA acoplado. Para a análise, as amostras foram fixadas em fibras de carbono e, posteriormente, cobertas com ouro.

3.2.4 Difractometria de raios X

Para identificarem-se as fases cristalinas presentes, os materiais foram caracterizados por difratometria de raios-X (DRX), método do pó, utilizando-se um difratômetro RIGAKU, modelo GEIGERFLEX, radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), tensão de 32,5 kV e corrente de 25,0 mA. A varredura foi feita no intervalo de $20\text{-}80^\circ$ (2θ), a $1^\circ(2\theta) \text{ min}^{-1}$. Foi realizado o refinamento estrutural Rietveld, usando-se o programa FULLPROF 2010, para estimarem-se os parâmetros estruturais dos materiais preparados.

3.2.5 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer (EM) é uma técnica que envolve emissão e absorção ressonante de raios gama pelos núcleos de diversos elementos. O efeito de ressonância nuclear foi observado pela primeira vez pelo cientista Rudolph L. Mössbauer, razão essa o nome dado a técnica. A EM fornece uma poderosa ferramenta para o estudos estruturais, dos pontos de vista cristalográfico, químico ou magnético da matéria condensada (142).

Essencialmente, o processo ressonante consiste na emissão de radiação γ por um núcleo excitado e na absorção dessa radiação por outro núcleo idêntico, sem perda de energia pelo recuo dos núcleos, se o emissor ou o absorvedor estiverem incorporados a uma matriz sólida. Para varrerem-se transições de energias correspondentes aos desdobramentos promovidos pelas interações hiperfinas, em razão dos acoplamentos dos momentos quadrupolares ou magnéticos do núcleo-sonda com o gradiente de campo elétrico ou com o campo magnético, o emissor é colocado em movimento oscilatório longitudinal para que a radiação γ seja emitida com um intervalo de energia modulado através do efeito Doppler (142).

A partir de um espectro Mössbauer podem-se obter os seguintes parâmetros:

- Deslocamento isomérico: parâmetro relacionado com o estado de oxidação dos átomos-sonda que compõem a amostra;
- Desdobramento quadrupolar: parâmetro relacionado com o gradiente de campo elétrico na coordenada do núcleo-sonda;
- Campo magnético hiperfino: parâmetro relacionado com o campo magnético acoplado com o momento dipolar magnético do núcleo-sonda.

Os espectros Mössbauer foram coletados com a amostra a 298 ou a 110 K (criostato de banho, com nitrogênio líquido), em um espectrômetro convencional de transmissão com aceleração constante, CMTE modelo MA250 e uma fonte de ~20 mCi de ^{57}Co , em matriz de ródio. A massa da amostra para a medida foi estimada para conter ferro na proporção de $\sim 10 \text{ mg cm}^{-2}$. Os deslocamentos isoméricos são expressos em relação ao αFe , padrão também usado para a calibração da escala de velocidade Doppler. Os dados coletados foram ajustados por um algoritmo dos mínimos quadrados, com uso do programa de computador NORMOS[®] 90¹ (143).

3.2.6 Redução química a temperatura programada (RTP)

A análise de RTP foi realizada utilizando-se um equipamento CHEMBET 3000 (Quantacrome), usando-se 20 mg de amostra sob fluxo de 25 mL min^{-1} de $\text{H}_2(5\%)/\text{N}_2$, com um detector TCD (Detector por Condutividade Térmica), para monitorar-se o consumo de hidrogênio. As amostras foram aquecidas de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

3.2.7 Áreas BET e TG

A textura dos materiais foi caracterizada por adsorção/dessorção de nitrogênio a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$, usando-se o equipamento AUTOSORB-1 Quantachrome. Para isso, a amostra foi previamente tratada a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ sob fluxo de nitrogênio, por três horas. A distribuição de tamanho de poros foi calculada a partir da isoterma, usando-se o modo BJH. A área superficial específica foi calculada utilizando a equação BET na região de baixa pressão relativa ($p/p_0 = 0,200$).

As análises de TG (análise termogravimétrica) foram realizadas em um aparelho da marca Shimadzu MOD 8065 D1. Em atmosfera de ar com uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

3.2.8 Reflectância difusa no UV-visível

A fim de se obter os valores de *band gap* para os fotocatalisadores, os materiais preparados foram analisados por reflectância difusa. Os espectros de reflectância difusa foram obtidos usando um equipamento Varian Cary 5, equipado com acessório para reflectância difusa.

¹ Programa de computação desenvolvido por R. A. Brand, Laboratorium für Angewandte Physik, Universität Duisburg, D-47048, Duisburg-Germany.

3.2.9 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A distribuição de tamanho de partículas dos materiais foi obtida por microscopia eletrônica de transmissão. As imagens por microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas em um equipamento JEM 2000EXII.

3.2.10 Cálculos teóricos

Para os estudos de estrutura eletrônica do δ -FeOOH, foram usadas condições de contorno pelo pacote ADF-BAND 2009.1 (144). As energias de troca e de correlação foram calculadas com o funcional PBE (145), que é uma aproximação generalizada de gradiente (GGA). O pacote BAND é um programa que utiliza o método DFT para se calcular a estrutura eletrônica em sistemas periódicos para estados sólidos.

Na construção do *cluster* foram obtidos dados cristalográficos a partir de estudos experimentais, da difração de raios X.

Tabela 3. Dados cristalográficos do δ -FeOOH.

Grupo Espacial	P-3m1			
Parâmetros de rede	$a = 2.946 \text{ \AA}; c = 4.552 \text{ \AA}$			
Forma	Hexagonal			
Posições atômicas	Átomo	x	y	Z
	Fe	0	0	0
	Fe	0	0	0,5
	O	0,3333	0,6667	0,2468
	H	0,3333	0,6667	0,5100

Para os cálculos de otimização da superfície do δ -FeOOH, foi usada uma base tipo Slater triplo-duplo-zeta (T2ZP), para os átomos de ferro, oxigênio e hidrogênio. Os elétrons das regiões mais internas do ferro (1s, 2s, 2p, 3s, 3p) e do oxigênio (1s) foram tratados pela aproximação do núcleo congelado.

Para os cálculos envolvendo a dopagem com níquel, foi considerada a substituição isomórfica, ou seja, um átomo de níquel entra na rede cristalina em lugar de um átomo de ferro. O funcional utilizado foi o PBE e T2ZP como função de base.

3.3 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E OXIDAÇÃO DO CORANTES VIA FOTOCATÁLISE

3.3.1 Testes fotocatalíticos de produção de hidrogênio

Os ensaios eletroquímicos de produção de hidrogênio foram realizados em uma cela de vidro com capacidade para 20 mL de solução (Figura 9). Os eletrodos de trabalho e auxiliar são fios de platina com

área de $0,14 \text{ cm}^2$ (eletrodo de trabalho) e eletrodo auxiliar ($0,10 \text{ cm}^2$). A área do eletrodo de trabalho foi maior do que a área do eletrodo auxiliar, para minimizar-se os efeitos de corrente do eletrodo auxiliar. O eletrodo de referência utilizado foi o de Ag/AgCl saturado. Inicialmente, foram realizadas medidas de voltametria cíclica em uma solução 1 M NaOH , para a determinação do potencial de oxidação do H_2 . A velocidade de varredura foi de 10 mV/s e o intervalo utilizado foi de $-0,05 \text{ V}$, até o potencial de $0,6 \text{ V}$. O potencial escolhido para a determinação cronamperométrica do H_2 foi determinado por voltametria cíclica. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato da Auto Lab PG STAT 30. A Figura 9, apresenta a célula eletroquímica usada nos testes de produção de H_2 .

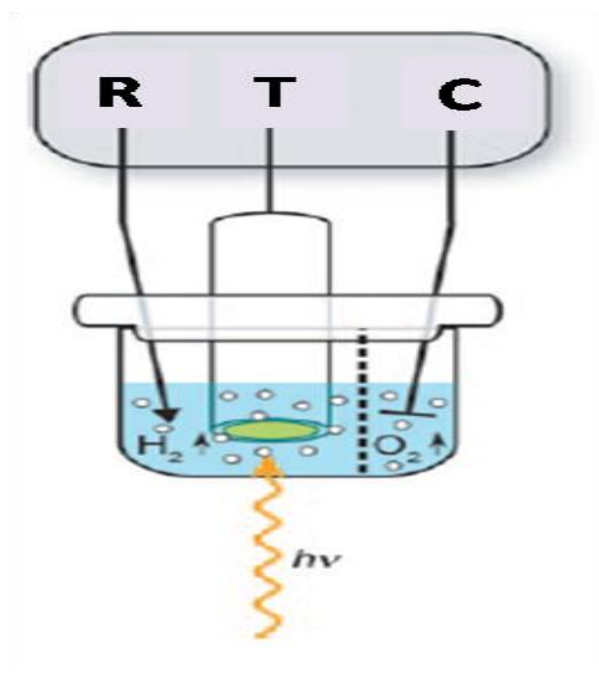


Figura 9: Célula eletroquímica usada nos testes de produção de H_2 . (R = eletrodo de referência, T = eletrodo de trabalho, C = contra-eleto).

3.3.2 Oxidação de azul de metileno, vermelho do congo e alaranjado de metila via fotocatalise

Os testes de oxidação via fotocatalise heterogênea foram realizados a 25°C , utilizando-se $80,0 \text{ mL}$ de solução $10, 50$ ou 100 mg L^{-1} de uma molécula modelo (corante azul de metileno, vermelho do congo ou alaranjado de metila), $60,0 \text{ mg}$ do material (catalisador) e uma lâmpada de radiação UV (vapor de mercúrio, $\lambda = 253,7 \text{ nm}$), com potência 15 W . Esquema simplificado do reator-fonte de radiação ultravioleta é mostrado na Figura 10.

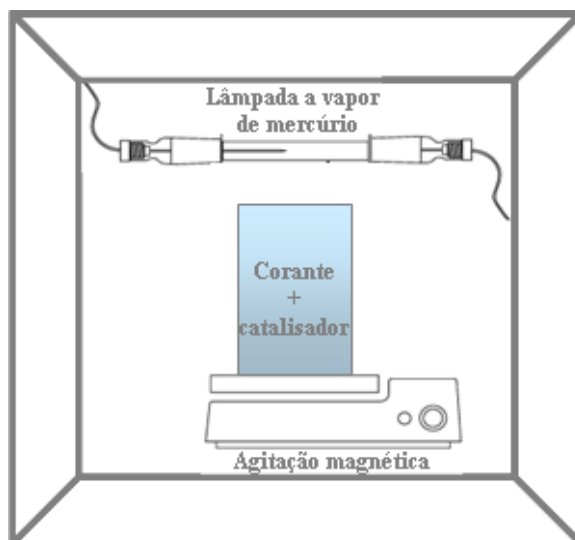


Figura 10: Esquema simplificado do reator usado na oxidação dos corantes sob radiação UV.

A eficiência da oxidação foi monitorada por espectroscopia de UV-visível (Shimadzu-UV-1880S), nos comprimentos de onda 665 nm, característico do corante azul de metileno, 510 nm característico do vermelho do congo e 460 nm, característico do alaranjado de metila.

3.3.3 Estudo dos possíveis intermediários de reação

Devido à possibilidade de formação de intermediários durante a oxidação de corante azul de metileno, os produtos de degradação foram analisados por ESI-MS (espectrometria de massas com ionização por electrospray), modo positivo, em um espectrômetro de massas com ionização por eletrospray Trap (Agilent-1100).

As alíquotas da reação foram inseridas no aparelho por infusão a um fluxo de $5 \mu\text{L min}^{-1}$. Os espectros foram obtidos como uma média de 5 varreduras de 0,2 s. As condições da análise foram: temperatura do gás de secagem (N_2): $325 \text{ }^\circ\text{C}$ e fluxo de 4 L min^{-1} , controle de carga no quadrupolo (ICC) ajustado para 30000, potencial de extração de íons de -3500 V .

Capítulo 4: Testes fotocatalíticos com δ -FeOOH

4.1. Caracterização do δ -FeOOH

4.1.1 Difratometria de Raios-x

A amostra de δ -FeOOH foi estruturalmente caracterizada, do ponto de vista cristalográfico, visando-se ter os fundamentos à formulação de modelos dos mecanismos envolvidos na produção fotocatalítica do H_2 gasoso, a partir da fragmentação molecular da água. A Figura 11, apresenta o difratograma de raios-x para o material.

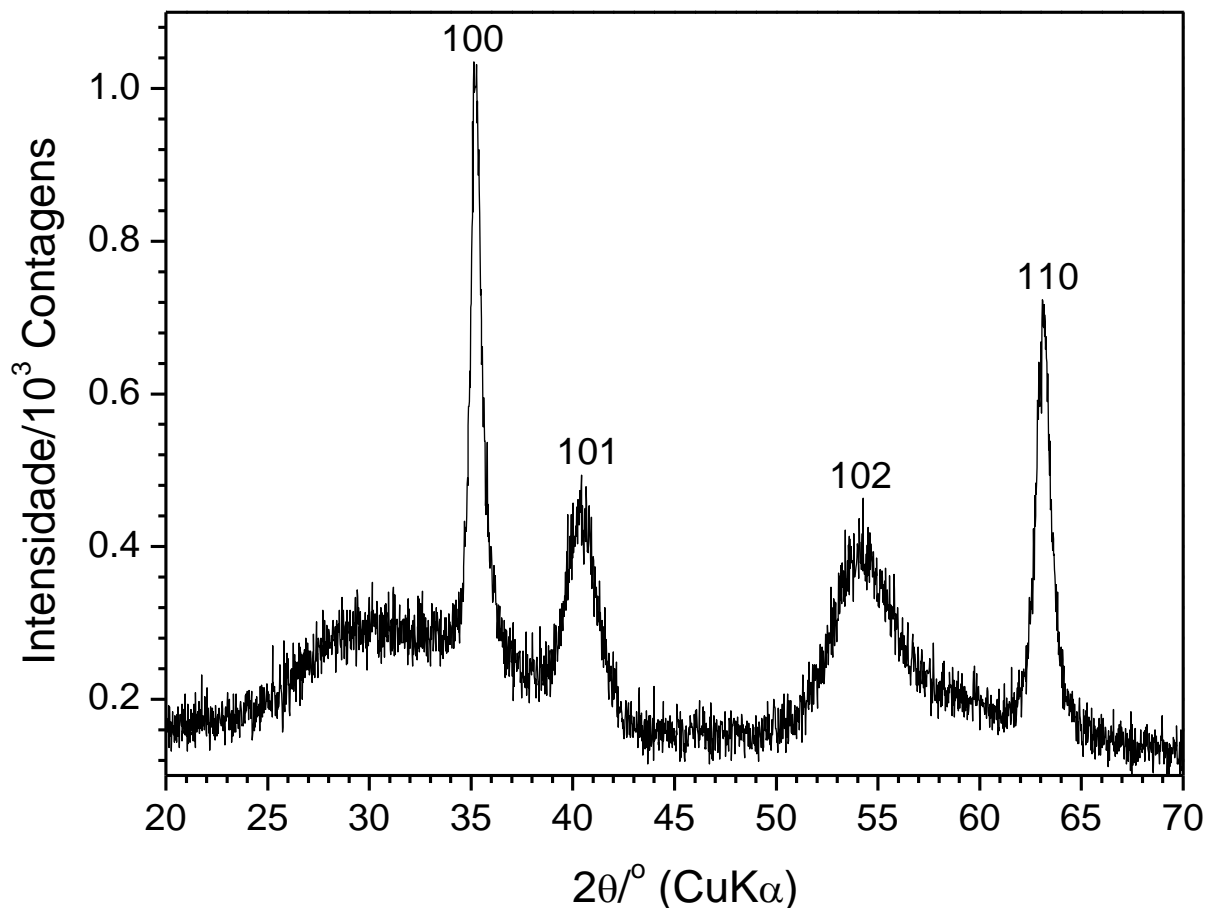


Figura 11: Padrão de difração de raios-X da amostra δ -FeOOH.

δ -FeOOH foi identificado por suas reflexões 100, 101, 102 e 110 (Figura 8). O padrão de difração pode ser indexado em uma rede hexagonal, com parâmetros $a = 0,2946(2)$ nm e $c = 0.4552(4)$ nm. O diâmetro médio de cristalito calculado usando a equação de Scherrer foi 6 ± 1 nm.

4.1.2 Área superficial específica

A seguir, é apresentado a área específica e distribuição de poros pelo método BJH, para o δ -FeOOH.

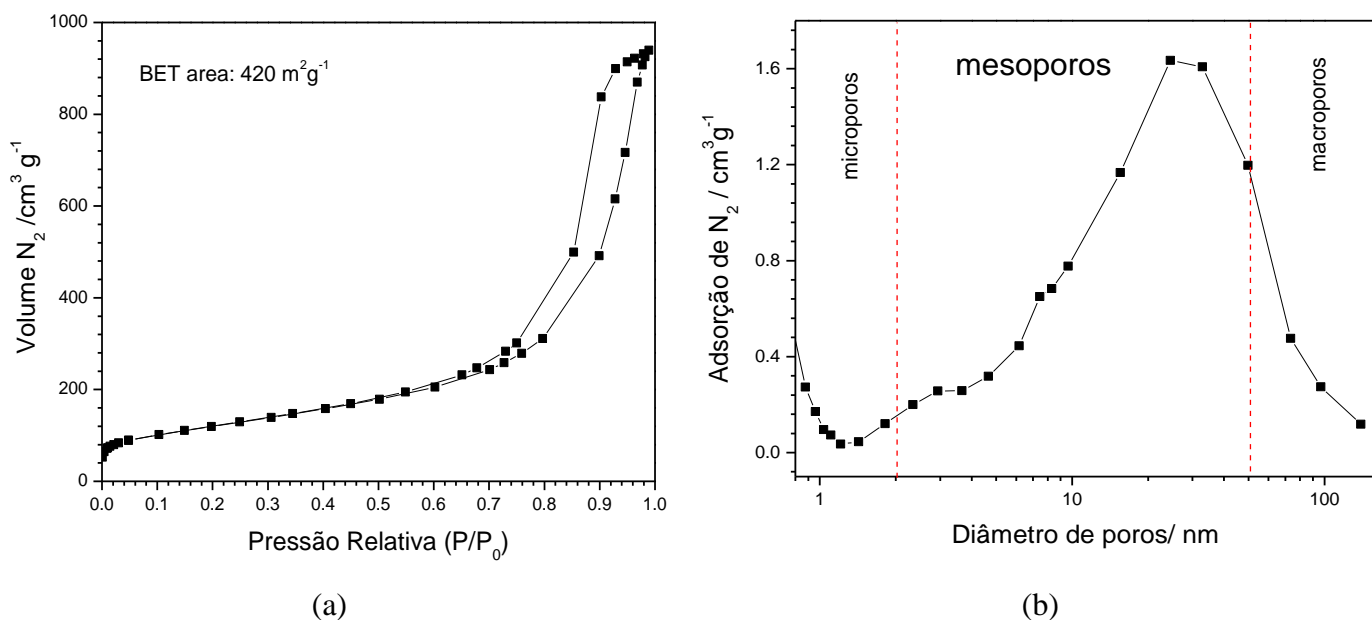
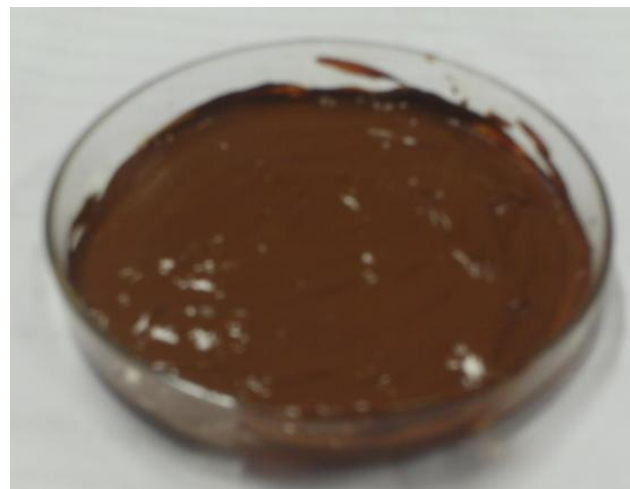
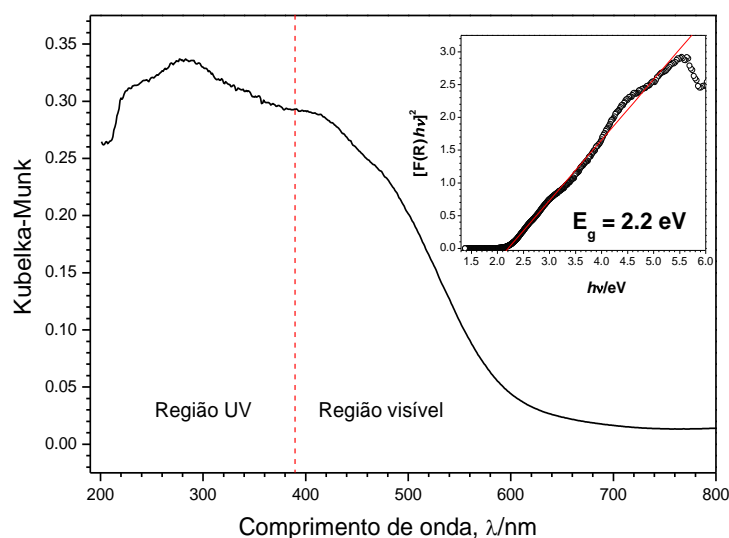


Figura 12: (a) Isotherma de adsorção-dessorção de N₂ da amostra de δ -FeOOH. (b) Distribuição do tamanho de poros usando o método BJH.

A isoterma de adsorção-dessorção de N₂ da amostra de δ -FeOOH (Figura 12a) é do tipo IV, mostrando mesoporosidade entre as partículas (Figura 12b) e área específica igual a 420 m² g⁻¹. A alta atividade fotocatalítica apresentada pelo δ -FeOOH pode estar associada à alta área superficial desse material, que aumenta a porosidade e a acessibilidade das moléculas de água à superfície interna do δ -FeOOH. Além disso, a estrutura mesoporosa pode aumentar a transferência e a separação dos elétrons/buracos fotogerados e, assim, a atividade fotocatalítica do δ -FeOOH. É importante ressaltar que, na terceira etapa da reação, onde ocorre a transferência de elétrons da superfície do material para os prótons, a área de superfície, tem papel importante (39).

4.1.3. Reflectância difusa no UV-visível

O δ -FeOOH absorve radiação em uma ampla faixa do espectro visível (Figura 13) e, por isso, grande parte da radiação solar pode ser usada para promover a lise molecular da água para produção de H₂ gasoso, em um processo similar ao da fotossíntese.



(a)

(b)

Figura 13: (a) Espectro de reflectância difusa da amostra de δ -FeOOH. Em detalhe, $[F(R_\infty)hv]^2$ vs. hv para determinação da energia de *band gap*. (b) fotografia do composto δ -FeOOH preparado em nosso laboratório.

A partir do espectro de reflectância difusa, foi possível estimar a energia de *band gap* (E_g) como sendo 2,2 eV. Esse valor de *band gap* indica que o material preparado pode ser ativado por radiação visível. É interessante notar que esse valor de *gap* é o mesmo encontrado para hematita, que é considerado pelos pesquisadores, como um dos compostos mais promissores para *water splitting* (146-147).

4.1.4. Espectroscopia Mössbauer

O espectro Mössbauer a 20 K (Figura 14) pode ser ajustado com dois componentes magneticamente ordenados com campos hiperfinos de 44,2(7) T e 49,1(1) T e desdobramento quadrupolar de $-0,15 \text{ mm s}^{-1}$ e $0,16 \text{ mm s}^{-1}$, respectivamente. Essa amostra tem um valor de campo hiperfino muito menor que o do δ -FeOOH *bulk* (53 T), indicativo do pequeno tamanho das nanopartículas sintetizadas, como verificado por DRX. Os deslocamentos isoméricos de $0,49(1) \text{ mm s}^{-1}$ indicam que os íons Fe^{3+} estão localizados em sítios de coordenação octaédrica. Os dois componentes observados por espectroscopia Mössbauer podem ser interpretados considerando-se que os átomos de Fe em um dos sítios estão localizados de acordo com o padrão de hematita (dois octaedros ocupados regularmente alternando com um vacância ao longo de [110]: Fe-Fe- \diamond -Fe-Fe...) e os átomos de Fe no segundo sítio estão distribuídos de acordo com um padrão oposto ao da hematita (duas vacâncias alternando com um octaedro ocupado: \diamond - \diamond -Fe- \diamond - \diamond -...).

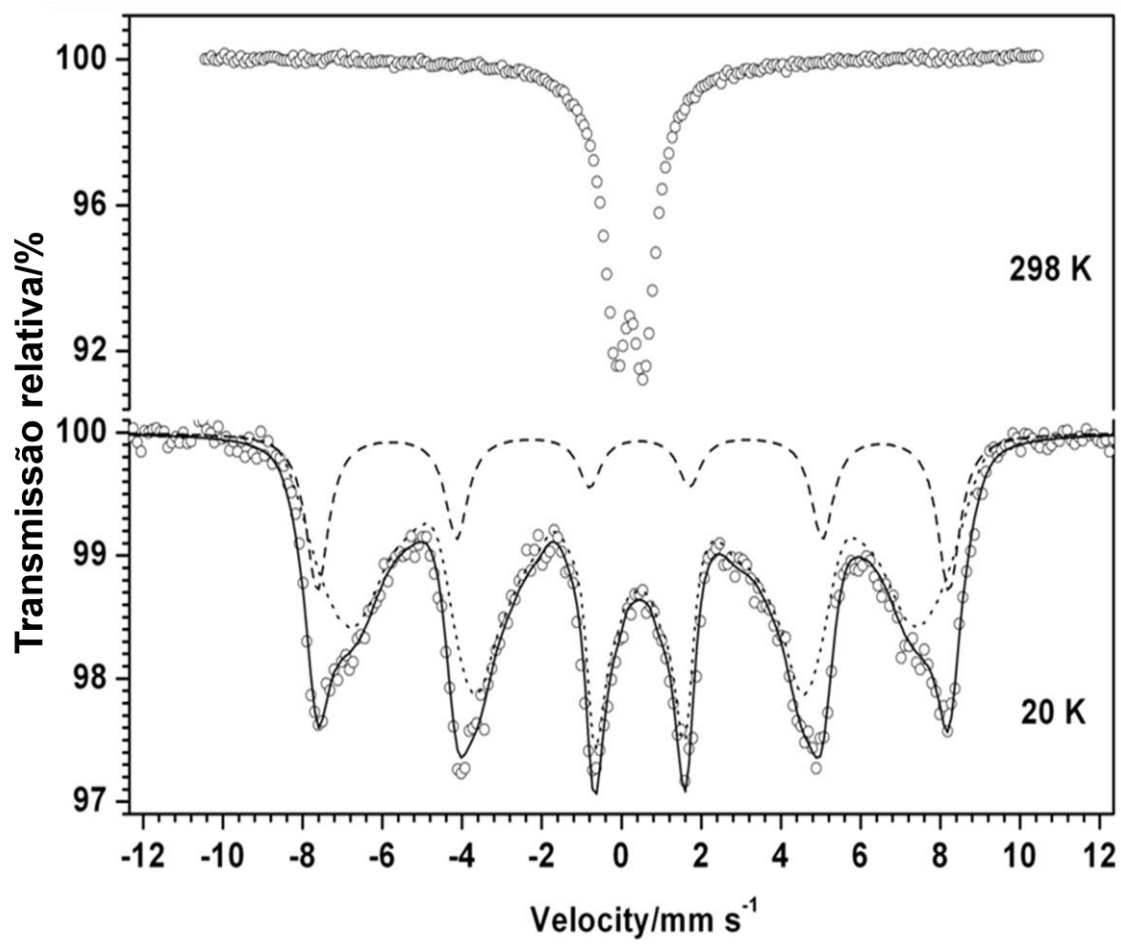


Figura 14: Espectros Mössbauer da amostra de δ -FeOOH a 298 e a 20 K.

O teor de Fe da nossa amostra de δ -FeOOH, determinado por dicromatometria, 50,1 massa%, é bem menor do que o esperado a partir da fórmula química ideal (62,9 massa%). Estes resultados corroboram com a ocorrência de vacâncias catiônicas, como foram também indicadas por dados da espectroscopia Mössbauer.

As vacâncias catiônicas na estrutura do δ -FeOOH têm um papel fundamental na alta eficiência fotocatalítica apresentada pelo material. Elas funcionam como sítios importantes de captura de elétrons da banda de condução, evitando sua rápida recombinação com os buracos gerados na banda de valência.

4.1.5. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Para se observar a distribuição de tamanho de partículas do δ -FeOOH, foi realizado a análise por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e microscopia de alta resolução. Os resultados são apresentados na Figura 15.

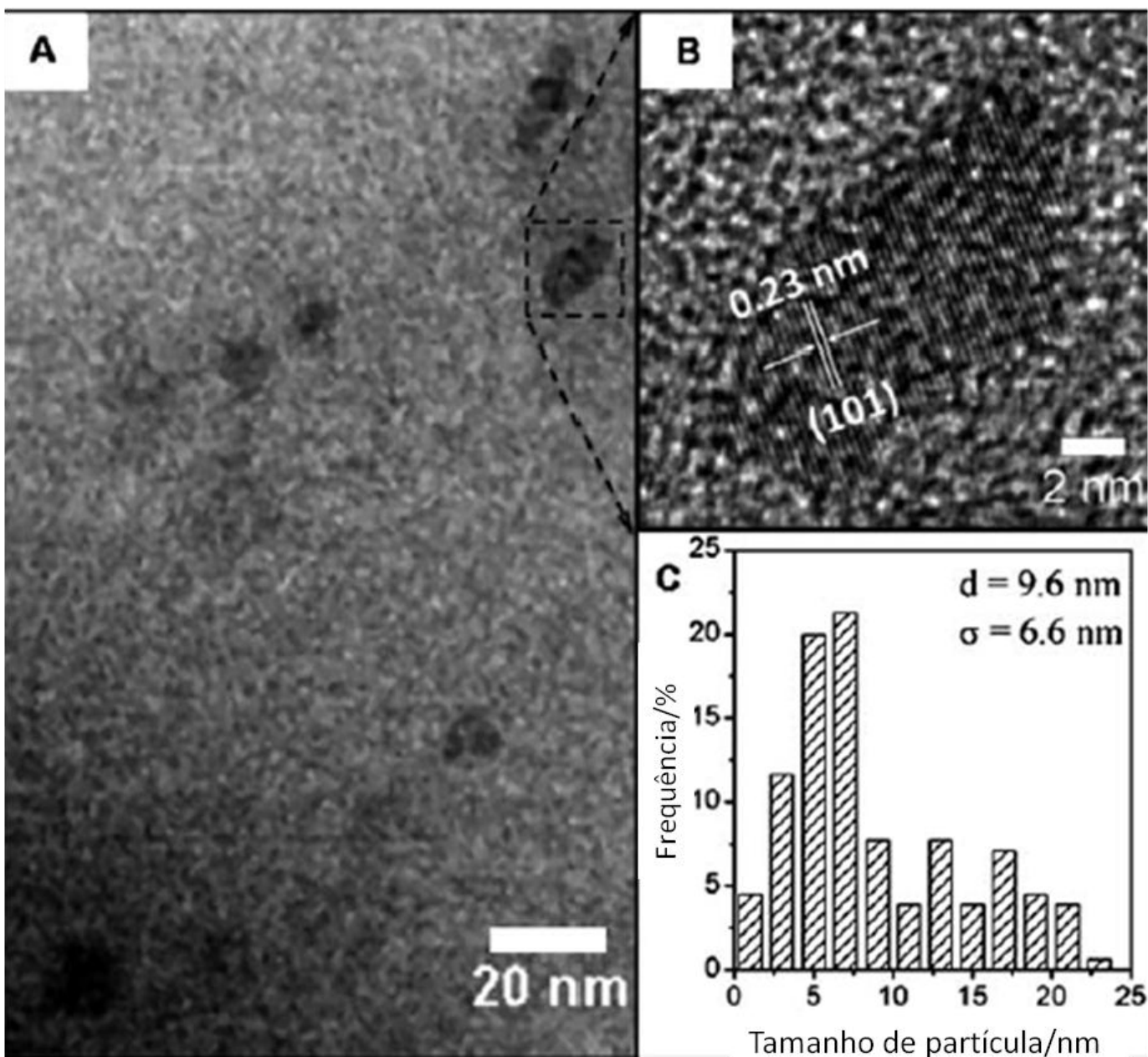


Figura 15: Microscopia eletrônica de transmissão (a) alta resolução (b) e distribuição de tamanho de partículas (c).

Pode-se observar que o material apresenta diâmetro médio de 9,6 nm (Figura 15c), o que corrobora os dados de difração de raios-X. Da Figura 12b (microscopia de alta resolução), o espaçamento de 0,23 nm entre as camadas é correspondente ao plano 101 do δ -FeOOH. O tamanho de partícula pequeno, como observado, é importante, pois pode favorecer a dispersão do material no meio reacional, além disso segundo Kudo & Miseki (2009), o material com partículas pequenas diminui o tempo que o elétron fotogerado gasta para chegar à superfície do material e a probabilidade da recombinação do par elétron-buraco. A Figura 16 abaixo, propõe que o δ -FeOOH pode melhorar a produção de hidrogênio devido ao

baixo valor de *band gap* e ao pequeno tamanho de partículas, o que pode diminuir a probabilidade da recombinação elétron-buraco.

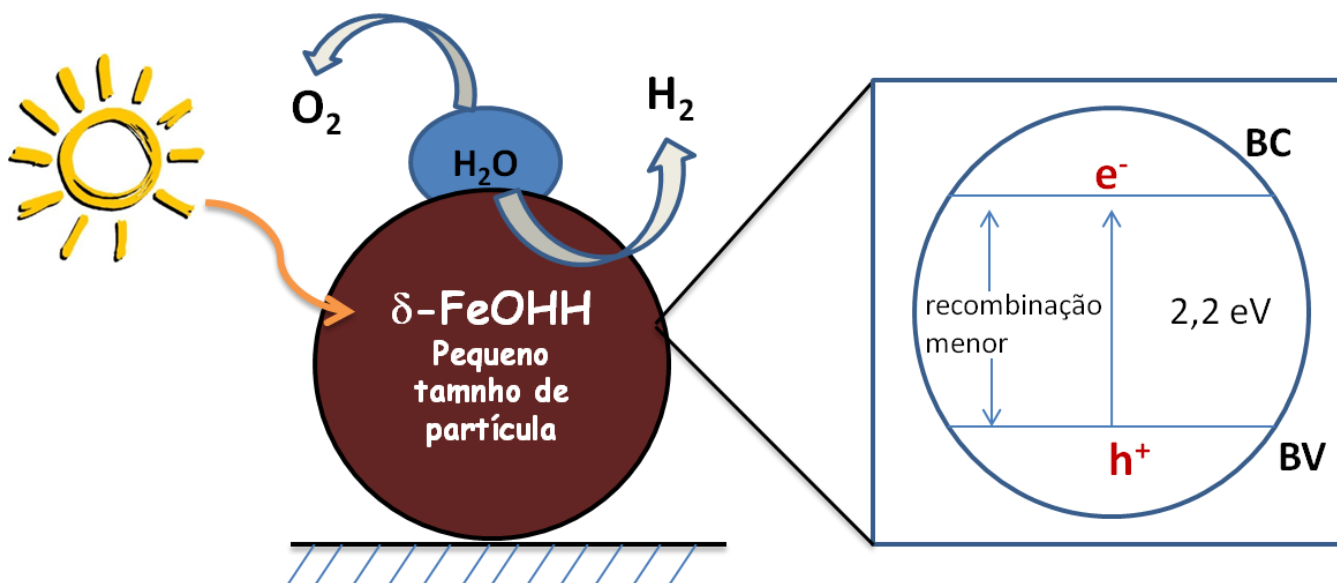
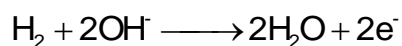


Figura 16: Proposta do efeito de tamanho de partícula do material na fragmentação da água.

4.2 Testes fotocatalíticos de produção de hidrogênio

4.2.1 Determinação do potencial de oxidação do H₂

A proporção de hidrogênio molecular gasoso (H_{2(g)}), produzido a partir da lise molecular fotocatalítica da água foi monitorada pelo aumento de corrente elétrica no sistema, devido à oxidação do H₂ (Eq. 2). Para determinar-se o potencial de oxidação do H₂, foram realizadas, previamente, medidas de voltametria cíclica em uma solução de NaOH, puro e após adição de H₂ gasoso. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 17a.



Eq. 2

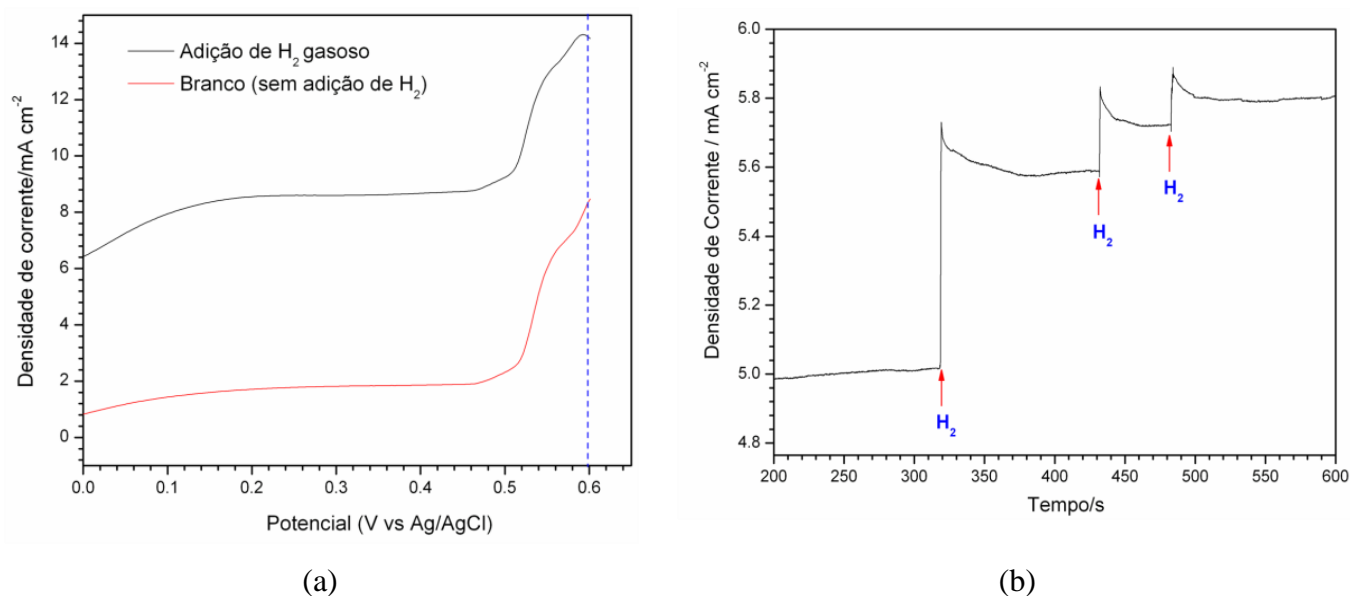


Figura 17: (a) Voltamogramas de uma solução de NaOH 1 M pura e após adição de H₂ gasoso. (b) Aumento da densidade de corrente elétrica devido à adição de H₂ gasoso à solução de NaOH.

Observa-se nítido aumento da corrente anódica, em todo o intervalo, devido à adição de H₂ gasoso à solução de NaOH puro. A partir de 0,5 até 0,6 V, ocorre um rápido aumento da corrente anódica, devido à reação de oxidação do H₂. Por isso, o potencial escolhido para a realização das medidas de oxidação do H₂ *in situ* foi 0,6 V. A Figura 17b mostra que, no potencial fixo de 0,6 V, a presença de H₂ no sistema leva a um aumento da corrente elétrica da solução de NaOH. À medida que a quantidade de H₂ diminui, a corrente elétrica do sistema diminui e uma nova adição de H₂ promove novamente o aumento da corrente elétrica (Figura 17b), indicando que, nesse potencial a presença de H₂ no sistema pode ser facilmente monitorada.

4.2.2 Testes de atividade fotocatalítica do δ -FeOOH para produção de H₂

A atividade fotocatalítica do δ -FeOOH foi avaliada por testes de produção de hidrogênio, produto da fotólise molecular água. As curvas de densidade de corrente foram obtidas por medidas cronoamperométricas, com o sistema no escuro e sob uma lâmpada UV de 15 W, na presença de 10 mg de δ -FeOOH e de 10 mL de uma solução de NaOH 1 M, como eletrólito (Figura 10). A densidade de corrente no escuro é desprezível, sob 0,6 V (Ag/AgCl) em 500 s de reação. Sob luz UV e δ -FeOOH, a densidade de corrente foi de 210 mA cm⁻² em 500 s, indicando que o δ -FeOOH pode ser excitado por radiação UV, para promover a produção fotocatalítica de H₂ a partir da água.

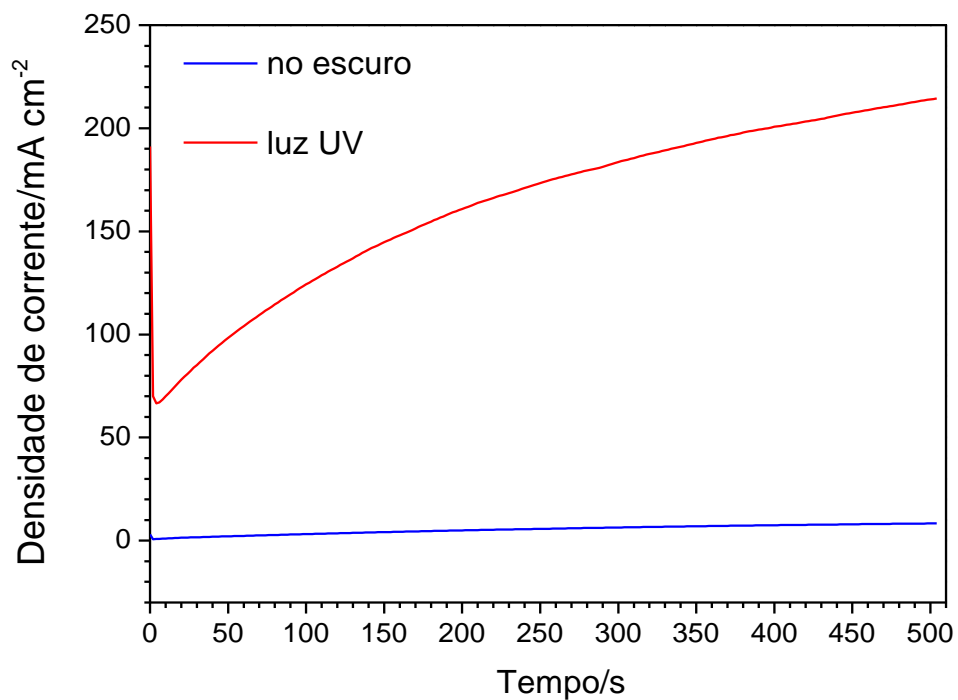


Figura 18: Curvas de densidade de corrente para produção de hidrogênio medida no escuro e na presença de uma lâmpada UV de 15 W. Massa de δ -FeOOH = 10 mg, volume de NaOH 1 M = 10 mL.

4.2.3 Produção de O₂ usando δ -FeOOH e luz UV

A evolução de O₂ no sistema, foi monitorada por medidas cronoamperométricas. Um célula eletroquímica contendo 10 mL de uma solução de NaOH 1 M e 10 mg de δ -FeOOH disperso foi iluminada por radiação UV e o O₂ produzido foi reduzido para aplicação de um potencial de -0,3 V. A Figura 19 mostra a voltametria cíclica do sistema na ausência e na presença de O₂.

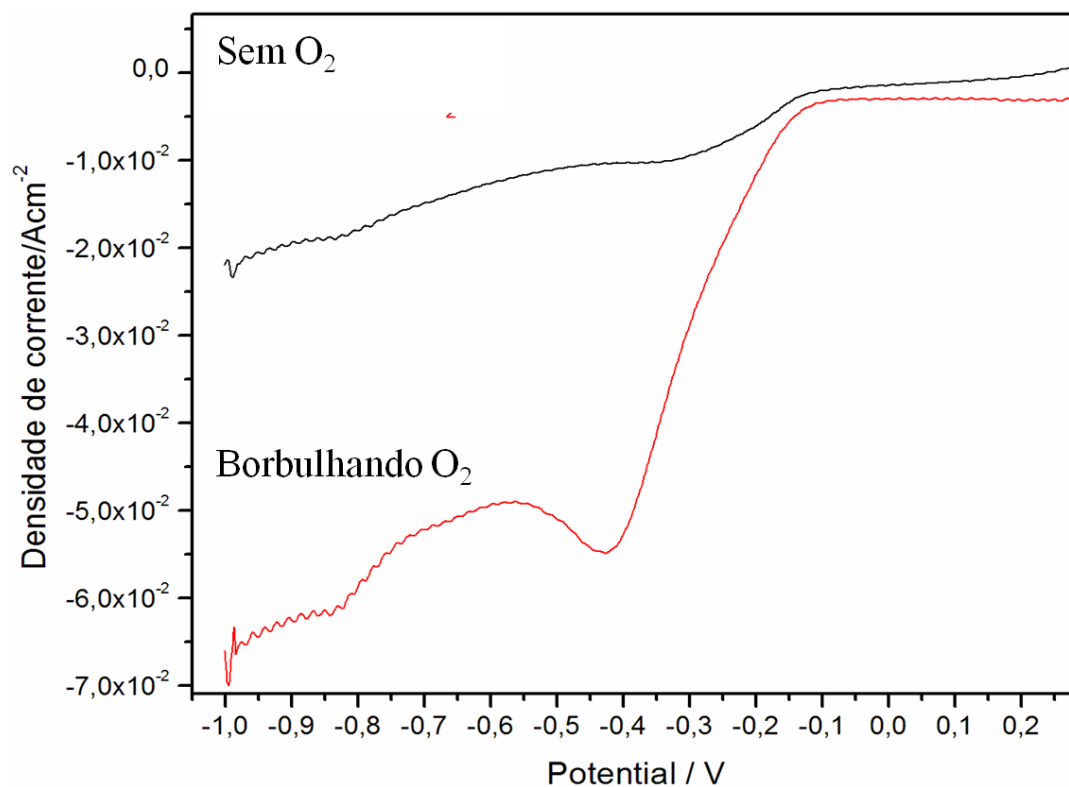


Figura 19: Voltametria cíclica do sistema antes e após borbulhar O₂.

Pode-se observar, do voltamograma, que, no potencial de -0,4 V, o oxigênio pode ser reduzido. A densidade de corrente foi monitorada na presença e na ausência do fotocatalisador, para se observar a atividade do fotocatalisador na produção de oxigênio. A reação de redução de oxigênio em meio básico é: $O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + 4 e \rightarrow 4OH^-$. A Figura 20 apresenta os resultados obtidos.

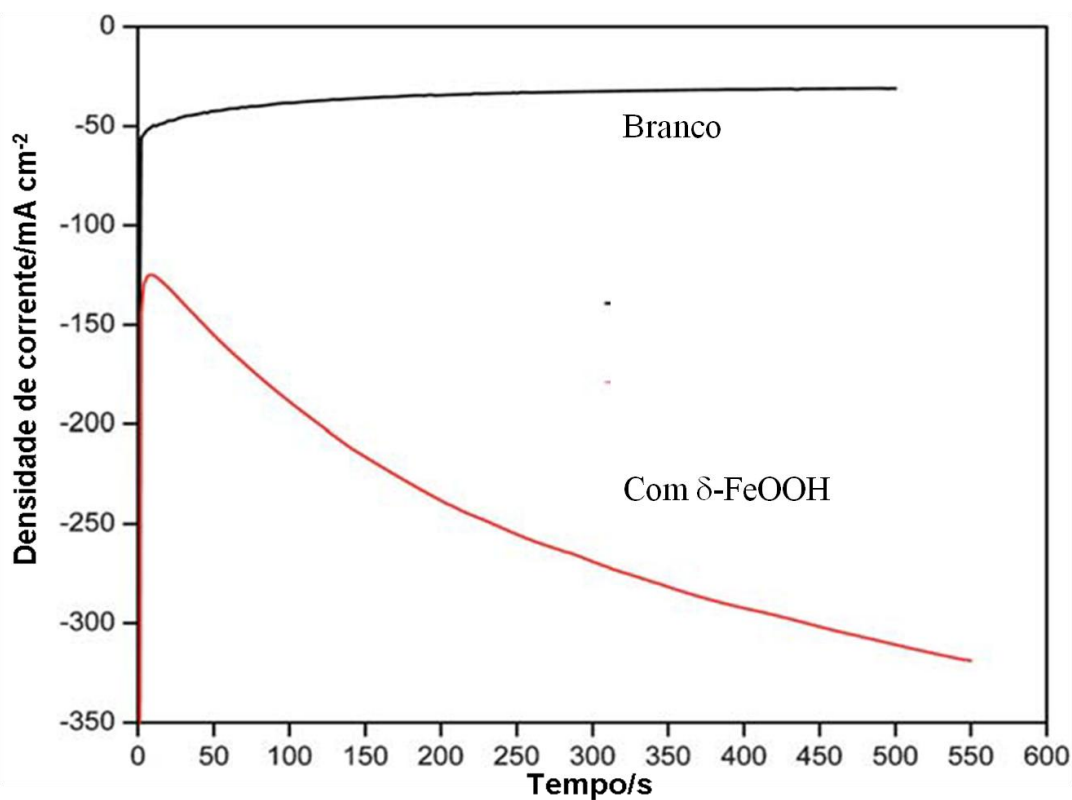


Figura 20: Densidade de corrente para produção de oxigênio, em função do tempo, na presença e na ausência de $\delta\text{-FeOOH}$, na presença de uma lâmpada UV de 15 W. Massa de $\delta\text{-FeOOH}$ = 10 mg, volume de NaOH 1 M = 10 mL.

Os resultados indicam que a densidade de corrente do branco (sem fotocatalisador) foi 30 mA cm^{-2} , após 550 s. Essa corrente é devida à solubilidade de O_2 na água e à ausência de tratamento para eliminarem-se os gases. Na presença do fotocatalisador, a densidade de corrente é 318 mA cm^{-2} , sugerindo que o $\delta\text{-FeOOH}$ absorve luz solar para formar o par elétron/burraco. Usando-se a lei de Faraday para eletrólise, foram calculados as quantidades de O_2 e H_2 produzidos. Nas condições usadas, $830 \mu\text{mol h}^{-1}$ de O_2 são produzidos, enquanto a produção de H_2 , foi de $548,4 \mu\text{mol h}^{-1}$.

4.2.4 Produção de H_2 usando $\delta\text{-FeOOH}$ ou TiO_2 como fotocatalisador

TiO_2 é o fotocatalisador mais utilizado atualmente, para a produção de hidrogênio. Ponderam, principalmente, as características do óxido de titânio: (i) estabilidade em solução; (ii) baixa toxicidade e (iii) baixo custo de obtenção (26,39). Por isso, foram realizados testes de avaliação de eficiência comparativa de produção de H_2 , usando-se $\delta\text{-FeOOH}$ e TiO_2 (fotocatalisador comercial, Degussa, P-25). As curvas de densidade de corrente (Figura 21) mostram que o $\delta\text{-FeOOH}$ é um fotocatalisador aproximadamente 10 (dez) vezes mais ativo do que o TiO_2 , para produção de H_2 .

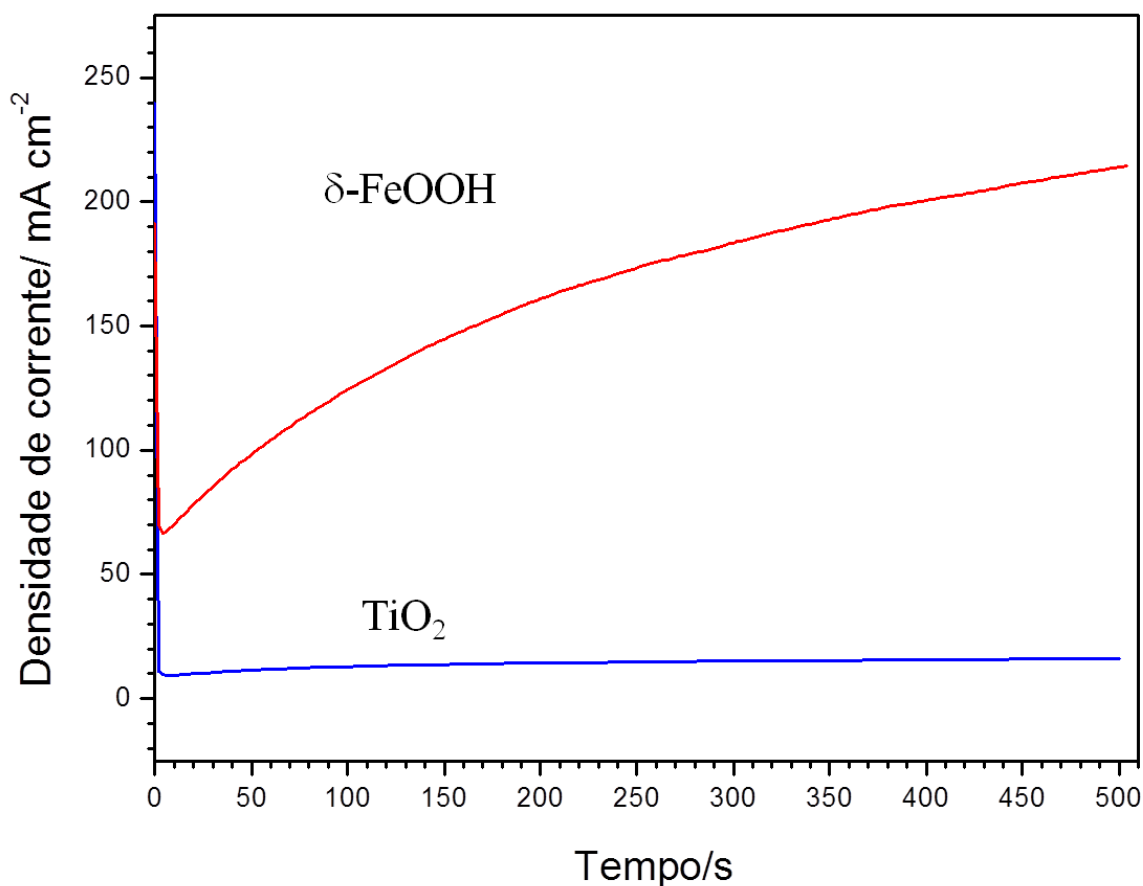


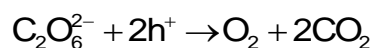
Figura 21: Densidade de corrente em função do tempo na presença de lâmpada UV 15 W, 10 mg de TiO₂ (P-25, Degussa) e 10 mg de δ-FeOOH como fotocatalisador, 10 mL de uma solução de NaOH 1 M.

As densidades de corrente obtidas, usando-se TiO₂ e δ-FeOOH, foram 20 mA cm⁻² e 210 mA cm⁻², respectivamente (Figura 21). Estes resultados confirmam a excepcional eficiência do δ-FeOOH, como fotocatalisador em processos de produção de H₂, a partir da lise molecular da água, e representam significativo avanço, com claras perspectivas de inovação tecnológica.

4.2.5 Influência de Na₂CO₃ na produção de H₂

Um dos grandes problemas tecnológicos para a produção de H₂ é a rápida recombinação entre H₂ e O₂ para formar H₂O. A reação é termodinamicamente favorável a 25 °C ($\Delta G = -237 \text{ kJ mol}^{-1}$). Sayama *et al.*, 1998 (148) e Arakawa & Sayama, 2000 (149) mostraram que a adição de sais de carbonato pode inibir essa rápida recombinação e melhorar significativamente a produção de hidrogênio. Por isso, foram realizados ensaios de produção de H₂, com ou sem Na₂CO₃, no meio. Os resultados obtidos (Figura 22) indicam que a densidade de corrente elétrica, em razão da produção de H₂, aumentou significativamente, de 210 mA cm⁻² (548,4 μmol/h), na ausência de Na₂CO₃, para 446 mA cm⁻² (1164,7 μmol/h), na presença

de Na_2CO_3 , após 500 s de reação. Esse aumento significativo da densidade de corrente elétrica é devido a dois fatores principais: (i) os buracos catiônicos (h^+) formados durante o processo fotoquímico foram consumidos devido à reação com íons carbonato para formar radical carbonato, o que é benéfico para o sistema fotocatalítico, devido à separação de elétron/buraco foto gerados e (ii) os íons peroxi-carbonato, formados a partir de 2 íons carbonato, são facilmente decompostos em O_2 e CO_2 (Eq. 3) (16). A evolução de CO_2 pode promover a dessorção de O_2 da superfície e dos poros do $\delta\text{-FeOOH}$ e, desse modo, minimizar a reformação de água, através da reação inversa entre H_2 e O_2 , produtos da fotólise.



Eq. 3

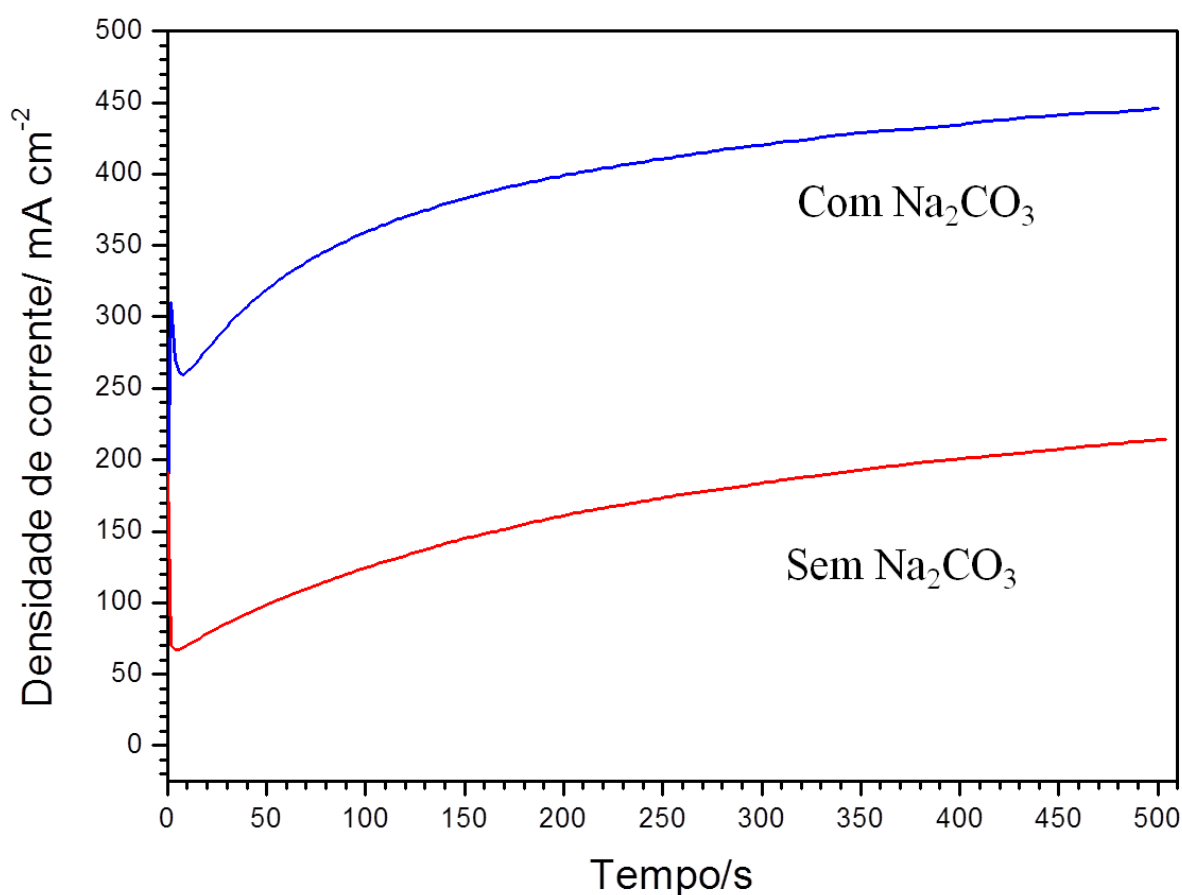


Figura 22: Densidade de corrente em função do tempo na presença de lâmpada UV 15 W, 10 mg de $\delta\text{-FeOOH}$, como fotocatalisador, 10 mL de uma solução de NaOH 1 M e 0,5 mol de Na_2CO_3 .

4.2.6 Produção de H_2 usando $\delta\text{-FeOOH}$ e luz visível

Chegam à superfície terrestre cerca de 3×10^{24} J/ano de energia da luz solar, o que corresponde a 10.000 vezes o consumo mundial atual de energia (150). Por isso, foi avaliada a possibilidade de se

converter diretamente energia solar em energia química, *via* produção de hidrogênio molecular, utilizando-se o δ -FeOOH como fotocatalisador, e água como substrato.

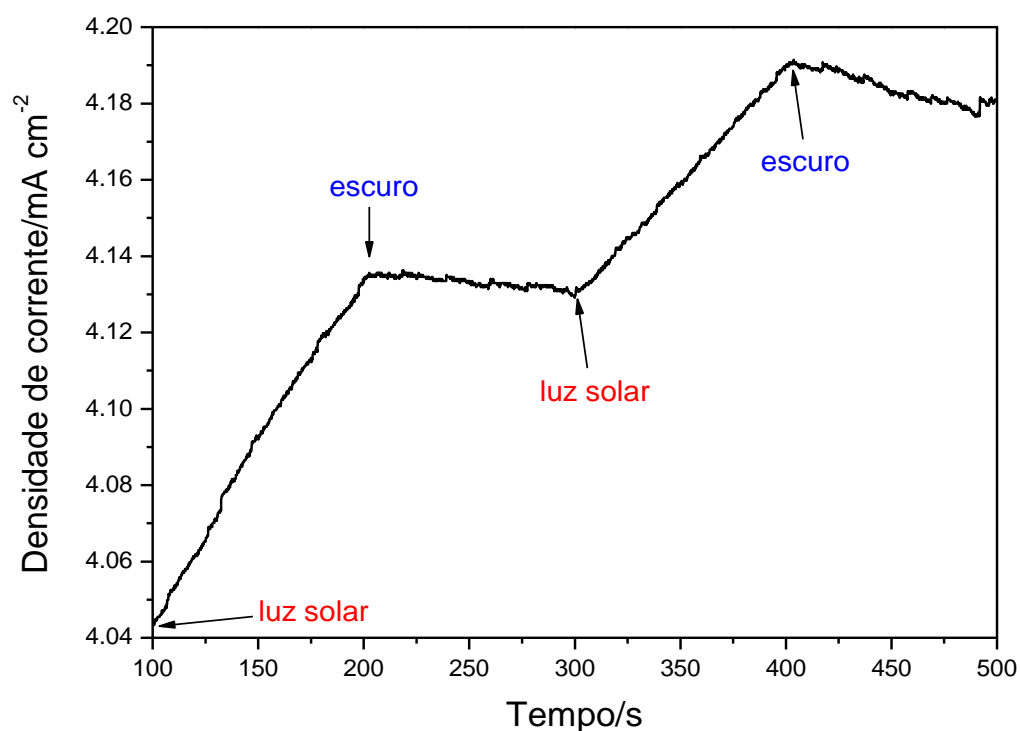


Figura 23: Densidade de corrente em função do tempo de incidência de luz visível, 10 mg de δ -FeOOH como fotocatalisador e 10 mL de uma solução de NaOH 1 M. $E_{ox} = 0,6$ V.

Os resultados obtidos (Figura 23) mostram que o δ -FeOOH pode ser ativado por luz visível e, posteriormente promover a fotólise molecular da água para produzir hidrogênio, de forma limpa e ambientalmente segura. Na ausência de luz visível (Figura 23), a densidade de corrente elétrica diminui ligeiramente devido à diminuição do H_2 residual do processo anterior. Ao expor novamente o nosso sistema à luz visível observa-se um aumento gradativo da corrente elétrica, indicativo da formação de H_2 que diminui ligeiramente, quando se bloqueia a entrada de luz no sistema. Com 450 segundos, sob radiação visível (simulação do espectro da luz solar), o material produz $10,9 \mu\text{mol h}^{-1}$ de hidrogênio, o que indica que o material pode ser usado para produção de hidrogênio, por radiação solar.

A eficiência máxima de conversão de energia solar, η_c , pode ser calculada de acordo com a seguinte expressão (Eq. 4):

$$I_r A \eta_c = \Delta G^\circ(H_2O) \times R(H_2) \quad \text{Eq. 4}$$

Em que $\Delta G^\circ(H_2O)$ é a energia livre de Gibbs padrão de formação, relativa a 1 mol de H_2O líquida = $237,141 \text{ kJ mol}^{-1}$, $R(H_2)$ representa a velocidade de geração de H_2 (mol/s), I_r a incidência de irradiância

solar (W/m^2) e A é a área irradiada (m^2). Usando-se o valor de $\Delta G^\theta(\text{H}_2\text{O})$ e considerando $R(\text{H}_2) = I/F$ (I é a corrente dentro da célula (A)), então a Eq. 4 torna-se:

$$I_r A \eta_c = 1 \times 1,23 \quad \text{Eq. 5}$$

Considerando-se a corrente, I , nos 100, nos segundos iniciais de reação (Figura 23), igual a 0,00010 A, $I_r = 2,6 \text{ W/m}^2$ e $A = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, encontramos eficiência máxima, η_c , de 4,7% para o sistema. Para efeito de comparação, a eficiência máxima de conversão solar usando TiO_2 (anatásio) é 1,3 % e TiO_2 (rutilo) 2,2 % (58). A eficiência máxima de conversão solar igual a 10 % seria suficiente para a aplicação desse processo fotoeletroquímico em escala industrial (58). As características físico-químicas do nosso fotocatalisador como alta área superficial, estabilidade em suspensão, mesoporosidade e fácil separação do meio reacional criam perspectivas de escalonamento desse sistema. Os materiais baseados em $\delta\text{-FeOOH}$ estão sendo estudados, a fim de se alcançar a eficiência de 10% (39).

4.2.7 Influência da quantidade de $\delta\text{-FeOOH}$ na produção de H_2

Para a utilização do $\delta\text{-FeOOH}$ em escala industrial é de todo relevante conhecer-se como a quantidade de fotocatalisador influencia a quantidade de H_2 produzido. Por isso, realizamos medidas de produção de H_2 na presença de diferentes quantidades de $\delta\text{-FeOOH}$. Os resultados obtidos com a variação da massa do fotocatalisador, são apresentados na Figura 24.

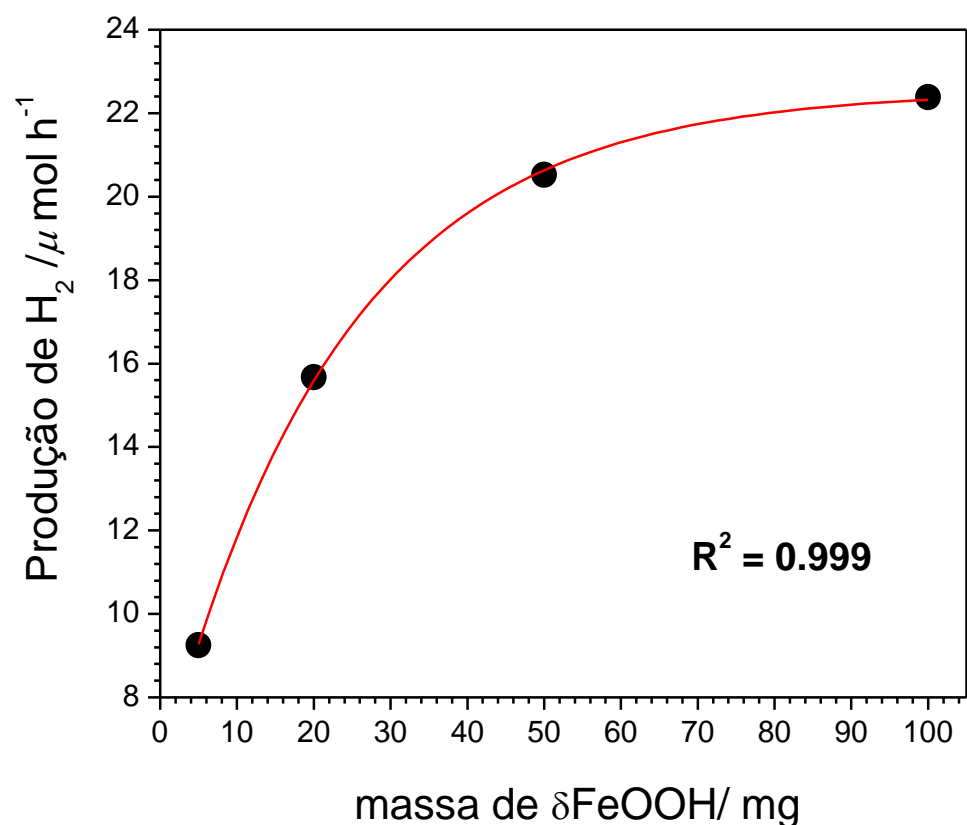


Figura 24: Quantidade de H_2 produzido em função da quantidade de $\delta\text{-FeOOH}$. Volume de NaOH 1 M = 10 mL. Lâmpada visível ($\lambda > 400 \text{ nm}$), tempo de reação = 500 s.

Os resultados obtidos (Figura 24) indicam que a produção de hidrogênio aumenta exponencialmente com a massa de $\delta\text{-FeOOH}$. A partir de 10 mg de catalisador/mL de solução, tende a ocorrer um patamar, saturação de evolução da quantidade de hidrogênio produzida (Figura 24); a partir desse ponto, o aumento da proporção de fotocatalisador não aumenta significativamente a produção de H_2 . Isso acontece porque o excesso de nanopartículas em suspensão bloqueia parcialmente a difusão de luz no meio, que é responsável pela ativação do fotocatalisador, para promover a quebra da molécula de água para produção de H_2 . Com uma massa de 10mg/mL, chegou-se ao ponto de maior produção de hidrogênio, aproximadamente 22,1 $\mu\text{mol/h}$ de hidrogênio.

4.2.8 Cálculos teóricos

Para entender melhor o processo fotocatalítico usando $\delta\text{-FeOOH}$, como semicondutor, foram realizados estudos teóricos do material. A figura abaixo apresenta, a densidade de estados (DOS) do material

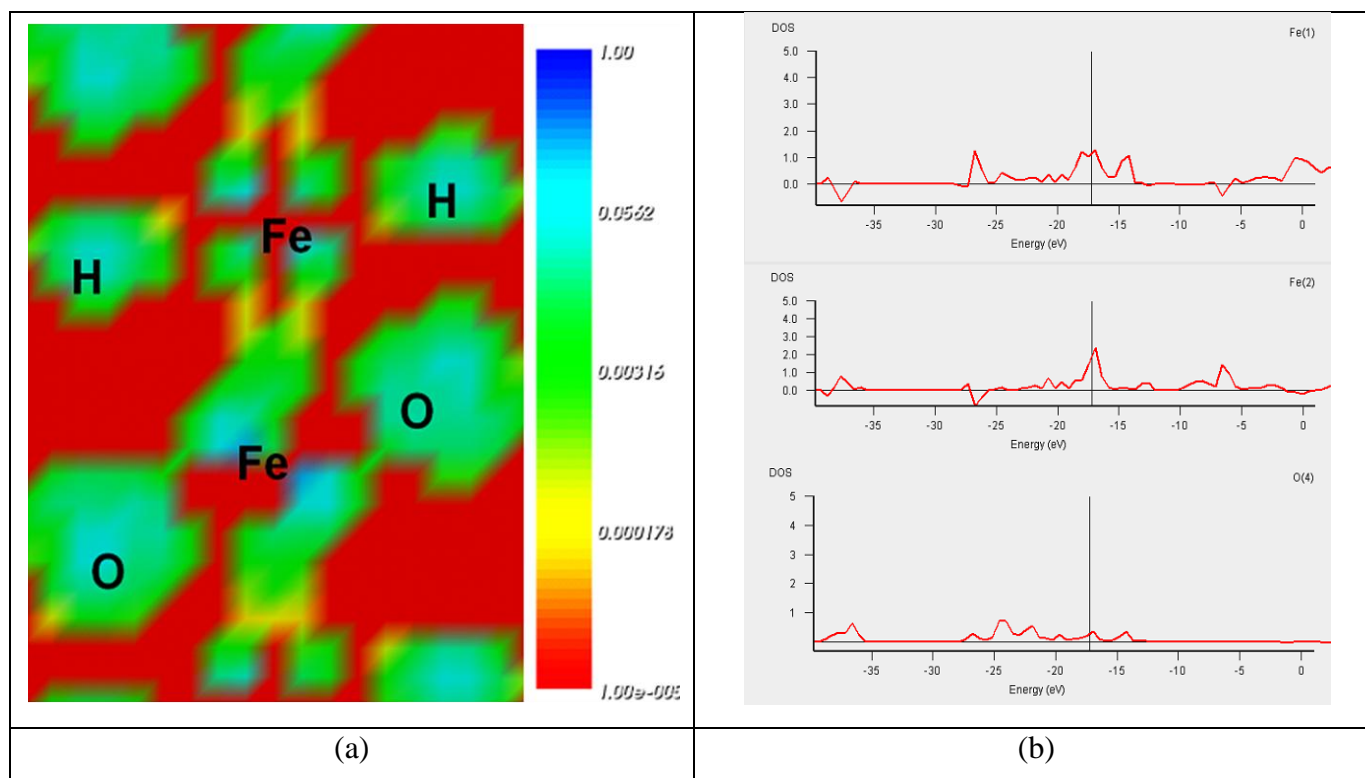


Figura 25: Superfície de contornos de densidade eletrônica do δ -FeOOH (a) gráfico de densidade de estados do δ -FeOOH.

Os estudos realizados com base na densidade dos estados (DOS) confirmam que há um gradiente de carga e estados localizados, o que favorece a separação do par elétron/burraco foto gerados, evitando assim a rápida recombinação. A Figura 25a, mostra que a densidade de carga está concentrada em átomos de oxigênio, portanto a transferência de carga de O^{2-} para Fe^{3+} pode ocorrer na estrutura do δ -FeOOH.

4.3 Conclusões parciais - δ -FeOOH

Pelo método de síntese utilizado, foi possível se obter δ -FeOOH, com mesoporosidade, pequeno tamanho de partículas, *band gap* na região do visível e elevada área superficial.

A utilização do δ -FeOOH como fotocatalisador em processos de produção de H_2 gasoso, a partir da fotólise molecular da água, apresenta características importantes que solucionam os dois principais entraves tecnológicos que limitavam a eficiência do fotocatalisador, como absorção de radiação na região do espectro visível e a rápida recombinação dos pares e^-/h^+ . Devido à energia adequada de *band gap*, que torna possível a absorção de grande parte da radiação solar, a presença de vacâncias catiônicas, que inibem a recombinação e^-/h^+ , a alta área superficial, pequeno tamanho de partículas e a estrutura mesoporosa do δ -FeOOH foi possível atingir uma eficiência de conversão de radiação solar de 4,7%, que é próximo da de 10 %, preconizáveis para a utilização do processo em escala industrial. δ -FeOOH revela alta viabilidade tecnológica, para aplicações na produção de hidrogênio gasoso, para alimentação de pilhas a combustível,

como alternativa para produção de energia. Novos materiais à base de δ -FeOOH, estão sendo estudados, a fim de se alcançar a eficiência de conversão de energia de 10 %.

Capítulo 5: Efeito do Ni(OH)_2 na atividade fotocatalítica do δ - FeOOH

5.1. Caracterização do δ -FeOOH/Ni(OH)₂

A literatura reporta muitos trabalhos, usando níquel como co-catalisador para produção de hidrogênio via fotólise da água. Subbaraman et al (2011), em trabalho publicado na conceituada revista Science, mostram que a incorporação de Ni(OH)₂ em eletrodos de platina aumenta a taxa de reação de redução da água (151). Yu e colaboradores (2011) estudaram o efeito da modificação de TiO₂ (P25) com Ni(OH)₂, em diferentes concentrações. Reportaram uma produção de 13,7 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$, para o TiO₂, enquanto que para o compósito contendo 0,23 % em mol de Ni(OH)₂ a produção aumenta significativamente, passando para 3056 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ (152). Nishiro et al. (2005) estudaram a dopagem de TiO₂ e SrTiO₃, com níquel, tântalo e nióbio. Os autores mostraram que a dopagem de ambos fotocatalisadores é melhorada na produção de hidrogênio (153).

Como pode ser visto, a literatura apresenta bons resultados com uso de níquel, em diferentes formas, como co-catalisador para alguns semicondutores. Tendo em vista esses dados nessa parte do trabalho, primeiramente foi realizado um estudo teórico, para observar que mudanças estruturais o níquel incorporado na estrutura do δ -FeOOH.

Os métodos computacionais podem ser aplicados a problemas de física do estado sólido, para melhor entender mecanismos e estruturas de bandas.

Os cálculos foram realizados usando um pacote ADF-BAND (Amsterdam Density Functional). A geometria foi otimizada pelo método DFT com funcional Perdew-Becke-Ernzerhof (PBE), uma base tipo Slater triplo-duplo-zeta (T2ZP).

Para os cálculos do δ -FeOOH sem dopagem, os elétrons internos do ferro (1s, 2s, 2p, 3s, 3p) e do oxigênio (1s) foram tratados pela aproximação do núcleo congelado.

Para os cálculos envolvendo a dopagem com níquel, foi considerada a substituição isomórfica.

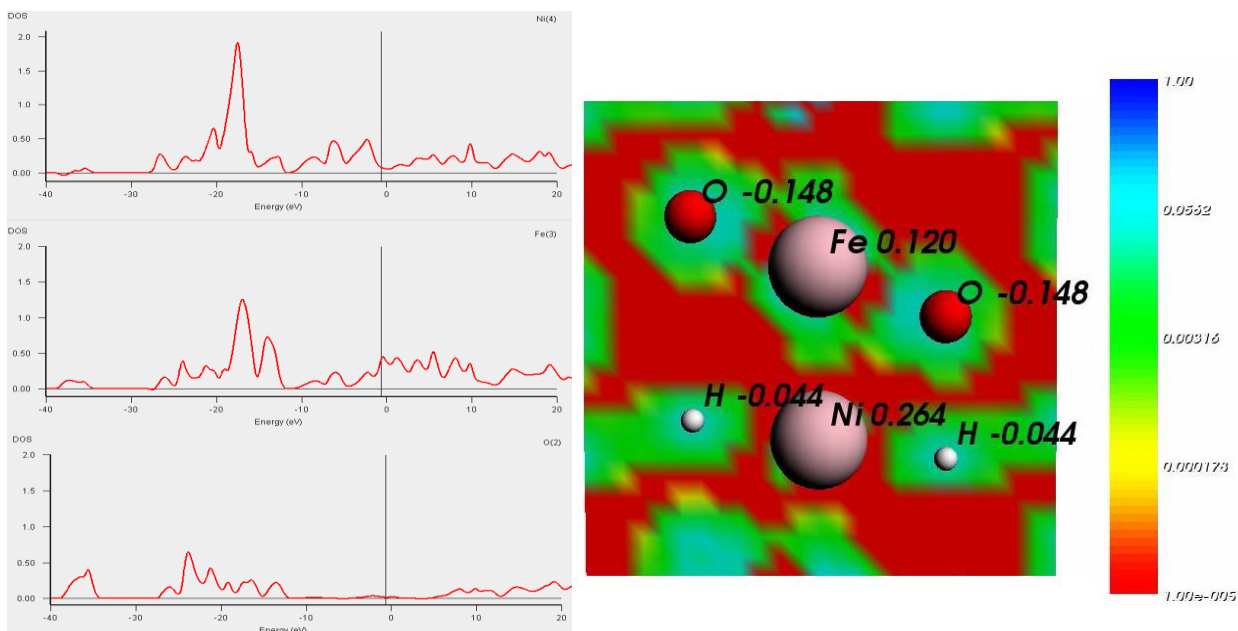


Figura 26: (a) Gráfico de densidade de estados do δ -FeOOH dopado com níquel e (b) superfície de contorno de densidade eletrônica do δ -FeOOH dopado com níquel.

A Figura 26 representa o mapa de contorno do δ -FeOOH dopado com Ni. Os cálculos indicam que o níquel modifica a densidade eletrônica do meio, mas não de forma significativa. Isso indica que a substituição isomórfica não altera as propriedades do δ -FeOOH. Foi encontrado um valor de *band gap* do δ -FeOOH dopado com níquel de 2,26 eV, o que não apresentou uma variação significativa comparado com o δ -FeOOH não dopado, para o que o valor de *band gap* é de 2,21 eV. Com base nesses dados obtidos pelos cálculos, o presente capítulo objetivou a obtenção de nanoartículas de δ -FeOOH com Ni(OH)₂, impregnado na superfície afim de obter um compósito onde o níquel poderia atuar como um co-catalisador.

5.1.1 Difractometria de Raios-x

Os compósitos δ -FeOOH/Ni(OH)₂, foram caracterizadas por diversas técnicas afim conhecer as propriedades físico-químicas e texturais dos materiais obtidos. Essas propriedades são importantes para a elucidação dos mecanismos envolvidos na produção fotocatalítica do H₂ gasoso e entender a influência da presença do níquel na atividade catalítica dos materiais preparados.

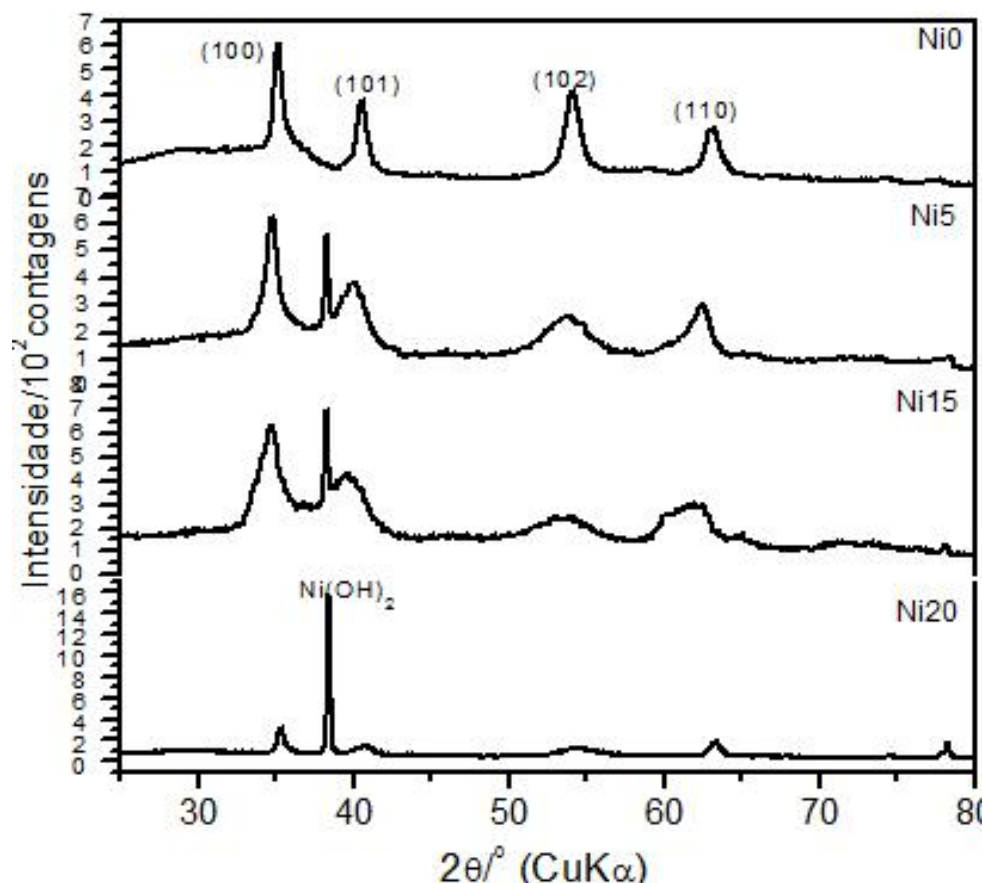


Figura 27: Padrão de difração de raios-x, para os materiais puro ou com níquel.

O padrão de difração de raios da amostra com não dopado com Ni mostrou apenas reflexões referentes aos planos (100), (101), (102) e (110) do δ -FeOOH puro. Os dados de DRX das amostras com 5, 15 e 20 massa% de Ni mostraram reflexões correspondentes a duas fases cristalográficas distintas, i.e. δ -FeOOH e Ni(OH)₂. É importante ressaltar que, com o aumento do teor de níquel, ocorre uma diminuição do tamanho de partícula do material, como pode ser observado pelo alargamento da largura a meia altura das reflexões características do δ -FeOOH.

5.1.2 Espectroscopia Mössbauer

Dos espectros Mössbauer (Figura 28), observa-se um sexteto relaxado, característico da fase δ -FeOOH. Para amostra com 5% de níquel, há aumento de influência da relaxação superparamagnética na forma do sexteto, que pode indicar diminuição do tamanho de partículas do material, corroborando dados de difração de raios-X. Para as amostras contendo 15 % e 20 % em massa de níquel, observa-se a presença de um duplete central característico de δ -FeOOH superparamagnético.

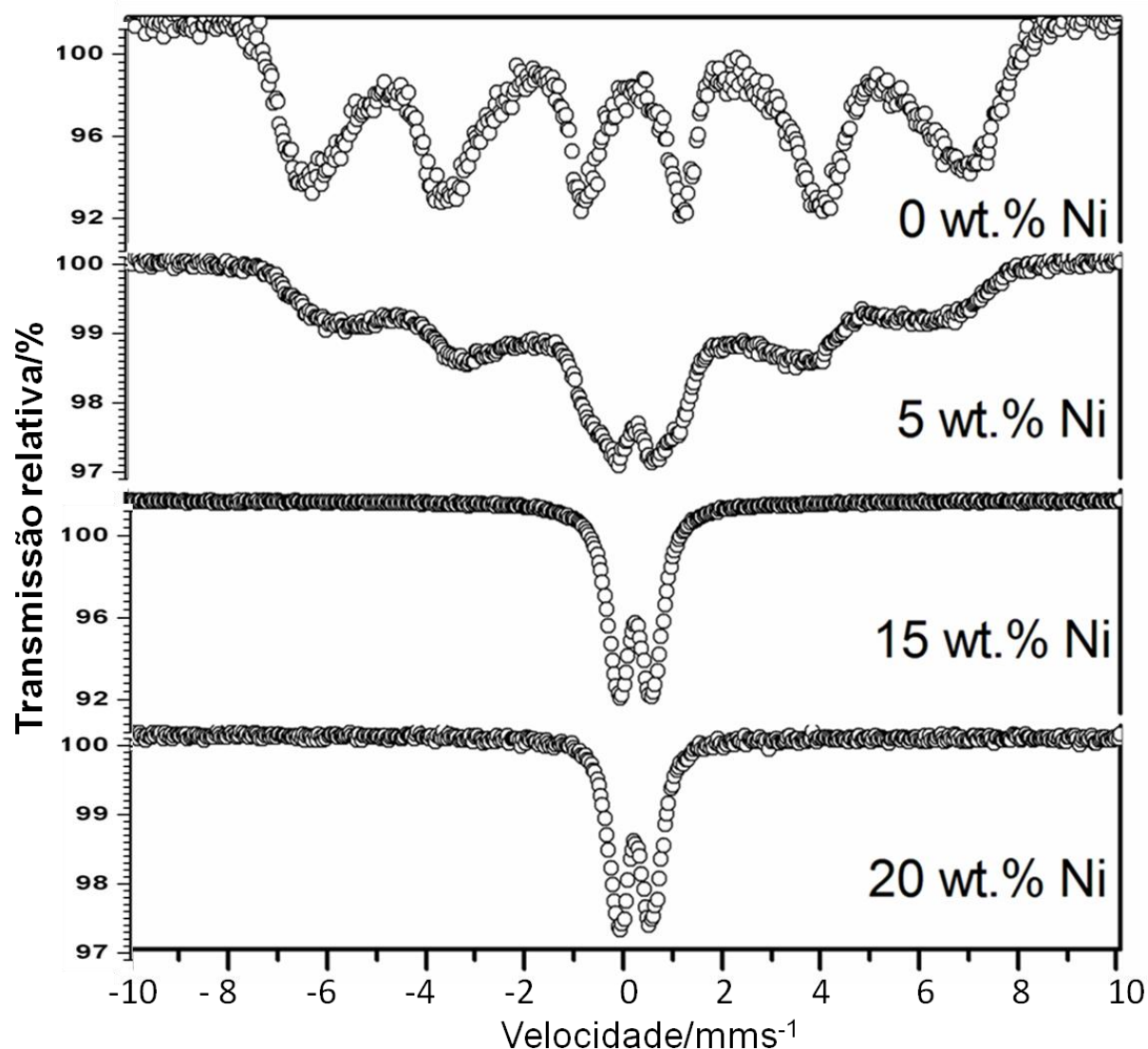


Figura 28: Espectro Mössbauer a 298 K, das amostras δ -FeOOH/Ni(OH)₂.

O espectro Mössbauer a 298 K (Figura 28) pode ser ajustado com dois componentes magneticamente ordenados com campos hiperfinos de 44,2(7) T e 49,1(1) T e desdobramento quadrupolar de $-0,15 \text{ mm s}^{-1}$ e $-0,16 \text{ mm s}^{-1}$, respectivamente. Essa amostra tem um valor de campo hiperfino muito menor que o do δ -FeOOH *bulk* (53 T), indicativo do pequeno tamanho das nanopartículas sintetizadas, como verificado por DRX. Os deslocamentos isoméricos de $0,49(1) \text{ mm s}^{-1}$ indicam que os íons Fe^{3+} estão localizados em sítios de coordenação octaédrica.

5.1.3 Área específica BET

Para entender-se a influência do níquel nas propriedades texturais e superficiais dos materiais, foi realizado a análise por adsorção/dessorção de N_2 , usando-se o método BET, para construção das isothermas.

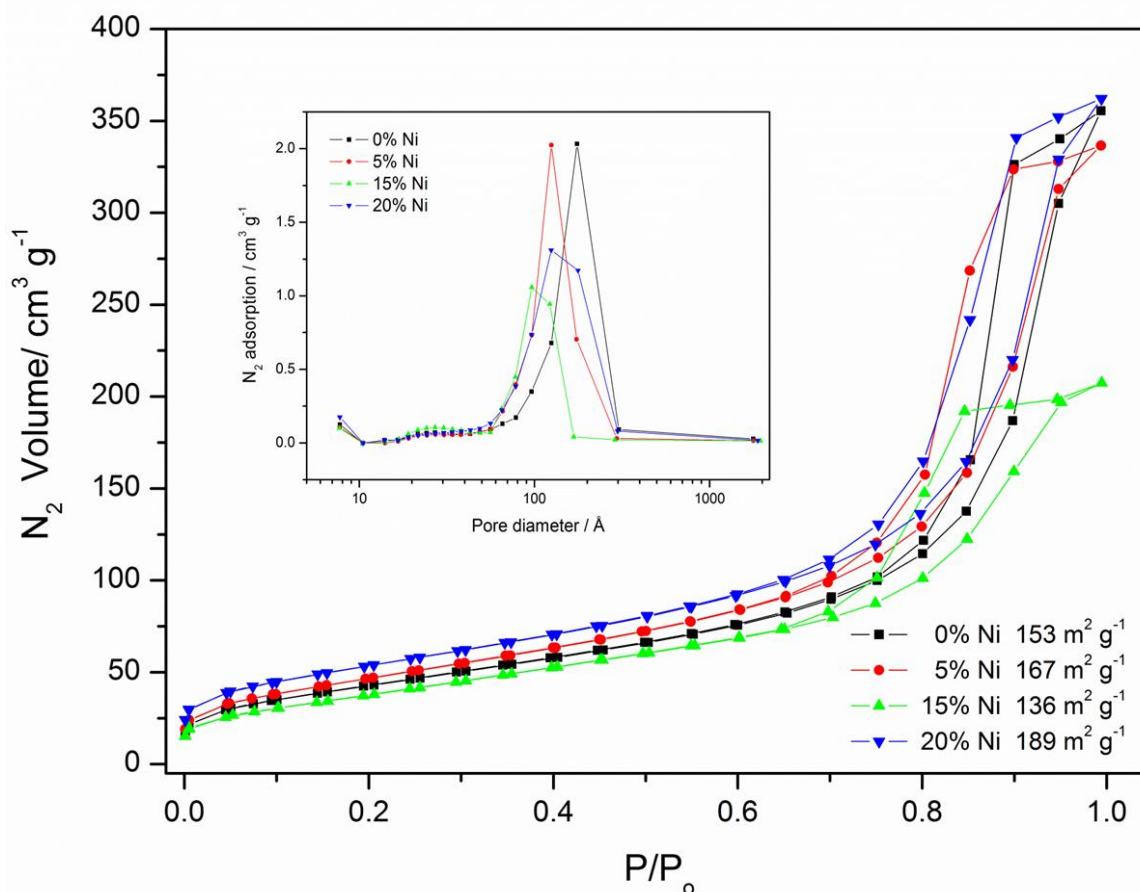


Figura 29: Adsorção/dessorção de N₂, para os materiais.

Pela Figura 29, pode-se observar que a presença de níquel muda as propriedades texturais dos materiais. Para a amostra pura, deduz-se uma área de $153 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Para os compósitos com níquel, tem-se áreas de 167, 136 e $189 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para as amostras com 5, 15 e 20 massa% de Ni, respectivamente.

A análise de distribuição de poros indicou mesoporosidade entre as partículas. Entretanto, a presença de Ni nos compósitos leva a uma diminuição no tamanho dos poros das nanopartículas sintetizadas. O diâmetro médio de poros foi 14, 12, 9 e 12 nm para as amostras com 0, 5, 15 e 20 massa% de Ni, respectivamente. O aumento da área pode ser um fator favorável nas reações fotocatalíticas estudadas no presente trabalho. Um etapa importante na fotólise da molécula de água é a transferência do elétrons e a eficiência do processo pode estar relacionada com a área específica do material (64).

5.1.4 Reflectância difusa no UV-visível

Um característica fundamental para uso de um material em fotocatalise é a energia do *band gap*, ou seja, a energia necessária para que ocorra o fenômeno de transição eletrônica, entre as bandas de valência e banda de condução. Para isso foi realizado a análise por reflectância difusa na região do uv-visível do material.

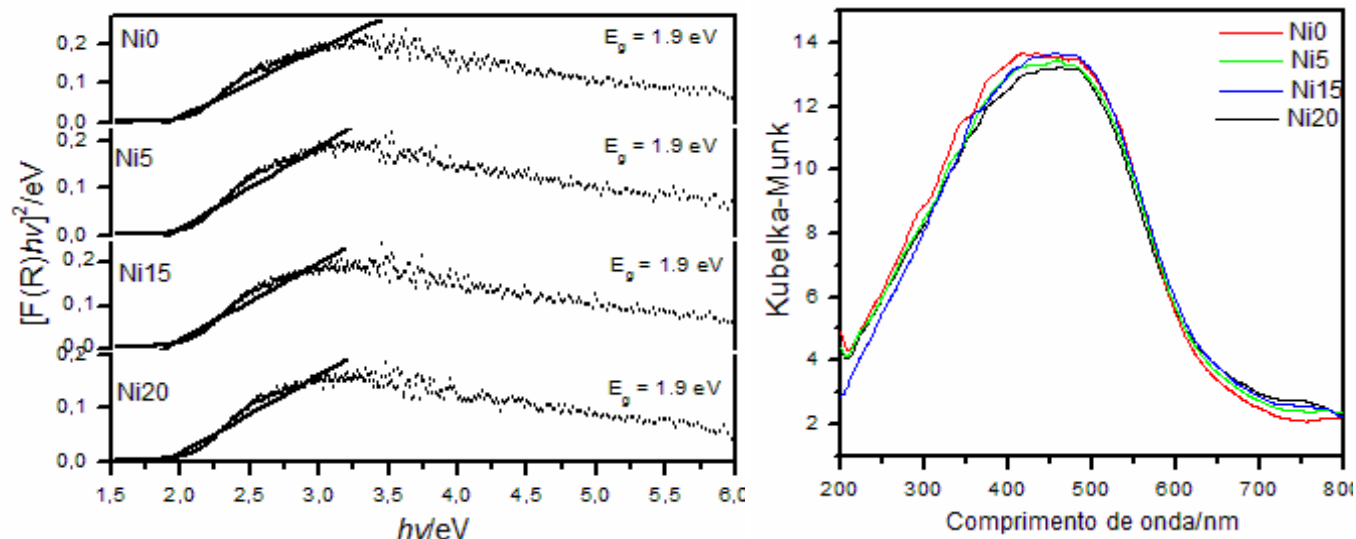


Figura 30: Reflectância difusa na região do uv-visível dos materiais.

Os espectros de reflectância difusa de todas as amostras sintetizadas mostraram que o δ -FeOOH absorve em uma ampla faixa do espectro visível, o que torna possível o aproveitamento de grande parte da radiação solar para uso na clivagem fotocatalítica da água em H_2 e O_2 . A energia de *band gap* para todas as amostras foi determinada em 1,9 eV, sugerindo que não houve substituição isomórfica do Fe por Ni na estrutura do δ -FeOOH, o que corrobora dados de difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer.

5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Afim de se observar possíveis mudanças morfológicas causadas no δ -FeOOH, os materiais foram analisados por microscopia eletrônica de varredura, as micrografias obtidas são apresentadas na Figura 31.

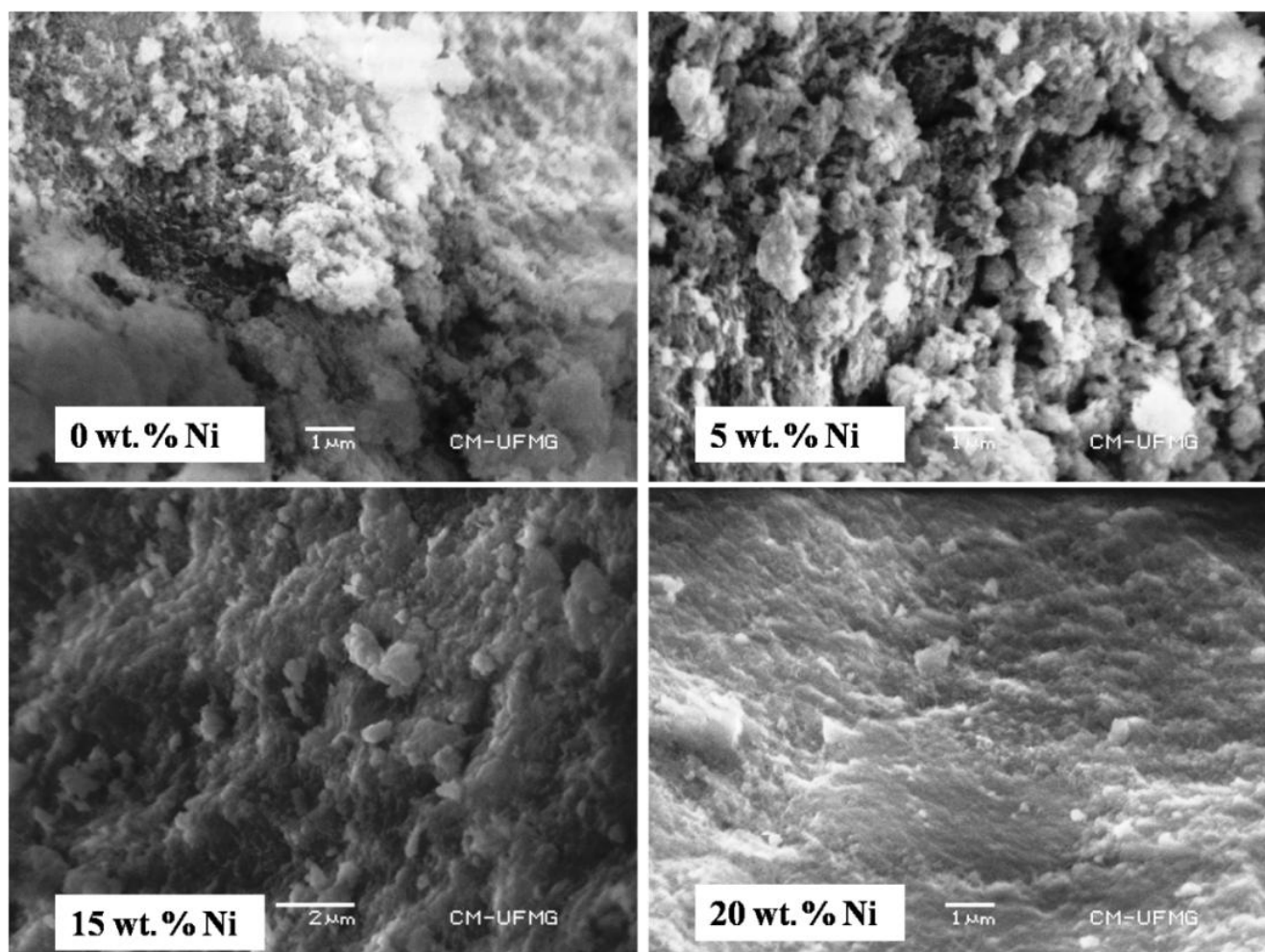


Figura 31: Microscopia Eletrônica de Varredura, para os materiais.

A microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas mostrou que a presença do Ni nas amostras altera a morfologia das nanopartículas. Pode-se notar pela micrografia da amostra sem a presença de Ni(OH)₂, uma morfologia esponjosa, ou seja, mais rugosa do material. Com a presença de níquel nota-se que a rugosidade do material tende a diminuir.

5.2.6 Produção de H₂ usando os compósitos δ -FeOOH/Ni(OH)₂ e luz visível

A atividade fotocatalítica do δ -FeOOH foi avaliada por testes de produção de hidrogênio, via fotólise molecular água. As curvas de densidade de corrente foram obtidas por medidas cronoamperométricas, com o sistema no escuro e sob uma lâmpada UV de 15 W na presença de 10 mg de δ -FeOOH e de 10 mL de uma solução de NaOH 1 M, como eletrólito (Figura 32). A densidade de corrente no escuro é desprezível, sob 0,6 V (Ag/AgCl) em 500 s de reação.

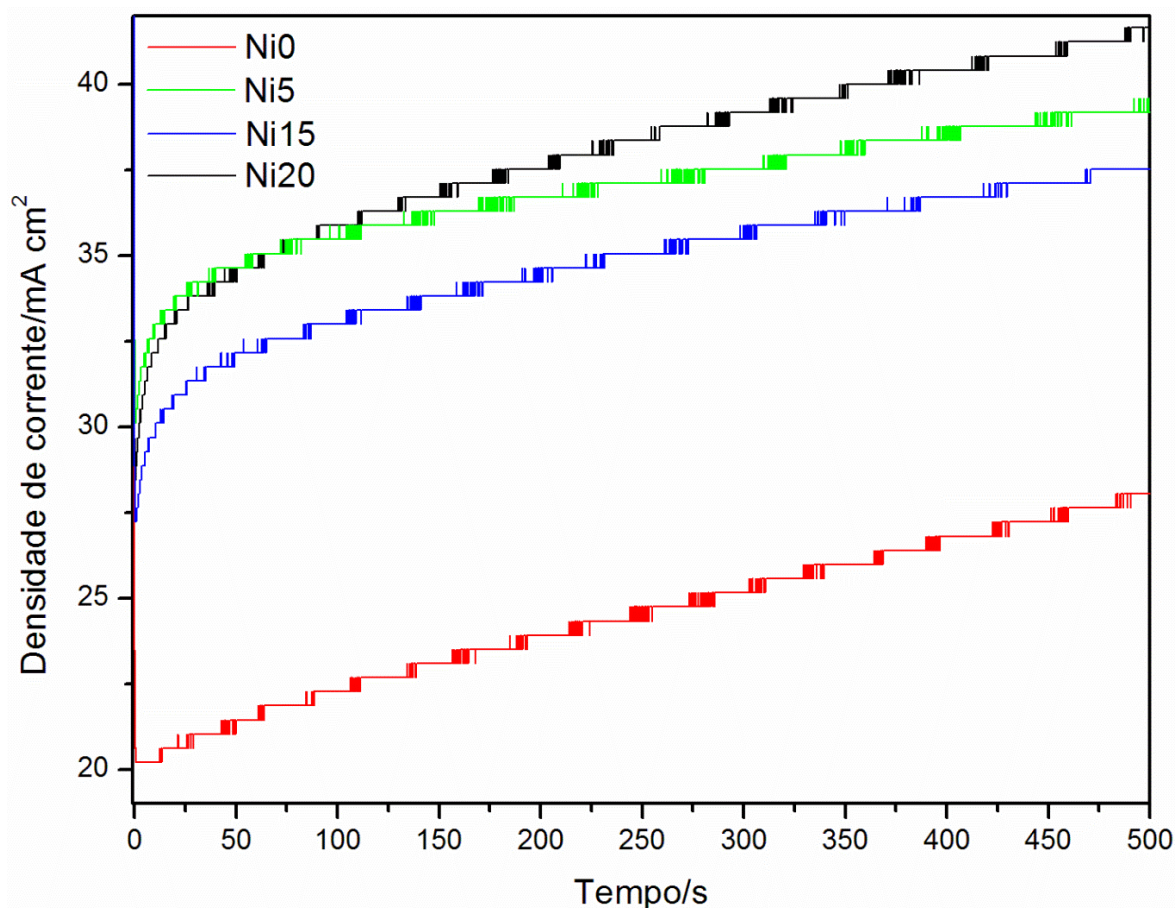


Figura 32: Densidade de corrente em função do tempo na presença de lâmpada UV 15 W, $\lambda > 400\text{nm}$, 10 mg de 10 mg de $\delta\text{-FeOOH}$ puro ou composto com Ni(OH)_2 como fotocatalisador, 10 mL de uma solução de NaOH 1 M.

As curvas de densidade de corrente em função do tempo foram obtidas no escuro e sob radiação de uma fonte de lâmpada UV, com a suspensão aquosa de 10 mg $\delta\text{-FeOOH}$ e 10 mL de uma solução a 1 mol L^{-1} de NaOH, usada como eletrólito. A densidade de corrente no escuro foi desprezível. Sob radiação visível a densidade de corrente foi 28 mA cm^{-2} , confirmando que radiação visível é essencial para a geração de pares e^-/h^+ no $\delta\text{-FeOOH}$. A presença de Ni(OH)_2 nos compostos melhora de forma significativa a eficiência do $\delta\text{-FeOOH}$ para produção de H_2 (Figura 32) como pode ser observado do aumento da densidade de corrente, de 28 mA cm^{-2} , no $\delta\text{-FeOOH}$ puro, para 40, 38, e 42 mA cm^{-2} , nas amostras com 5, 15 e 20 massa% de Ni, respectivamente. A densidade de corrente da amostra com 5 massa% de Ni foi maior que a da amostra com 15 massa% de Ni, devido a maior área superficial da amostra com 5 massa% de Ni, em relação à amostra com 15 massa% de Ni. A quantidade de H_2 produzida foi estimada a partir da Lei de Faraday para a eletrólise. Os resultados obtidos indicaram que foram produzidos cerca de 11, 26, 24 e 30 $\mu\text{mol h}^{-1}$ de H_2 usando as amostras com 0, 5, 15 e 20 wt.% de Ni, respectivamente. A tabela 4, mostra os valores de área específica e o valor de hidrogênio produzido nas

reações.

Tabela 4. Relação entre produção de hidrogênio obtido e área específica dos materiais.

Material	Área/m ² g ⁻¹	Produção de H ₂ /μmolh ⁻¹
δ-FeOOH	153	11
δ-FeOOH-Ni5%	167	26
δ-FeOOH-Ni15%	136	24
δ-FeOOH-Ni20%	189	30

A atividade fotocatalítica do δ-FeOOH aumenta nas amostras com 5, 15 e 20 massa% de Ni porque o Ni(OH)₂ funciona como um co-catalisador eficiente para a produção de H₂. Yu, J. et La. (2011) mostram a importância da atuação do níquel como co-catalisador, usando fotocatalisadores baseados em TiO₂ (P25-Degussa), na produção de hidrogênio para fragmentação fotocatalítica da molécula de água (89).

O potencial Ni²⁺/Ni é menor que a banda de condução (BC) do δ-FeOOH e mais negativo que o potencial H⁺/H₂, o que favorece a transferência de elétrons da BC do δ-FeOOH para o Ni(OH)₂ e a redução de H⁺, aumentando assim atividade fotocatalítica de produção de H₂. Abaixo apresentamos um esquema simplificado de como seria a fotocatalise usando esse composto.

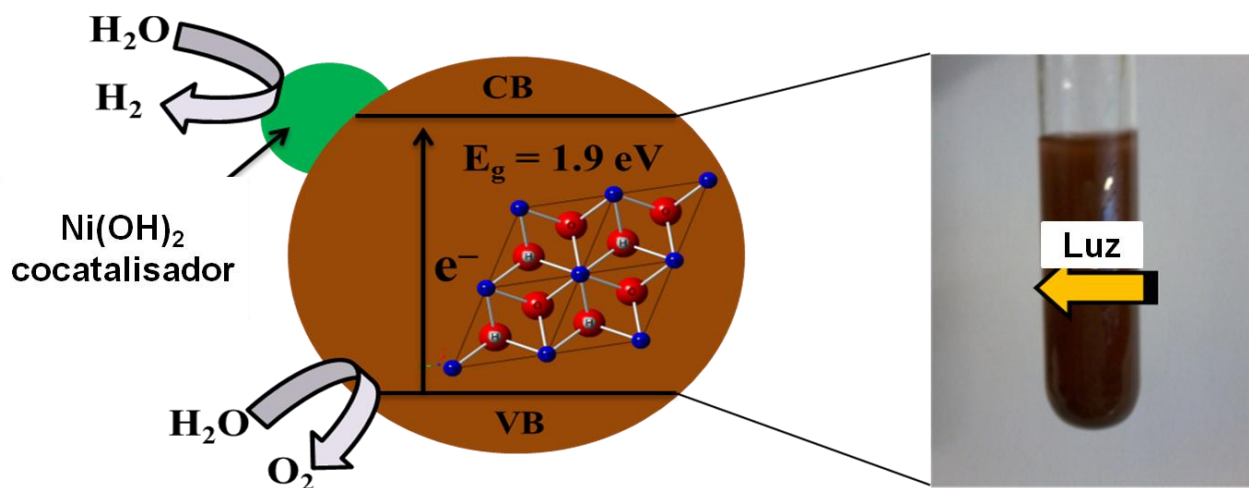


Figura 33. Representação esquemática do mecanismo oxidação fotocatalítica de azul de metileno na presença de δ -FeOOH contendo Níquel.

Após a absorção da radiação o elétron, passa para banda de condução e pode se recombinar com o buraco formado na banda de valência. O níquel inibe esse processo, uma vez que atua como um capturador de elétron e, após a captura, transfere-o para moléculas de água adsorvidas na superfície do fotocatalisador.

5.3 Conclusões parciais

Pelos dados apresentados, pode-se concluir que foi possível obter somente a fase δ -FeOOH, sem outras fases contaminantes de óxido ou oxi-hidróxidos de ferro. Dos dados, de espectroscopia Mössbauer e difração de raios-X, pode-se notar que a presença do Ni(OH)_2 leva a uma diminuição do tamanho de partículas do δ -FeOOH; dos de área específica e de distribuição de poros, observa-se que o níquel leva há um aumento na área específica e diminuição da distribuição do tamanho de poros. Outro fator importante dos dados de reflectância difusa, é que a *band gap* não se altera, independentemente da quantidade de Ni(OH)_2 . Na produção de hidrogênio e oxigênio, podemos notar que o níquel aumenta a produção de hidrogênio, passando de 11 para $30 \mu\text{mol h}^{-1}$, para os materiais com 0 e 20 massa% de Ni(OH)_2 , respectivamente. Nesta parte do trabalho, foi mostrada a possibilidade de se usar nanopartículas de Ni(OH)_2 , de relativamente baixo custo, como um substituto de metais nobres em sistemas fotocatalíticos de produção de H_2 . Além disso, nós mostramos um método simples de produção de fotocatalisadores baratos para uso em aplicações tecnológicas importantes como a produção de H_2 .

Capítulo 6: Efeito da
incorporação de nióbio na
atividade fotocatalítica do δ -
FeOOH

6.1. Caracterização do δ -FeOOH dopado com nióbio

6.1.1 Análise elementar via ICPOES

Primeiramente os materiais foram analisados por ICPOES, para obter o teor de nióbio e de ferro nos materiais. A tabela 5, apresenta os resultados obtidos para os materiais.

Tabela 5. Análise elementar das amostras dopadas com nióbio.

Elemento	Amostra			
	Nb0	Nb2,5	Nb5,0	Nb10,0
Fe	63,9	64,6	63,8	64,1
Nb	0	2,3	4,5	9,5

Pela Tabela 5, pode-se observar-se a presença de 0,0, 2,3, 4,5 e 9,5% de nióbio para as amostras Nb0, Nb2,5, Nb5,0 e Nb10,0, respectivamente. Esses dados mostram que a síntese foi bem sucedida, obtendo um material com os teores de nióbio bem próximos das quantidades desejadas.

6.1.2 Difractometria de Raios-x

Os materiais preparados à base de δ -FeOOH, puro ou dopados com diferentes teores de nióbio, foram caracterizados por diversas técnicas a fim de se conhecer as propriedades físico-químicas, estruturais e texturais dos materiais. No propósito de se entender, em primeiro estágio, se a fase formada é realmente a desejada, ou seja, δ -FeOOH, e não há presença de outras fases de ferro presente e, também, de se observar se realmente ocorre a incorporação de nióbio, na estrutura cristalográfica do material, e não a formação de fases segregadas na superfície, foi realizado a difratometria de raios-x, pelo método pó.

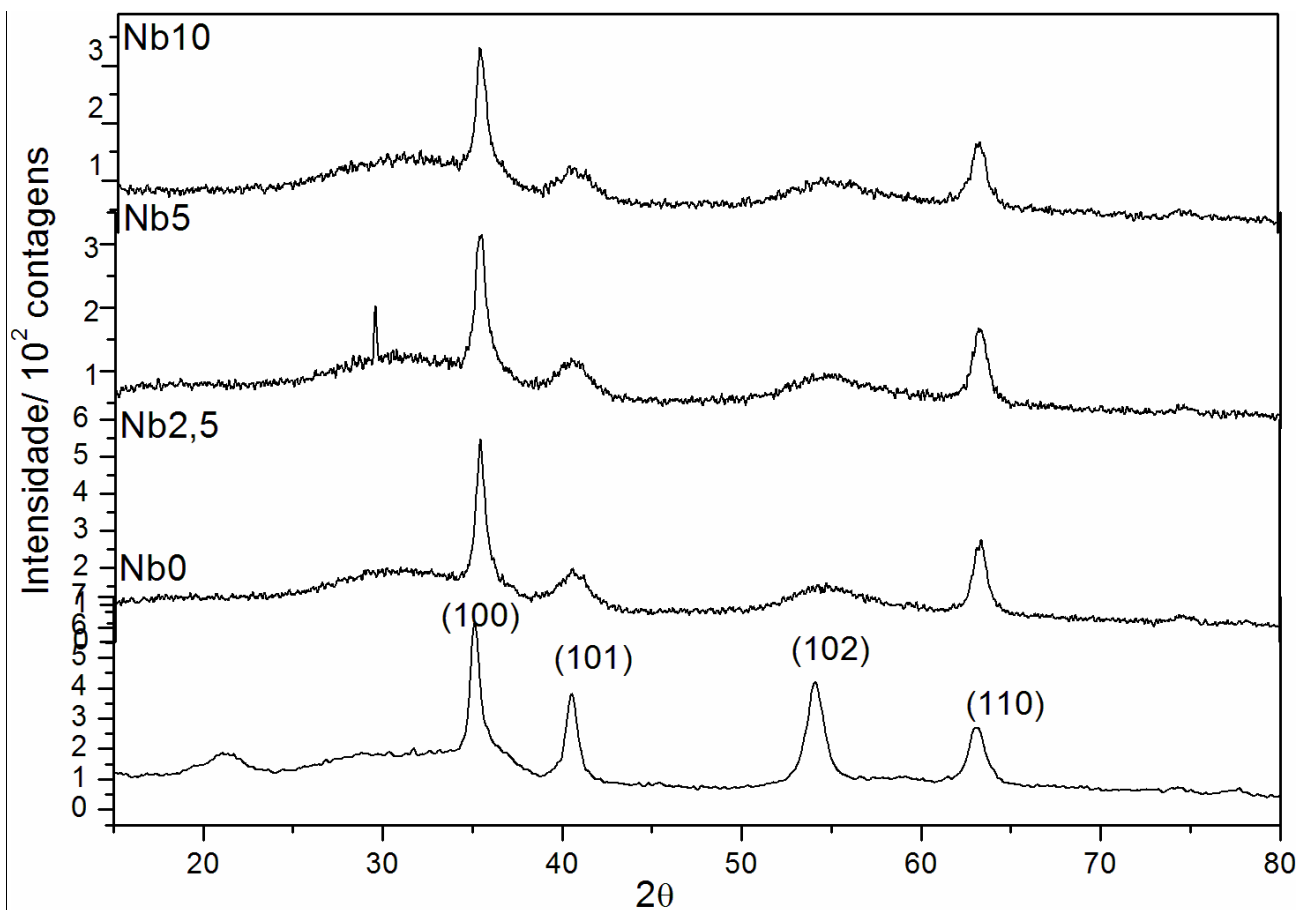


Figura 34: Padrão de difração de raios-x das amostras de δ -FeOOH contendo 0, 2,5, 5 e 10 %massa de Nb.

O padrão de difração de raios da amostra sem nióbio mostrou apenas reflexões referentes aos planos (100), (101), (102) e (110) do δ -FeOOH puro, o que evidencia a eficiência da síntese, sem a formação de fases contaminantes de ferro. Por outro lado, as amostras com 2,5, 5 e 10 massa% de Nb mostraram que ocorre um descolamento da reflexão do plano (100), referente ao δ -FeOOH. Para se observar melhor a influência do nióbio, essa reflexão foi ampliada. A reflexão ampliada é apresentada na Figura 34.

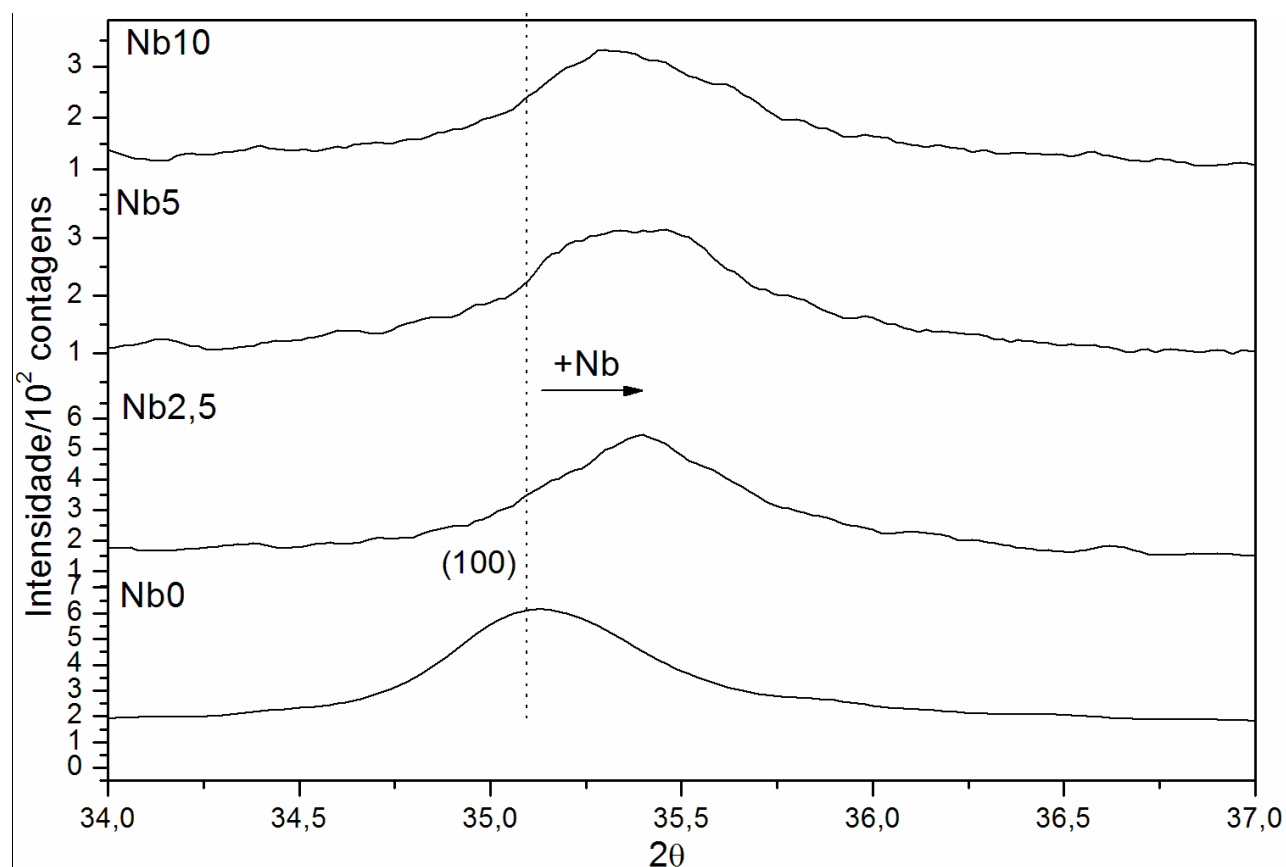


Figura 35: Reflexão correspondente ao plano (100) do δ -FeOOH puro (Nb0) e com 2,5; 5 e 10 massa% de Nb.

A Figura 35 mostra a reflexão (100) do δ -FeOOH ampliada, para as amostras pura e dopada com Nb. Observa-se que todas as amostras contendo Nb, apresentam a reflexão 100 deslocada para ângulos maiores e em consequência disso, os parâmetros de rede daquelas amostras devem ser menores do que os da amostra com 0% de Nb. Isso sugere a substituição isomórfica de Fe^{3+} por Nb^{5+} na estrutura do δ -FeOOH. O raio iônico do Fe^{3+} em coordenação octaédrica é 65 pm, enquanto o do Nb^{5+} é 64 pm. Assim, a substituição isomórfica do Fe^{3+} por Nb^{5+} deve ser acompanhada por uma pequena diminuição no parâmetro de rede, como verificado experimentalmente por DRX (26,41). Além disso, para manter o balanço de carga, para cada 5Fe^{3+} são necessários apenas 3Nb^{5+} . Como consequência dessa substituição surgem também 2 vacâncias catiônicas, que contribuem fortemente para a diminuição do parâmetro de rede (2). Os tamanhos médios (rigorosamente, os comprimentos médios coerentes) correspondentes às partículas, calculados usando-se a equação de Scherrer, foi de 16, 15, 14 e 14 nm, para os materiais com 0, 2,5, 5 e 10 massa% de Nb, respectivamente.

6.1.3 Redução química a temperatura programada

Medidas de redução química a temperatura programada podem fornecer informações importantes a respeito do estado de oxidação de metais de transição em diferentes compostos. Por isso, foi avaliado o

perfil RTP das amostras de δ -FeOOH puro e com 2,5, 5 e 10% de Nb. Os dados obtidos são apresentados na Figura 36.

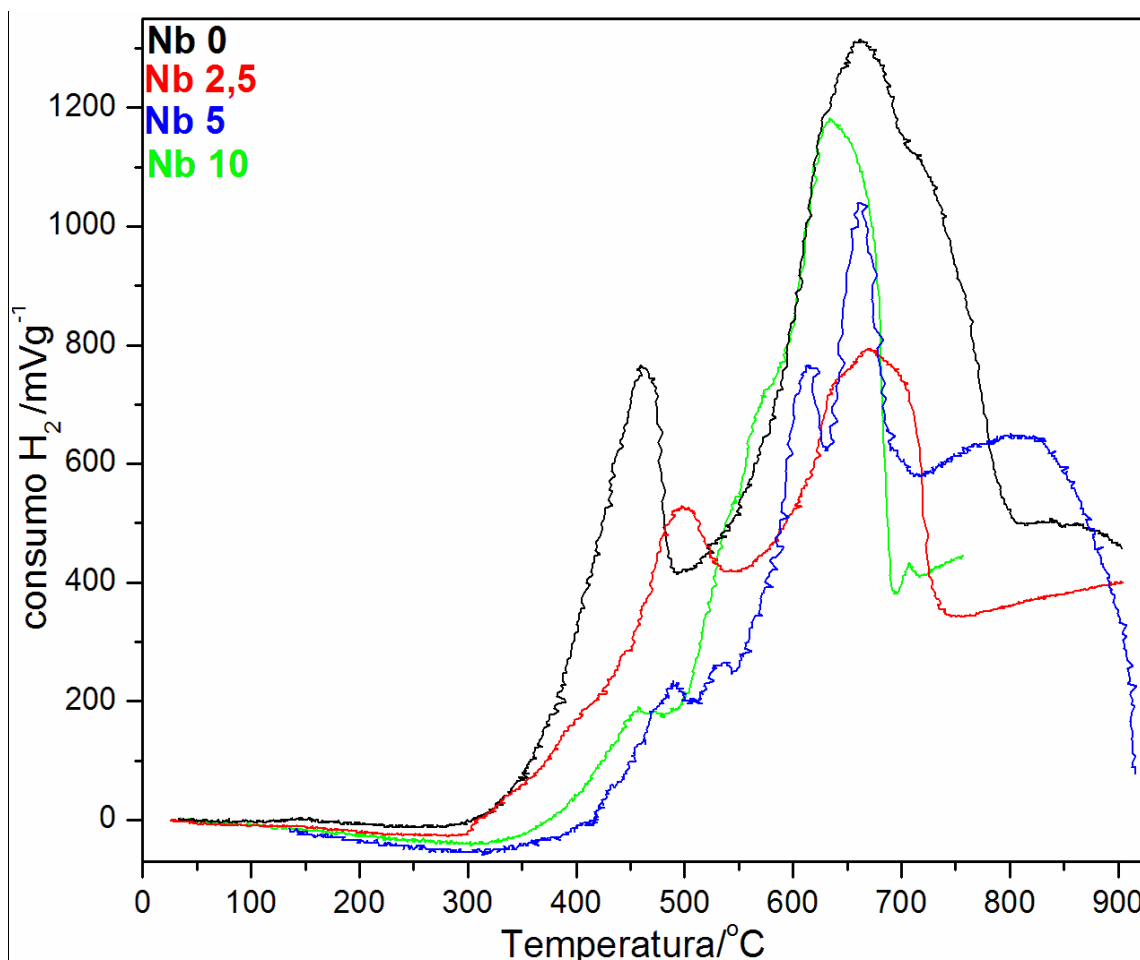


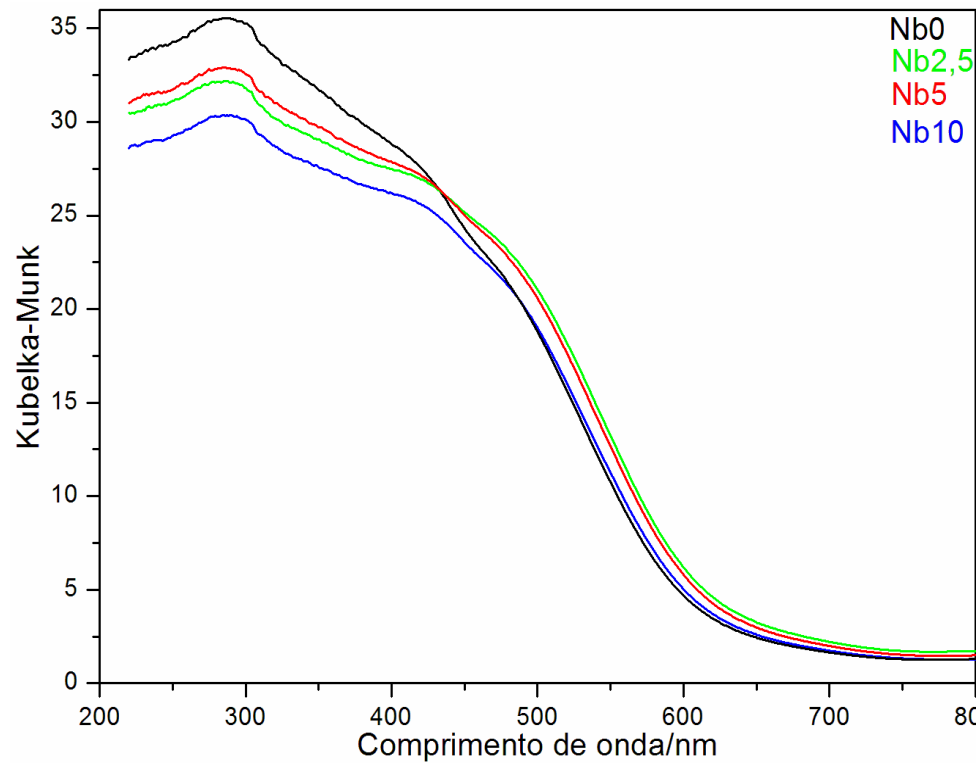
Figura 36: Perfil de redução à temperatura programada das amostras de δ -FeOOH contendo 0, 2,5, 5 e 10 %massa de Nb.

Observa-se, para a amostra de δ -FeOOH, três picos de redução principais. O primeiro, centrado em torno de $450^{\circ}C$ é devido à redução de Fe^{3+} na estrutura do δ -FeOOH para formar magnetita (Fe_3O_4). Nas amostras contendo nióbio, este pico está deslocado em torno de $500^{\circ}C$, sugerindo que o Nb estabiliza a estrutura do δ -FeOOH e, por isso, retarda a redução das espécies de Fe^{3+} presente no δ -FeOOH. O segundo pico de redução ocorre em torno de $700^{\circ}C$, para amostra não dopada, e é devido à conversão de magnetita a wüstita (FeO). Para as amostras contendo Nb, a conversão ocorre em temperaturas menores, sugerindo que durante a conversão de δ -FeOOH em Fe_3O_4 , parte do nióbio é expulso da estrutura da magnetita, gerando magnetita com diferentes graus de substituição isomórfica, como pode ser evidenciado pelo perfil RTP mais irregular, para as amostras contendo Nb. Durante a transformação, os efeitos de tamanho de partícula parecem sobressair sobre os efeitos de substituição isomórfica e, por isso uma vez que as amostras contendo Nb têm menor tamanho de partícula, de acordo com os dados DRX, apresentam

também menor temperatura de redução. O terceiro pico de redução é devido a conversão de FeO em Fe metálico e ocorre em torno de 750 °C para a amostra sem Nb. As amostras contendo Nb, a temperatura de conversão de FeO em Fe também é menor (154).

6.1.4 Reflectância difusa no UV-visível

A fim de observar a importância da incorporação de nióbio na estrutura de bandas do material, as amostras foram caracterizadas por reflectância difusa. A Figura 37a mostra que o δ -FeOOH absorve radiação eletromagnética em uma ampla faixa do espectro visível e do ultravioleta. Isto é muito interessante do ponto de vista fotocatalítico, uma vez que a maior parte da radiação solar que chega à superfície da Terra pode ser coletada e convertida em outras formas de energia.



(a)

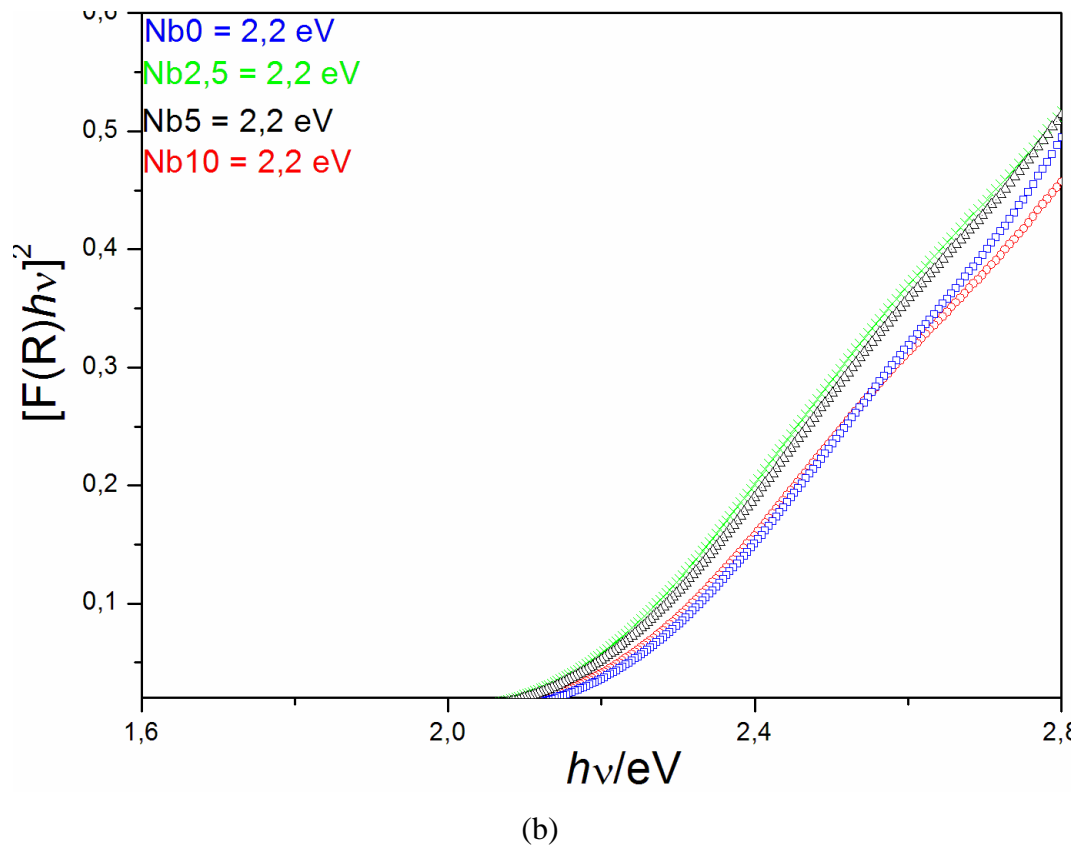


Figura 37: (a) Reflectância difusa na região do UV-visível e (b) $[F(R)hv]^2 \times hv$, para cálculo da *band gap*, usando o método de Tauc (169).

A Figura 37b mostra a dependência de $[F(R)hv]^2$ versus energia da radiação (hv), onde $F(R)$ é a função de remissão Kubelka-Munk, h a constante de Planck e v a frequência da radiação eletromagnética. Baseando-se na expressão $[F(R)hv]^2 = A(hv - E_g)$, a energia de *band gap* pode ser facilmente determinada a partir do ajuste linear como sendo 2,2 eV, para todas as amostras. Isso sugere que a incorporação de Nb^{5+} na estrutura do δ -FeOOH não interfere na energia de *band gap* do material.

6.1.5 Espectroscopia Raman

A fim de entender possíveis mudanças superficiais e observar a influência do nióbio nos grupos funcionais do material, foi realizada a análise por espectroscopia Raman e infravermelho para os materiais estudados nesse capítulo. A Figura 38, apresenta os dados de espectroscopia Raman e infravermelho obtidos para os materiais.

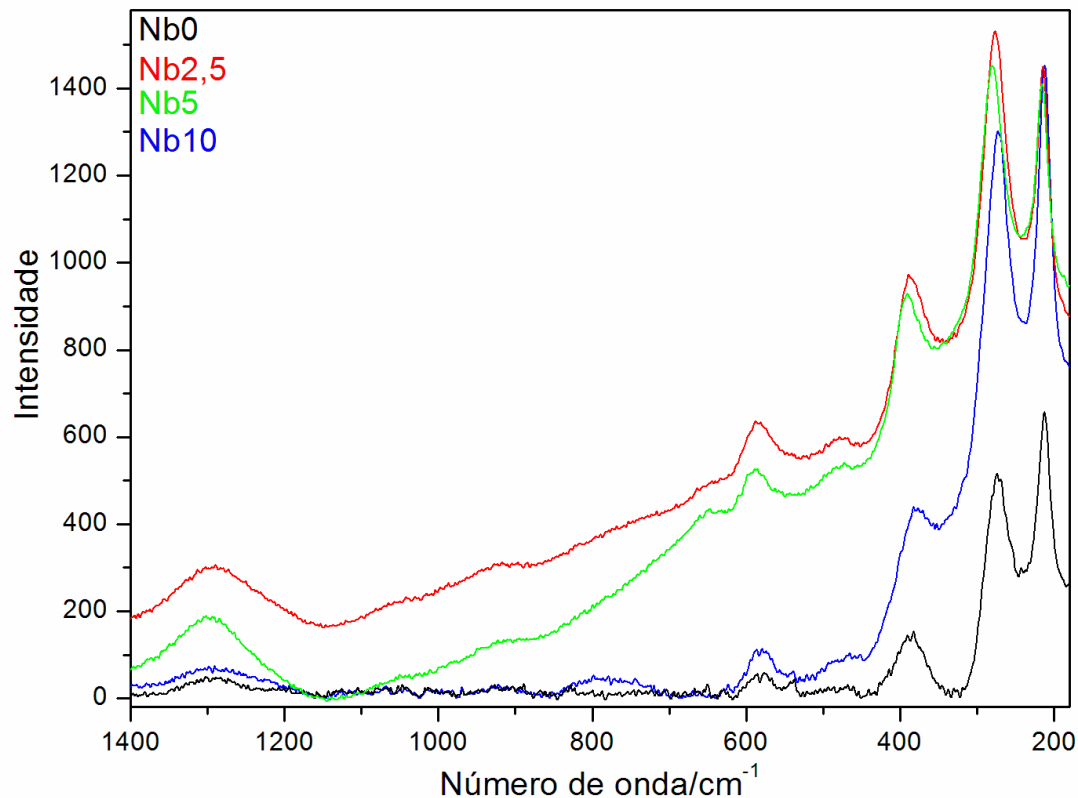


Figura 38: Espectroscopia Raman para os materiais.

Da Figura 38a, pode-se observar algumas bandas do espectro vibracional, para os materiais. Segundo a literatura a espectroscopia Raman, pode variar também de acordo com a cristalinidade e morfologia da amostra. Keiser et al. 1983, atribuíram a banda 290 cm^{-1} , para a fase $\delta\text{-FeOOH}$ (155). Observando a Figura 38a, pode-se notar bandas em 400 cm^{-1} , e próximo de 600 cm^{-1} , segundo dados da literatura científica, bandas características dessa fase também são observadas em torno de 400 e 680 cm^{-1} (156-157). Faria *et al.* (1997) mostraram a presença de uma banda entre 1160 e 1314 cm^{-1} , para o $\delta\text{-FeOOH}$, como pode ser observado na Figura 38a (158).

6.1.6 Área específica BET

Para entender-se a influência do nióbio nas propriedades texturais e superficiais dos materiais, foi realizado a análise por adsorção/dessorção de N_2 , usando-se o método BET, para construção das isotermas.

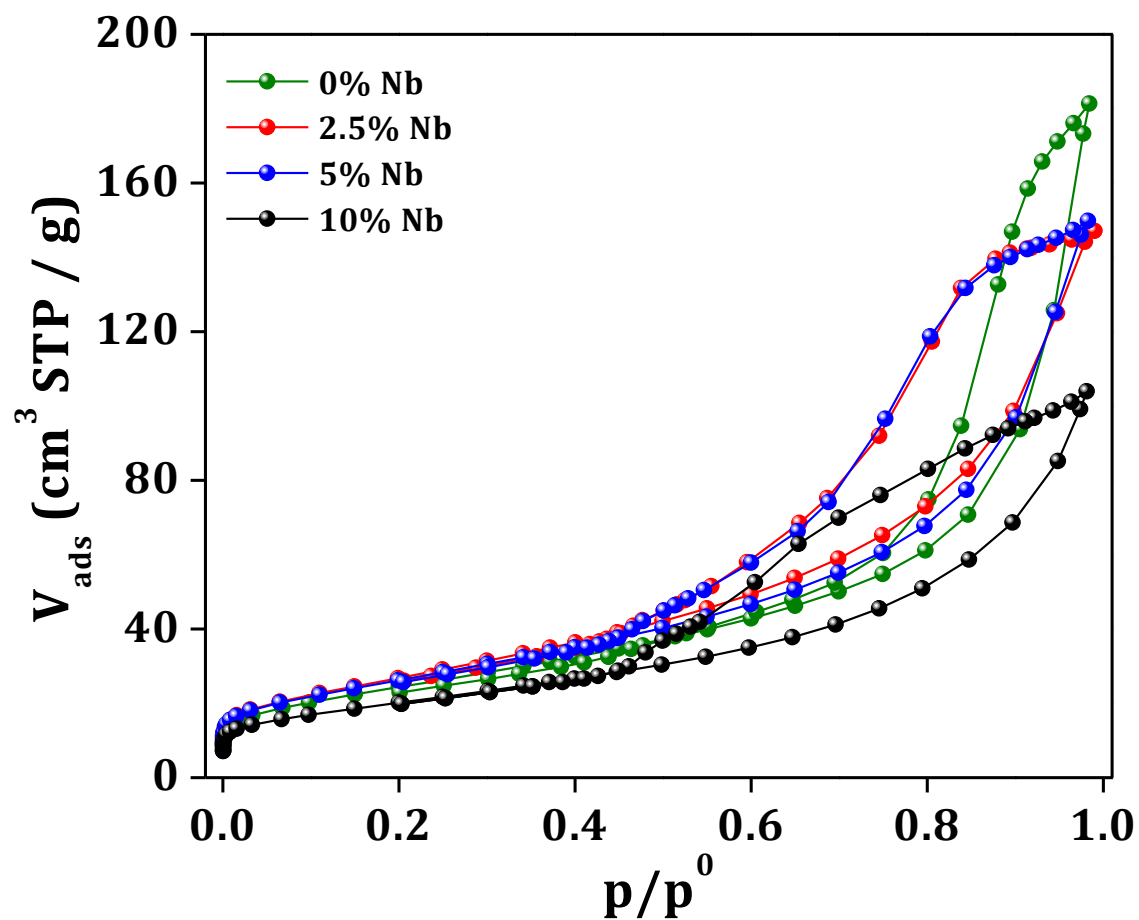


Figura 39: Adsorção/dessorção de N₂, para os materiais.

Pela Figura 39, pode-se observar que a incorporação de nióbio altera as propriedades texturais dos materiais. Para a amostra pura, tem-se uma área de 89 m² g⁻¹. Para os materiais dopados, tem-se áreas de 99, 96 e 73 m² g⁻¹ para as amostras com 2,5, 5,0 e 10,0 % de Nb, respectivamente.

A análise de distribuição de poros indicou mesoporosidade entre as partículas. Entretanto, a presença de 10% de Nb leva a um aumento na mesoporosidade do material, como pode ser observado pela histerese. O volume total de poros calculado foi de 0,27, 0,22, 0,23 e 16 cm³g⁻¹ para as amostras com 0, 2,5, 5,0, 10,0 de Nb, respectivamente.

6.1.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para se observar a distribuição de tamanho de partículas do δ-FeOOH, foi realizado a análise por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e microscopia de alta resolução. Os resultados são apresentados na Figura 40.

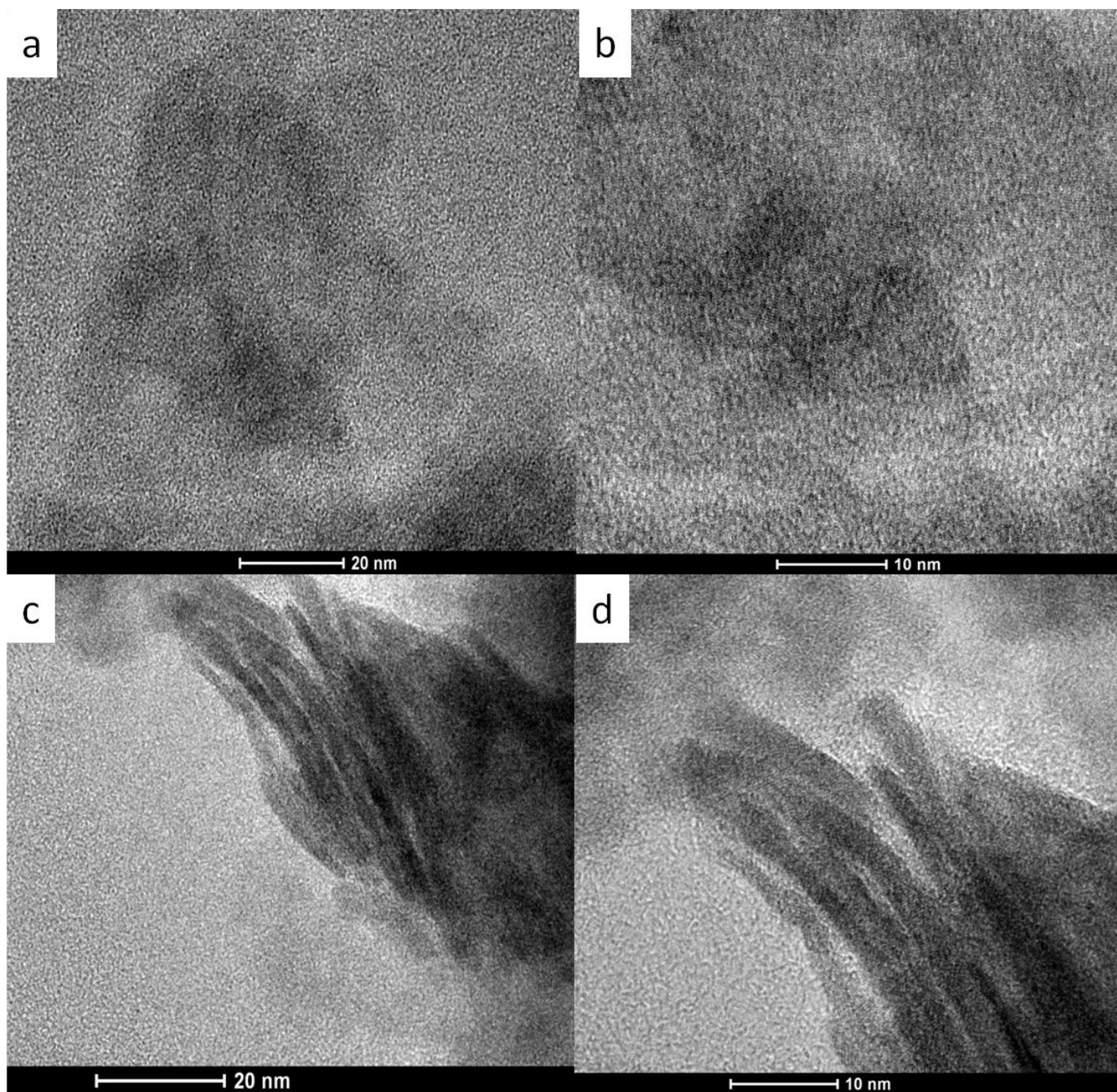


Figura 40: Microscopia eletrônica de transmissão (a,b) δ -FeOOH (c,d) δ -FeOOH-Nb10%.

Pode-se observar que o material sem a presença de nióbio (Fig. 40a e b) apresenta um material com formato de nanopartículas esféricas. Com a incorporação de nióbio pode-se observar que ocorre mudança na morfologia do material, apresentando formato de pequenos bastões, o que sugere que a incorporação de nióbio é importante no controle da morfologia do material.

6.2 Testes fotocatalíticos

A atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados foi monitorada através de reações de fotodegradação de 100 mg L⁻¹ de azul de metileno, sob irradiação com luz UV, à temperatura do ambiente. Três principais processos podem contribuir para a remoção de cor da solução de azul de metileno: (i) adsorção na superfície do fotocatalisador, (ii) fotólise do azul de metileno por radiação UV e (iii) oxidação fotocatalítica. Os dados obtidos para a remoção de azul de metileno por adsorção são apresentados na Figura 41.

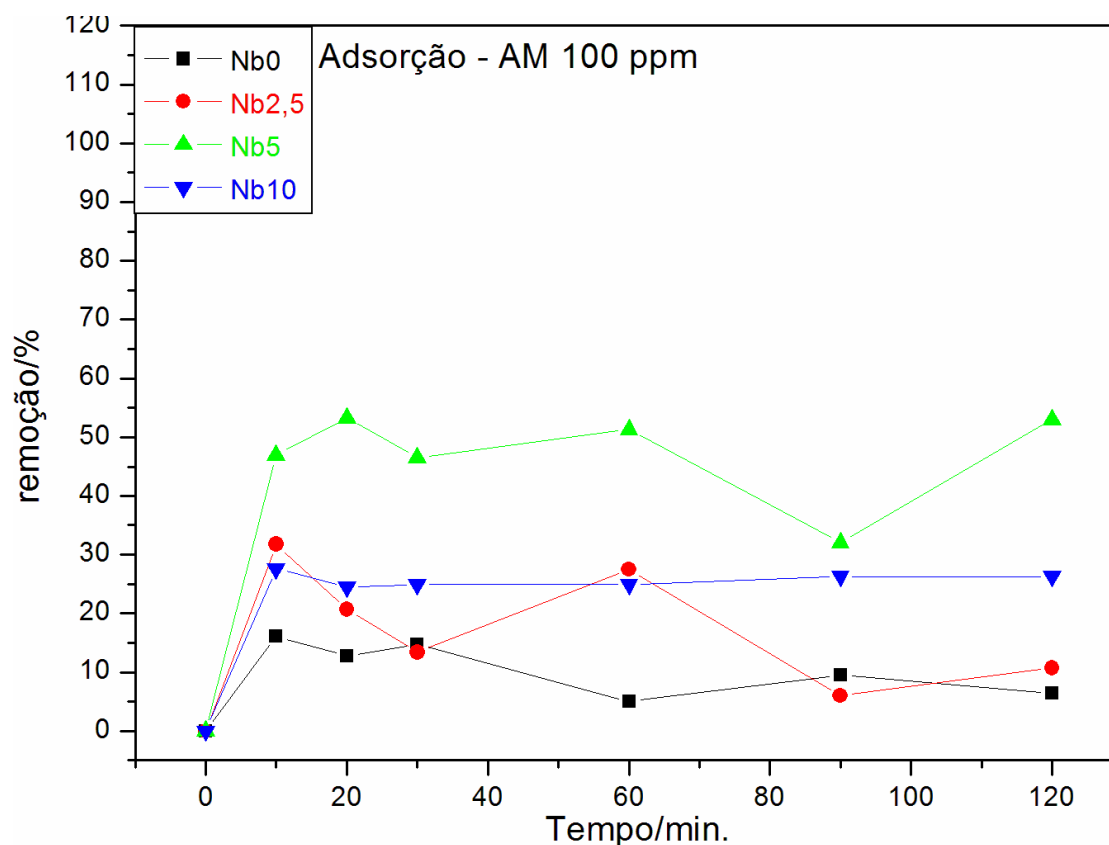


Figura 41: Cinética de descoloração de azul de metileno 100 mgL⁻¹ por adsorção.

O percentual de remoção de cor da solução de azul de metileno devido à fotólise do mesmo foi menor do que 10 %. Por outro lado, quando o azul de metileno foi colocado em contato com 60 mg de catalisador, no escuro, cerca de 10 % de remoção de cor foi alcançado na presença de amostras de δ -FeOOH, puro e dopado com 2,5 massa% de Nb, após 120 min. Na presença das amostras contendo 5 e 10 massa% de Nb, as taxas de remoção de cor, após 120 min, foram de 50 e 25 %, respectivamente. A maior remoção de azul de metileno por adsorção para a amostra contendo 5% de nióbio, é possivelmente devido a maior área superficial apresentada por essa amostra.

A Figura 42 mostra o perfil da remoção fotocatalítica de cor da solução de azul de metileno.

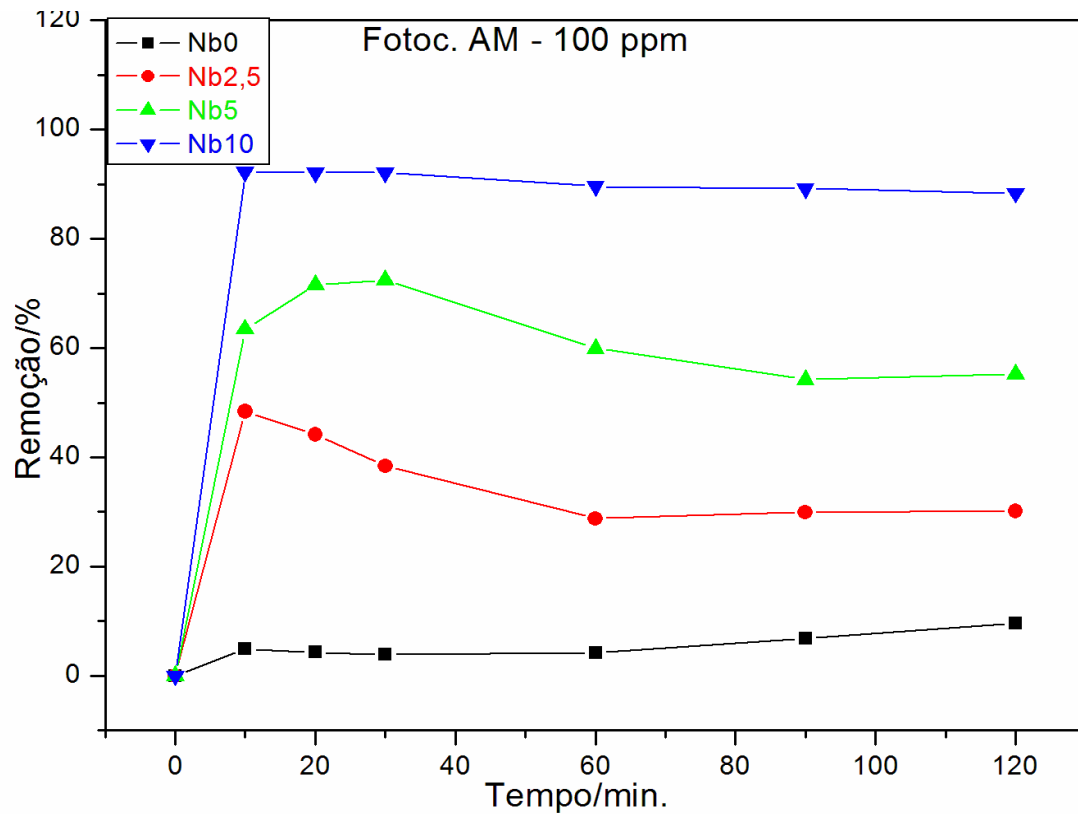


Figura 42. Cinética de degradação fotocatalítica de azul de metileno 100 mgL⁻¹.

Observa-se que δ -FeOOH com 0% de Nb é capaz de remover apenas cerca de 10% da cor de azul de metileno, após 120 minutos de reação. O material com 2,5% de Nb, remove cerca de 30%, enquanto os materiais com 5 e 10% de Nb removem cerca de 60% e 93% de azul de metileno, após apenas 10 minutos de reação. Estes resultados sugerem que a incorporação de Nb na estrutura do δ -FeOOH melhora suas propriedades fotocatalíticas dos materiais

A Figura 43 mostra um aumento linear na capacidade de remoção de azul de metileno em função do teor de nióbio na estrutura do δ -FeOOH.

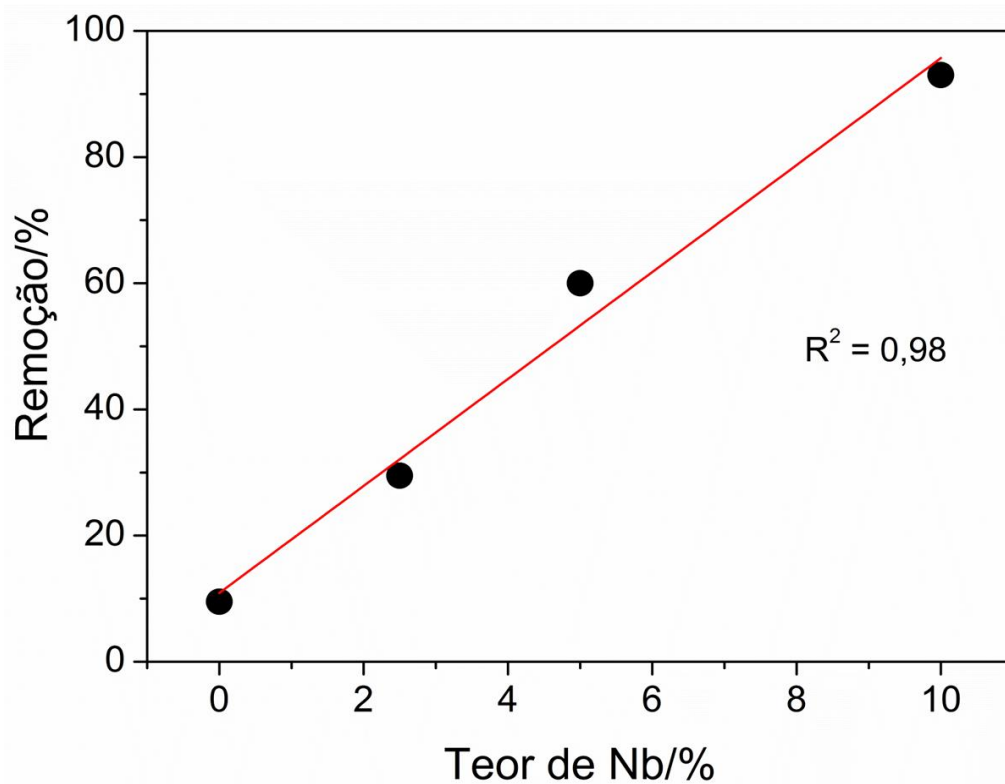


Figura 43. Capacidade de remoção de azul de metileno em função do teor de Nb.

Apesar do mecanismo de ação do Nb nas propriedades fotocatalíticas do δ -FeOOH não ser completamente entendido aqui, nós sugerimos um mecanismo simplificado em que o Nb atua como um co-catalisador durante o processo fotocatalítico (Figura 44).

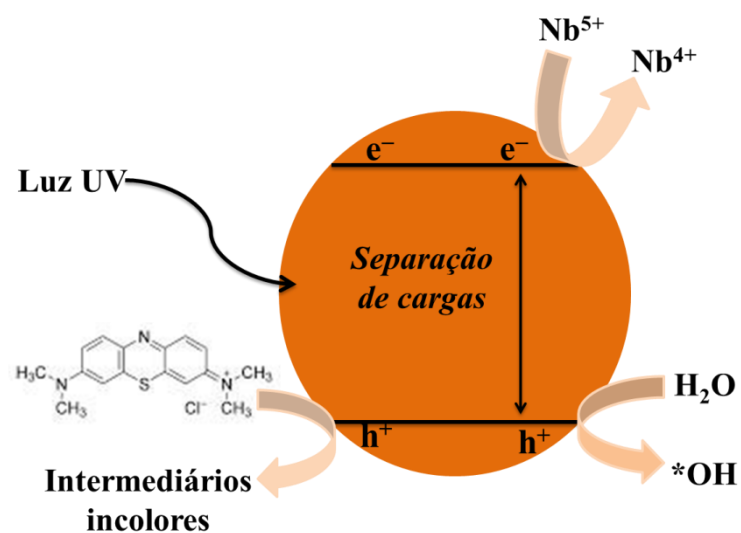


Figura 44. Representação esquemática do mecanismo oxidação fotocatalítica de azul de metileno na presença de δ -FeOOH contendo Nb.

Ao absorver luz UV, há a geração de pares elétrons (e^-)/buracos (h^+) no δ -FeOOH. Entretanto, na ausência de Nb, os processos de recombinação dos pares (e^-)/(h^+) são dominantes, o que explica a baixa atividade fotocatalítica apresentada pelo δ -FeOOH com 0% de Nb. Por outro lado, a separação de cargas nos materiais contendo Nb é mais eficiente, uma vez que os íons Nb^{5+} na estrutura do δ -FeOOH podem capturar os elétrons fotogerados para formar Nb^{4+} , deixando assim os buracos na banda de valência disponíveis para receber elétrons da molécula de azul de metileno e/ou da água; neste último há a formação de radicais hidroxila que são espécies altamente reativas e não seletivas, capazes de oxidar o azul de metileno (159).

6.3 Conclusões Parciais

Os dados de difração de raios-x e redução a temperatura programa sugerem que o nióbio é incorporado na estrutura do δ -FeOOH. Pelos dados de reflectância difusa, pode-se observar que a introdução de nióbio na estrutura do material não leva à mudanças na estrutura de banda dos materiais. Os material contendo 5% em massa de nióbio, apresenta a maior remoção via adsorção da molécula modelo azul de metileno, possivelmente devido a maior área apresentada. Nanopartículas de δ -FeOOH contendo 10% de nióbio apresentaram alta atividade fotocatalítica para degradar azul de metileno em meio aquoso. A presença do Nb no fotocatalisador é essencial para a separação eficiente de cargas fotogeradas e, conseqüentemente pelo aumento na atividade fotocatalítica daqueles. Estudos teóricos envolvendo DFT estão sendo realizados na tentativa de compreender melhor o mecanismo de atuação do Nb na estrutura do δ -FeOOH.

Capítulo 7: Produção de fotocatalisadores a partir de rejeitos contendo óxidos de ferro

7.1. Preparo dos materiais pelo tratamento térmico

Na quarta parte do trabalho, foi realizado um estudo da obtenção de foto catalisadores magnéticos, a partir de rejeitos de mineração de nióbio ricos em óxido de ferro. O rejeito foi fornecido pela CBMM (companhia brasileira de mineração e metalurgia, Araxá – MG). Abaixo é apresentado uma fotografia da mina de nióbio da CBMM.



Figura 43: Mineração de nióbio da companhia brasileira de mineração e metalurgia, Araxá- MG.

O material fornecido pela CBMM, apresentou-se rico em magnetita (Fe_3O_4), um óxido de ferro magnético. A proposta foi fazer um simples tratamento térmico do material em atmosfera de oxigênio, a fim de transformar a magnetita em hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), pois a literatura reporta a hematita como sendo um dos fotocatalisadores mais promissores para absorção de radiação visível (8,12). A Figura 46, apresenta um esquema simplificado da transformação da magnetita em hematita pelo tratamento realizado.

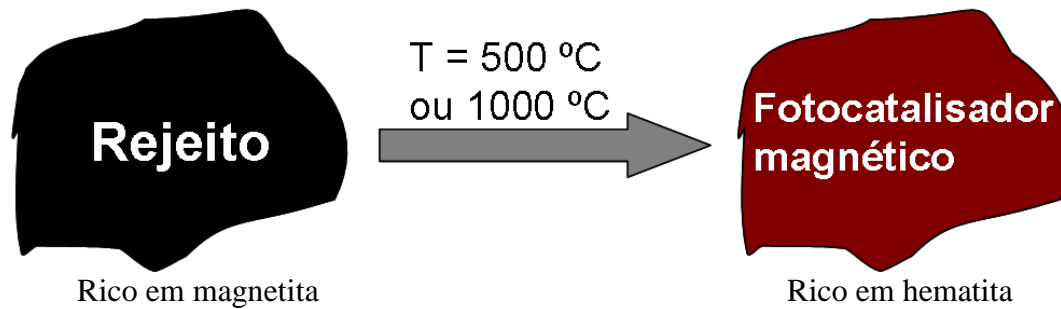
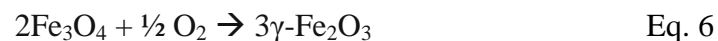


Figura 46. Esquema simplificado do preparo dos materiais.

Pela Figura 46, podemos observar o rejeito rico em magnetita, com coloração preta, característico dessa fase de ferro, após o aquecimento a 500 ou 1000 °C, o material passa a ter um coloração marrom, devido a presença de hematita como fase cristalina majoritária.

Um requisito importante para uso de materiais como catalisadores é a estabilidade térmica, uma vez que, várias reações ocorrem à altas temperaturas. É importante que o material não sofra transição de fase quando aquecido. Magnetita, no entanto, é muito sensível à temperatura elevada, e pode ser oxidada à maghemita por simples aquecimento à 250 °C em ar (equação 6) (1).



Aquecimento posterior a temperaturas acima de 600 °C leva à formação de hematita (1), ocasionando uma mudança na estrutura cristalina de cúbica para hexagonal. Conseqüentemente é óbvio que a oxidação da magnetita a elevadas temperaturas (600 – 1000°C) eventualmente resulta na formação de hematita.

O mecanismo de oxidação da magnetita depende de alguns fatores, como: área superficial, impurezas, defeitos e tensão da rede. Zhou et al., 2004, apresentaram resultados que sugerem que a oxidação da magnetita depende da pureza (*i.e.* a ausência de pequenas quantidades de outras fases, como: hematita), tamanho de grão da amostra, e difusão de cátions Fe, como sendo o fator de controle da oxidação da magnetita (160).

Murad & Schwertmann 1993, observaram que magnetita não-estequiométrica e de pequeno tamanho de partícula (300 - < 100 nm) armazenada por alguns anos em presença de ar, sob temperatura ambiente, pode-se oxidar parcialmente (161). Oliveira et al., 2004, mostrou que magnetitas dopadas com manganês é convertida a maghemita em temperaturas abaixo de 150 °C (162), enquanto Ishikawa *et al.*, 1998 mostrou que partículas de magnetita pode ser estabilizada pela dopagem com Ni²⁺ (163).

Recentemente Huberty et al., 2012, sugeriu que a presença de silício na rede da magnetita inibe a transformação para hematita (164), o que corrobora estudos de Lund & Dumesic, 1981, que mostra que a

incorporação de silício, resulta na transformação da magnetita à maghemita a temperaturas acima de 500 °C (165).

7.2. Resultados e Discussão

7.2.1. Caracterização dos materiais

Os materiais foram denominados natural (rejeito sem aquecimento), W500 (rejeito aquecido a 500 °C) e W1000 (rejeito aquecido à 1000 °C). Os materiais foram caracterizados por diferentes técnicas físico-químicas.

7.2.1.1. Análise química via ICPOES

Para quantificação dos elementos presentes no material, foi realizada análise por espectroscopia de emissão com plasma acoplado indutivamente (ICPOES), Tabela 6. Os materiais foram tratados quimicamente com ditionito-citrato-bicarbonato ou oxalato de amônio visando remover a hematita ou magnetita do material.

Tabela 6. Análise química dos materiais, antes e após extração química com ditionito-citrato-bicarbonato ou oxalato de amônio.

Teor %	Natural	Natural DCB	Natural Oxalato	500 °C	500 °C DCB	500 °C Oxalato	1000 °C	1000 °C DCB	1000 °C Oxalato
Fe ₂ O ₃	92,7(3)	89,8(3)	86,1(7)	91,6(5)	86,7(7)	86,7(5)	92,1(4)	85,7(4)	84,6(2)
SiO ₂	0,9(2)	2,5(2)	2,1(1)	1,1(2)	1,1(2)	2,7(2)	1,2(1)	2,9(1)	3,1(3)
TiO ₂	1,9(2)	2,4(2)	2,6(2)	2,0(4)	2,0(4)	2,4(4)	2,3(3)	2,8(3)	3,1(3)
BaO	2,2(1)	2,2(1)	2,2(4)	2,9(1)	2,1(3)	2,5(1)	3,0(1)	2,4(3)	3,3(2)
P ₂ O ₅	0,4(3)	1,4(3)	1,3(2)	0,7(1)	1,2(1)	1,2(1)	0,5(1)	1,6(1)	1,5(2)
MnO	0,4(1)	0,3(1)	1,5(1)	0,4(1)	1,3(1)	1,4(1)	0,3(1)	1,5(1)	1,3(1)
Cr ₂ O ₃	0,2(1)	0,1(1)	0,2(1)	0,2(1)	0,3(1)	0,2(1)	0,1(1)	0,2(1)	0,3(1)
Nb ₂ O ₅	0,2(1)	0,2(1)	0,6(1)	0,2(1)		0,4(1)	0,2(1)	0,3(1)	0,7(1)
Al ₂ O ₃	0,5(1)	0,3(1)	0,2(1)	0,6(1)		0,3(2)	0,5(1)	0,3(1)	0,3(3)
Total	99,4	99,2	96,8	99,7	96,9	97,8	100,2	97,7	98,2

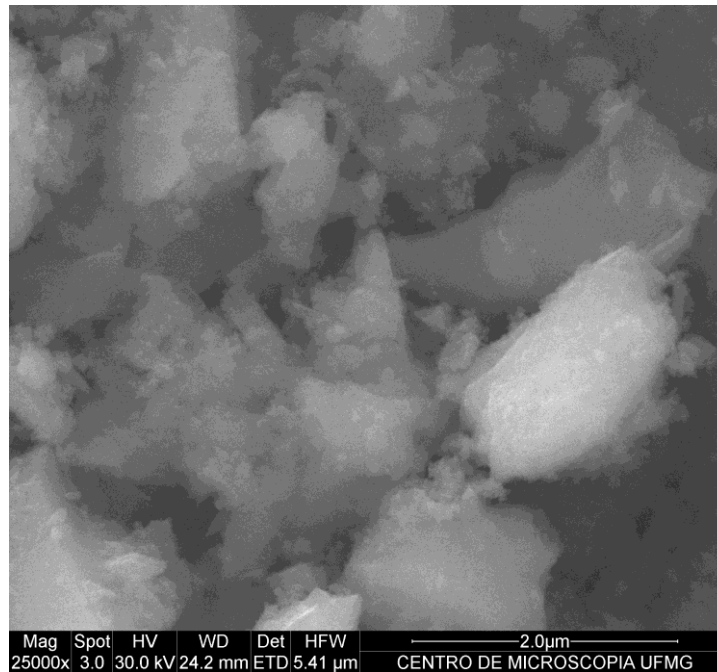
Pela análise química, podemos observar que o material é composto majoritariamente por ferro, e também apresenta outros elementos como: Si, Ti, Ba, P, Mn, Cr, Nb, Al. Os cátions presentes podem estar substituindo isomorficamente, átomos de ferro na estrutura óxido, o que pode ter efeito positivo na atividade catalítica do material (6-8).

As extrações químicas mostram que nem todos os elementos que foram determinados, podem ser atribuídos à substituição isomórfica por ferro nos óxidos. Assim Ba e S, possivelmente resultam da

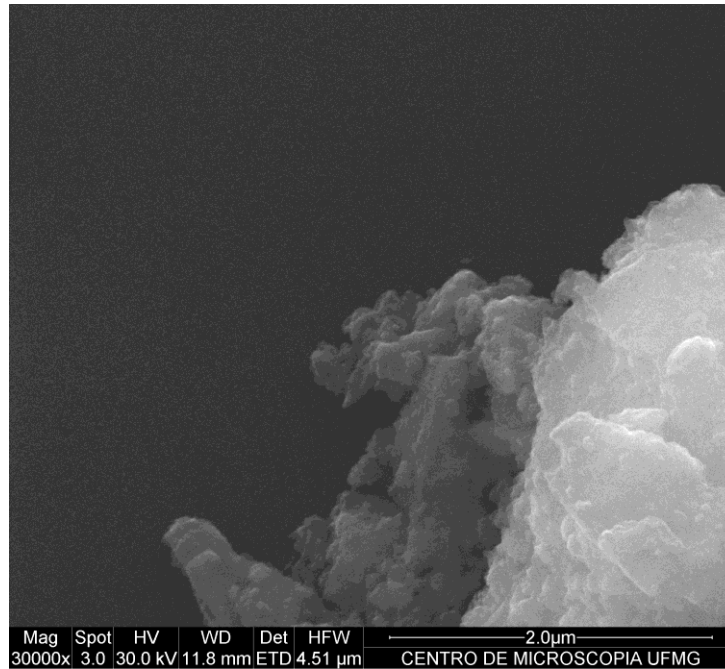
presença de barita e P, de apatita, e pelo menos parte do Ti, pode ser devido à presença de TiO_2 , sendo que esses minerais já foram descritos para esse depósito (166).

7.2.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

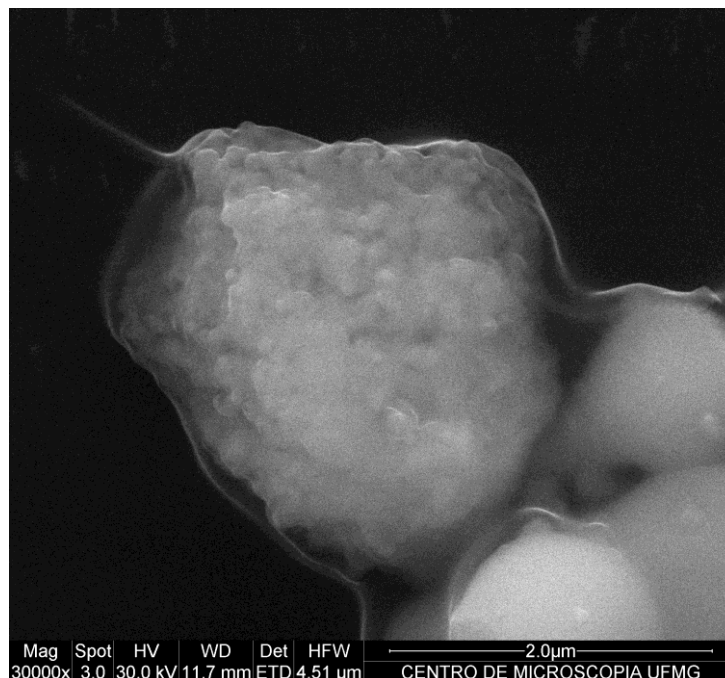
As imagens de microscopia eletrônica de varredura, das amostras natural e após os tratamentos térmicos, são mostradas na Figura 47.



(a)



(b)



(c)

Figura 47: Microscopia eletrônica de varredura para as amostras: natural (a), W500 (b) W1000 (c).

Da Figura 47, é possível perceber que ocorre mudança na morfologia do material após o tratamento térmico, isso pode ser devido à conversão da magnetita à hematita. Após aquecimento à 1000 °C (Figura 47c) pode-se observar que a superfície é estabilizada possivelmente devido à sinterização do material.

Pode-se aferir ainda que apesar da elevada cristalinidade dos materiais mesmo antes do tratamento térmico as morfologias típicas para magnetita e hematita não ficaram evidentes, possivelmente devido às substituições isomórficas ocorridas nas estruturas dos materiais.

7.2.1.3. Espectroscopia Mössbauer à temperatura do ambiente

A fim de se caracterizar as espécies de ferro formadas com os tratamentos térmicos, foram realizados análises via espectroscopia Mössbauer na temperatura do ambiente (Figura 48).

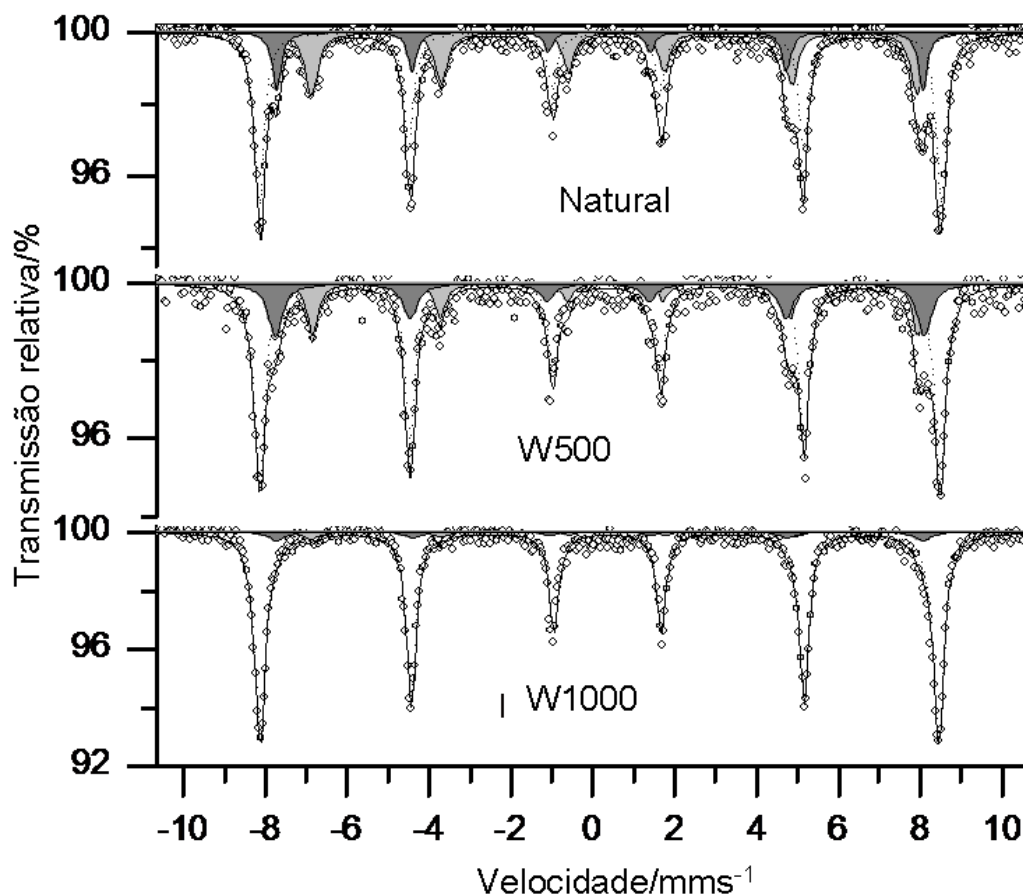
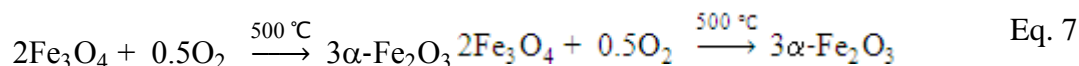


Figura 48. Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe , à 298 K, para os materiais.

Os espectros Mössbauer correspondentes às amostras Natural, W500 e W1000, são apresentados na Figura 48. Para a amostra natural, pode-se observar a presença de três sextetos. Um sexteto com campo hiperfino, B_{hf} de 51,7 T e deslocamento isomérico, δ de 0,36 mm s^{-1} que podem ser atribuídos a hematita. Os outros dois sextetos correspondem ao Fe^{3+} coordenado tetraedricamente ($B_{hf} = 49,0$ T, $\delta = 0,27$ mm s^{-1} e $2\varepsilon_Q = 0,01$ mm s^{-1}) e octaédrico $\text{Fe}^{2.5+}$ ($B_{hf} = 45,9$ T, $\delta = 0,66$ mm s^{-1} e $2\varepsilon_Q = -0,05$ mm s^{-1}) na estrutura da magnetita. Após aquecimento do rejeito a 500 C (W500) o conteúdo de magnetita na amostra natural decresce de 43 % à 35 % na amostra W500, e o teor de hematita aumenta de 57 % na amostra natural para

65 % na amostra W500, indicando que o aquecimento promove a conversão da magnetita à hematita, como segue:



É interessante observar que após aquecimento a 500 °C por 3 horas, somente 8% da magnetita é oxidada, isso mostra que a magnetita presente no material possui alta estabilidade térmica.

Após aquecimento da amostra a 1000 °C (W1000), a magnetita não é totalmente convertida, como se esperava, à hematita. A magnetita decresce de 43% na amostra natural, para 9% na amostra aquecida a 1000 °C (W1000), enquanto o teor de hematita aumenta de 57% na amostra natural para 91% na amostra tratada à 1000 °C. Essa conversão de fases de magnetita para hematita, é extremamente importante, uma vez que, a hematita é bastante ativa em reações fotocatalíticas. A elevada estabilidade térmica pode ser atribuída a substituição isomórfica de Fe por outras espécies como Si, Al, Nb, Cr, e/ou Mn na estrutura da magnetita (8,61-64).

De fato, os dados Mössbauer mostram evidências fortes que o Fe é isomorficamente substituído por outros elementos. Devido ao fato de a fração sem recuo de sítios octaédricos na magnetita ser menor que os sítios tetraédricos (167) a relação da área relativa dos sítios octaédricos pelos sítios tetraédricos na magnetita estequiométrica é $(\text{RA}_{\{\text{Mt}\}}/\text{RA}_{[\text{Mt}]}) = 1.88$. Para a amostra natural, W5000 e W1000 as razões das áreas relativas foram 1,63, 0,79 e 0,80 para os materiais Natural, W500 e W1000, respectivamente. Isso sugere que a magnetita apresenta-se como não-estequiométrica o que pode ser devido à oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} (magnetita parcialmente oxidada) e/ou substituição isomórfica do Fe por outros cátions nos sítios octaédricos. Os parâmetros Mössbauer são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros hiperfinos para os espectros Mössbauer, obtidos à temperatura ambiente.

Amostra	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$2\varepsilon_Q/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	RA/%	$\text{RA}_f/\% \text{wt.}$	Atribuição	$\text{RA}_{\{\text{Mt}\}}/\text{RA}_{[\text{Mt}]}$
Natural	0.66(2)	-0.05(2)	45.9(1)	26(1)	26(1)	{Mt}	1.63
	0.27(1)	0.01(1)	49.0(1)	17(1)	16(1)	[Mt]	
	0.36(1)	-0.17(2)	51.7(1)	57(1)	58(1)	Hm	
W500	0.66(1)	-0.01(1)	45.9(1)	15(1)	15(1)	{Mt}	0.79
	0.27(2)	0.04(1)	49.2(2)	20(1)	19(1)	[Mt]	
	0.37(1)	-0.18(1)	51.6(1)	65(1)	66(1)	Hm	

	0.68(1)	-0.04(2)	46.0(1)	4(1)	4(1)	{Mt}	0.80
W1000	0.28(1)	0.01(1)	49.0(1)	5(1)	5(1)	[Mt]	
	0.37(1)	-0.21(2)	51.4(2)	91(1)	91(1)	Hm	

δ : deslocamento isomérico relativo à α -Fe, $2\epsilon_Q$: deslocamento quadropolar, B_{hf} : campo magnético hiperfino, RA: área subspectral relativa, RA_f : área subspectral relativa corrigida para a fração sem recuo, { }: sítio octaédrico, []: sítio tetraédrico, Mt: magnetita, Hm: hematita, $RA_{\{Mt\}}/RA_{[Mt]}$: razão subspectral entre sítio octaédrico e tetraédrico na magnetita. Erros entre parênteses.

7.2.1.4. Difração de raios-X

A fim de se avaliar as mudanças estruturais na magnetita e hematita, devido ao tratamento térmico, foi realizado a análise estrutural pelo método de refinamento Rietveld. A Figura 49 apresenta os difratogramas de raios-x para os materiais.

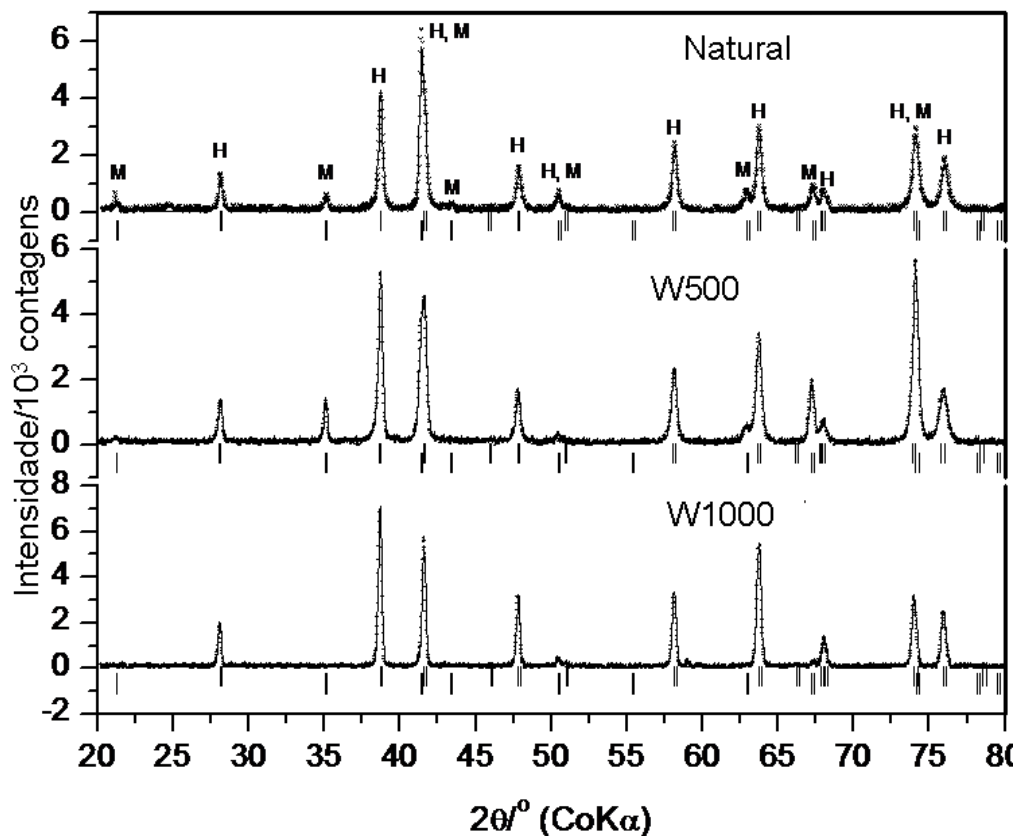


Figura 49. Difratogramas de raios-X dos materiais com refinamento de Rietveld.

A análise por difratometria de raios-x mostra que as amostras natural, W500 e W1000 são compostas por magnetita e hematita, como verificado por espectroscopia Mössbauer. A análise quantitativa pelo método de Rietveld indica que a mostra natural é composta por 62% de hematita e 38% de magnetita.

Após aquecimento a 500 °C, o teor de magnetita decresce para 15% e a hematita aumenta para 85%, com aquecimento à temperatura de 1000 °C, a magnetita decresce para 10% e a hematita aumenta para 90%. Estes resultados estão em total acordo com os dados obtidos pela espectroscopia Mossbauer.

Usando a equação de Scherrer, o tamanho de cristalito da magnetita e hematita foram calculados em aproximadamente 40 nm, sugerindo que o tratamento térmico não promove mudanças significativas no tamanho de cristalito do material. A Tabela 8, apresenta os resultados obtidos de tamanho de cristalito para os materiais.

Tabela 8. Tamanho de cristalito calculado usando a equação de Scherrer.

<u>Amostra</u>	<u>Fase</u>	<u>Tamanho de cristalito/nm</u>
Natural	Hematita	38
	Magnetita	39
Aquecido a 500 °C	Hematita	37
	Magnetita	38
Aquecido a 1000 °C	Hematita	42
	Magnetita	40

Os parâmetros de rede da hematita ($a = 5.0385 \text{ \AA}$ e $c = 13.7626 \text{ \AA}$) na amostra natural é maior que o da hematita pura estequiométrica ($a = 5.0356 \text{ \AA}$ e $c = 13.7489 \text{ \AA}$) (1), indicando, novamente, que parte do Fe na hematita foi substituído por outros cátions presentes na mineração de nióbio. O aumento da célula unitária indica que ocorre alguma substituição isomórfica de Fe^{3+} (raio iônico 65 pm na coordenação octaédrica) por outros cátions presentes na amostra natural. A substituição de íons Fe^{3+} por Ti^{4+} (60 pm) e/ou Al^{3+} (53 pm) faria com que a célula unitária fosse contraída, enquanto que a substituição de íons Fe^{3+} por Mn^{2+} (82 pm) expandiria a célula unitária.

Após aquecimento da amostra natural a 500°C, um pequeno aumento do aumento no parâmetro de rede a e um decréscimo pequeno no parâmetro de rede c ($a = 5,0449 \text{ \AA}$ e $c = 13,7626 \text{ \AA}$) foram observados. Isto pode ser devido à distorção causada pela expulsão parcial de Mn^{2+} na estrutura da hematita. Após aquecimento a 1000 °C, o parâmetro a e c decrescem. Os parâmetros de rede da célula unitária da hematita após aquecimento a 1000 °C ($a = 5,0363 \text{ \AA}$ e $c = 13,7401 \text{ \AA}$) é são próximos dos valores encontrados para a célula unitária da hematita estequiométrica, o que suporta a idéia que os íons Mn^{2+} estão sendo expelidos da estrutura da hematita. Por outro lado, a célula unitária da magnetita ($a = 8,3917 \text{ \AA}$) na amostra natural é menor que para magnetita pura, estequiométrica ($a = 8.3960 \text{ \AA}$). Neste caso, dois fatores podem ser responsáveis pela menor célula unitária: (i) oxidação parcial de Fe^{2+} (78 pm) a Fe^{3+} (65 pm) e/ou (ii) substituição isomórfica de Fe^{2+} ou Fe^{3+} por Al^{3+} , Nb^{5+} e/ou Ti^{4+} . Pelos dados de espectroscopia

Mössbauer, de fato, a razão da área subspectral dos sítios octaédricos pelos tetraédricos é menor que a razão para magnetita estequiométrica. Na amostra W500, há um aumento na célula unitária para 8,3972 Å. Isso sugere que possivelmente íons Al, Nb e Ti foram expulsos com o aquecimento da estrutura da magnetita. Após aquecimento a 1000 °C, Mn²⁺ é expulso da magnetita, gerando vacâncias catiônicas e a célula unitária ($a = 8.3952 \text{ \AA}$) contrai.

A Figura 50 mostra um gráfico comparativo dos teores das fases obtidas pelo refinamento dos dados de difração de raios-x e pelos dados de espectroscopia Mössbauer.

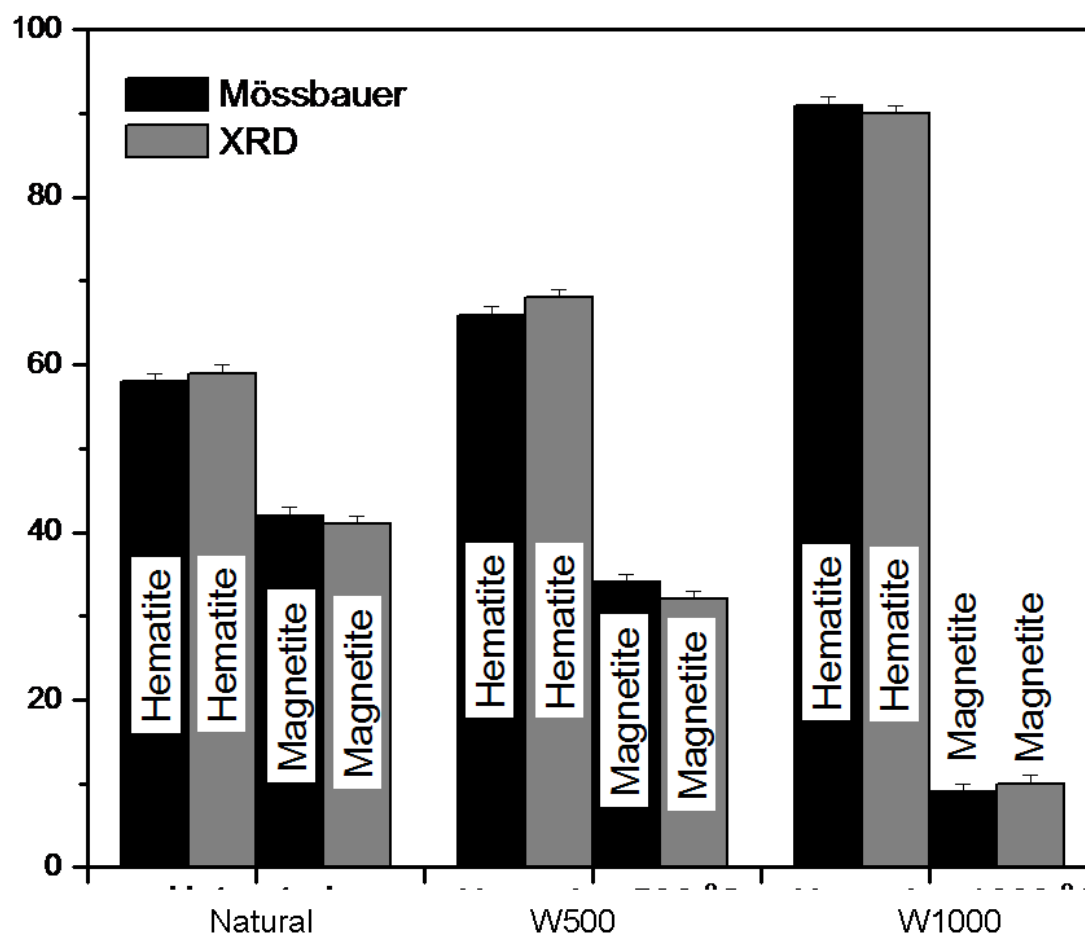


Figura 50. Teor das fases de ferro por Mössbauer e difração de raios-x.

Da Figura 50, podemos observar que os valores obtidos pelo refinamento corroboram os dados obtidos pelo ajuste dos espectros Mössbauer. Esses dados mostram claramente que a magnetita usada no presente trabalho apresenta alta estabilidade térmica.

7.2.1.5 Análise termogravimétrica (TG)

Foi realizada uma medida termogravimétrica de modo a se obter uma indicação mais detalhada sobre a estabilidade térmica da magnetita frente à oxidação. Abaixo (Figura 51) é apresentado a análise termogravimétrica do material natural.

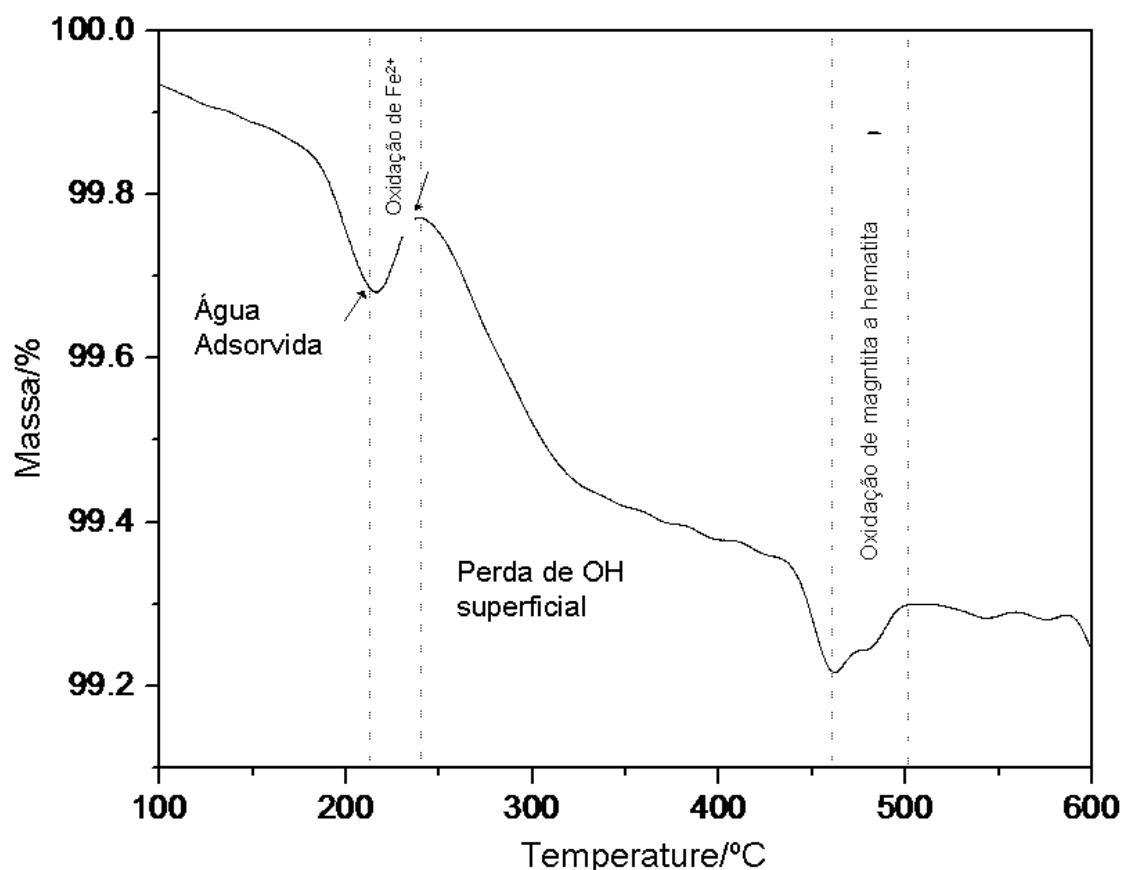


Figura 51.Análise termogravimétrica em atmosfera oxidante (O₂), para o material natural.

Pela análise termogravimétrica do material natural podemos observar uma perda de massa entre 100 e 200 °C que pode ser atribuído à liberação de água adsorvida no material. Em 240 °C ocorre um pequeno ganho de massa, cerca de 0.09% que pode ser devido à oxidação de alguns Fe²⁺ na estrutura da magnetita. A perda de massa entre 240 - 460 °C corresponde à desidroxilação de OH superficial da hematita (61). O ganho de massa de 0,09% entre 460 - 510 °C pode ser devido à oxidação da magnetita à hematita. A porcentagem de ganho de massa é muito baixo quando comparado com o valor teórico (61) confirmando a elevada estabilidade térmica do material.

7.2.1.6 Redução à temperatura programada (RTP)

Para se observar a estabilidade da magnetita e hematita frente a redução química com H₂ foi realizado um estudo por redução à temperatura programada. Abaixo (Figura 52) é mostrado o perfil RTP para os materiais.

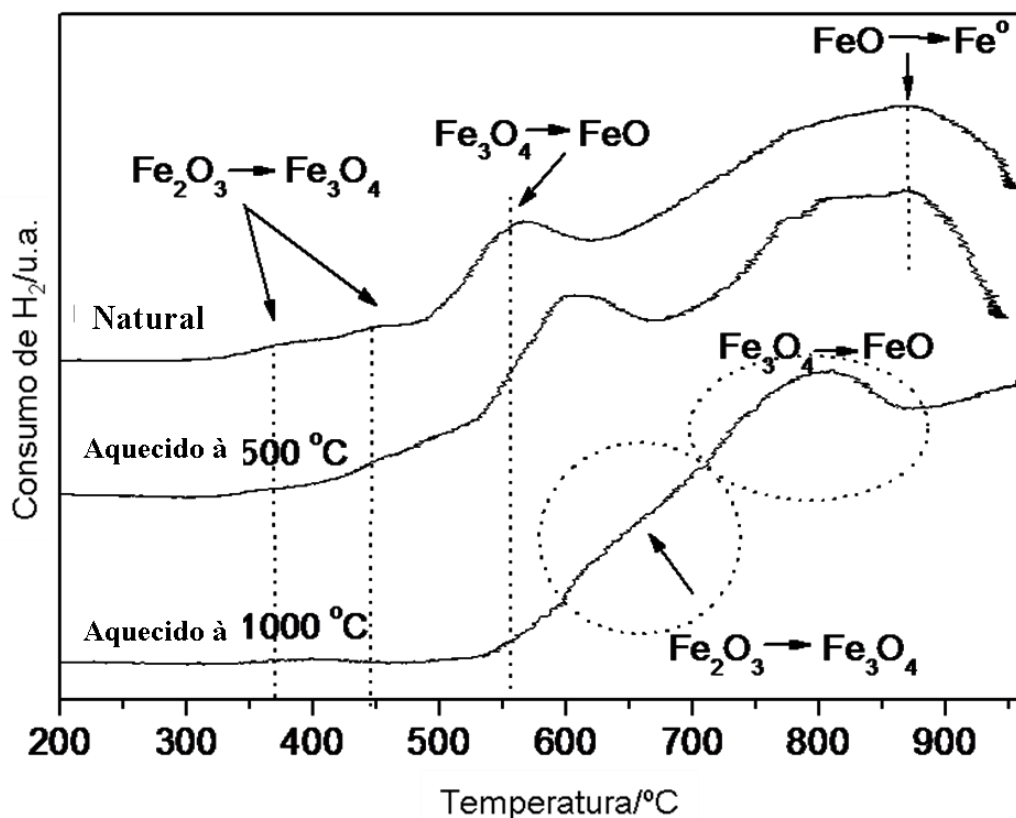


Figura 52. Perfil de redução à temperatura programada para os materiais.

Pelo perfil RTP, da amostra natural, podemos observar dois picos menores em 370 e 445 °C, que podem ser atribuídos à redução da hematita a magnetita (equação 8). Normalmente, um pico em 400 °C é observado para essa redução (168), mas a temperatura de redução é muito sensível ao tamanho de partículas, à substituição isomórfica do ferro por outros cátions, defeitos na rede, etc (8). O pico em 445 °C (deslocado de 400 °C para hematita pura) indica a alta estabilidade da hematita à redução para magnetita. O perfil RTP da amostra aquecida à 500 °C (W500) é muito semelhante ao da amostra natural, apresentando um ombro largo em 445 °C. O perfil RTP da amostra aquecida a 1000 °C, no entanto, é completamente diferente das outras amostras. O pico de redução da hematita aparece como um ombro largo centrado em 600 °C. Esse deslocamento do pico pode ser devido à sinterização da hematita o que pode retardar a redução para magnetita.



O pico em 557 °C é deslocado para 609 °C e 798 °C para as amostras aquecidas a 500 e 1000 °C, respectivamente. Esses picos de consumo de H₂ correspondem à redução da magnetita a Fe_{1-x}O (equação 9).



O ombro largo centrado em 870 °C na amostra natural e W500 pode ser atribuído à transformação da wustita a ferro metálico (equação 10). Este pico não é observado na amostra aquecida a 1000 °C, indicando que a redução da wustita a ferro metálico nessa amostra ocorre em temperaturas acima de 950 °C.



7.2.1.7. Reflectância difusa do UV-visível

A fim de se entender melhor o processo fotocatalítico determinando-se os valores de *band gap* dos materiais foi realizado medidas de reflectância difusa para as amostras (Figura 53).

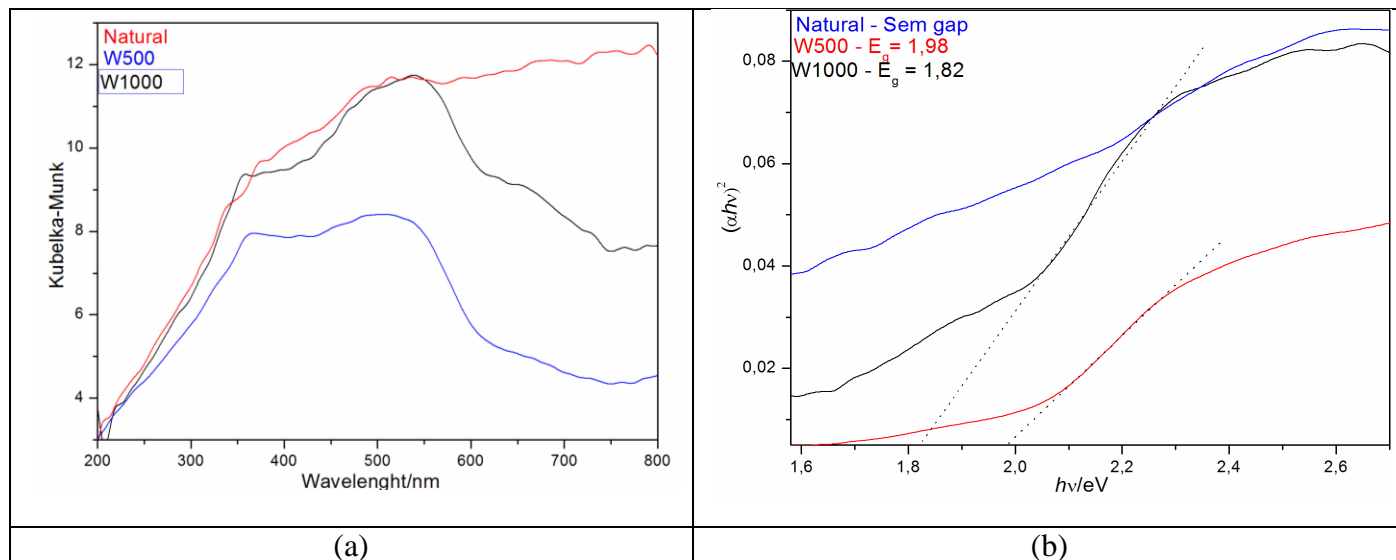


Figura 53. Reflectância difusa na região do UV-visível (a) e cálculo do *band gap*, pelo método de Tauc do para os materiais.

O espectros de reflectância difusa (Figura 53a) mostram que as amostras aquecidas a 500 ou 100 °C, apresentam três bandas em aproximadamente 350, 550 e 650 nm. Essas bandas podem ser atribuídas à transferência de carga de $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+} \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, do processo de excitação dupla de dois cátions Fe^{3+} adjacentes magneticamente acoplados ($2({}^6A_1) \rightarrow 2({}^4T_1) 2({}^6A_1) \rightarrow 2({}^4T_1)$) e ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$, transição de um único elétron do ferro, na estrutura hematita (10).

Portanto, a amostra W500 e W1000 podem ser foto-excitadas por radiação ultravioleta e visível, o que mostra ser possível o uso da radiação solar no processo para produzir o par elétron/burraco durante a fotocatalise. A utilização da luz solar diminui o custo do processo fotocatalítico o que o tornaria um processo economicamente aplicável.

A energia mínima necessária para formação do par elétron/burraco no material foi calculada da seguinte forma (169):

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad \text{Eq. (11)}$$

onde α , E_g , ν e A são o coeficiente de absorção, energia de *band gap*, frequência da luz, e A constante, respectivamente. Os valores de energia de *band gap* calculados são apresentados na Figura 53b. A amostra natural não apresenta energia de *band gap*, provavelmente devido à elevada concentração de magnetita no material. Após tratamento térmico a 500 ° e 1000 °C os catalisadores apresentaram valores de *band gap* que foram estimadas em 1,98 e 1.82 eV nas amostras W500 e W1000, respectivamente. Esses dados indicam que os materiais tratados termicamente podem absorver uma ampla gama do espectro visível, sugerindo que a radiação solar pode ser usada como fonte de luz durante o processo fotocatalítico. Na amostra W500, a presença de cátions (Mn, Nb e/ou Cr) na estrutura da magnetita e da hematita pode desfavorecer o processo de recombinação do par elétron/buraco, atuando como capturador de elétrons. Por outro lado, na amostra W1000 uma maior quantidade desses cátions foi expelida da estrutura do material como indicado pelos dados de difração de raios-x, favorecendo, portanto, a recombinação do par elétron/buraco o que acarretaria em diminuição da sua atividade catalítica.

7.2.1.8 Área específica e ponto de carga zero para os materiais

Afim de se entender a química superficial e textura dos materiais preparados na presente etapa do trabalho. Foram realizadas análises de adsorção/dessorção de N_2 , e medida do ponto de carga zero (PCZ), para os materiais. A Figura 54, apresenta o perfil de ponto de carga zero obtido para os materiais.

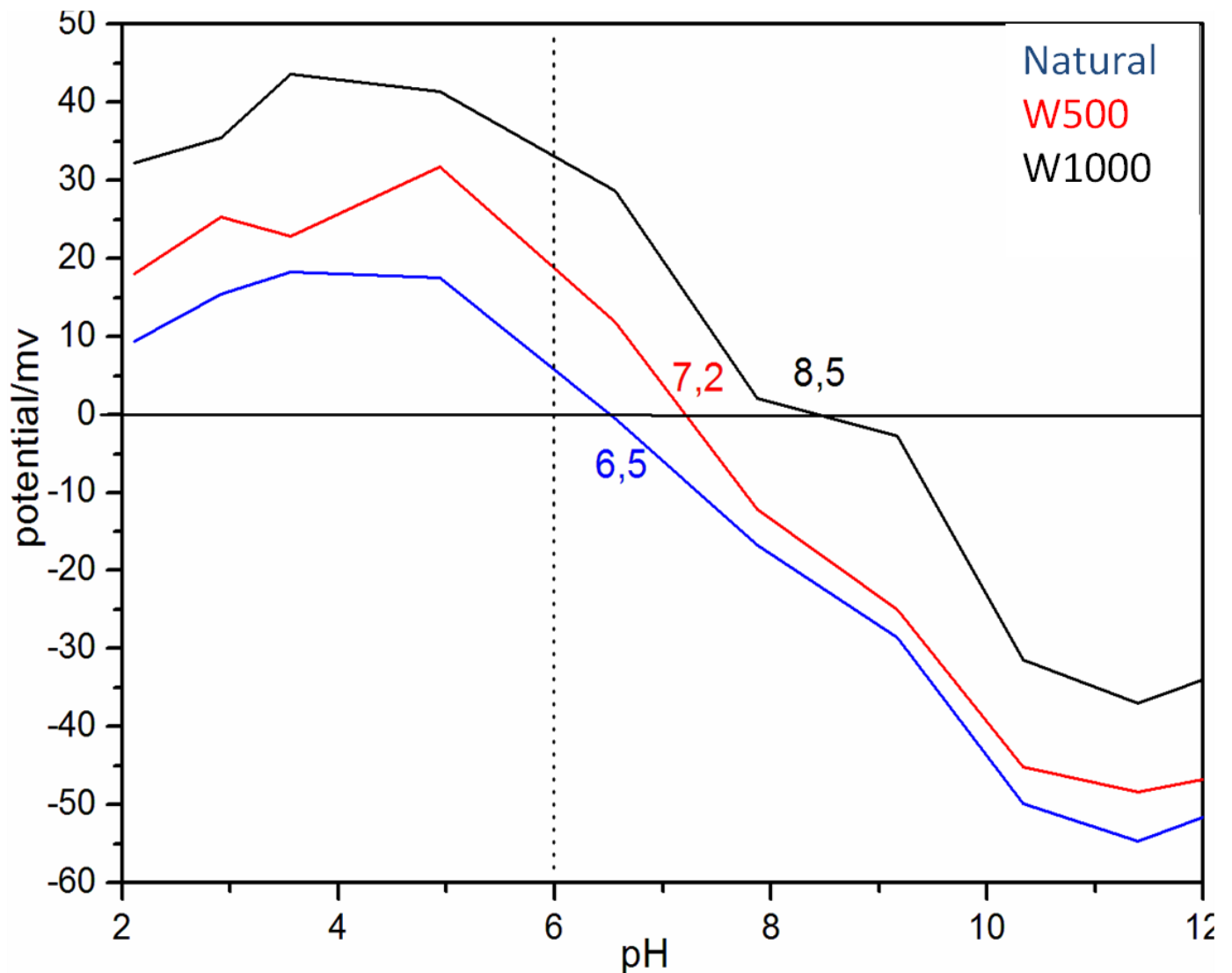


Figura 54. Perfil de ponto de carga zero para os materiais.

Pela Figura 54, podemos observar que o material natural da mineração de nióbio, apresenta ponto de carga zero = 6,5, ou seja, em $\text{pH} = 6,5$ a soma das cargas superficiais do material é nula. Após o tratamento sob atmosfera de ar, à 500 °C, o valor passou para 7,2, que indica que praticamente a mesma quantidade de cargas positivas e negativas na superfície do sólido. Com aumento da temperatura de tratamento para 1000 °C, o valor do ponto de carga zero aumentou, passando para 8,5, o que mostra que o tratamento leva ao aumento de cargas superficiais positivas. Esse valor de PCZ nos mostra que o material tratado termicamente a 1000 °, apresenta soma de carga nulas em $\text{pH} = 8,5$. O aumento do PCZ, pode ser também um indício da conversão da magnetita à hematita, segundo McBride, 1989, o valor do ponto de carga zero da hematita, varia de 7 à 9 (170).

Os dados dos valores de área específica, obtidos pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), pela adsorção/dessorção de N₂. A Tabela 9, apresenta os valores obtidos para os materiais.

Tabela 9: Área específica (BET), para os materiais.

Material	Área específica (m ² /g)
Natural	1,537
500 °C	1,543
1000 °C	1,726

Pelo dados, apresentado na tabela 8, podemos notar que os materiais não apresentam valor significativo de área por esse método. Esses dados, sugerem fortemente a presença de macroporos nos materiais.

7.2.2. Testes fotocatalíticos

7.2.2.1. Fotodegradação de azul de metileno, vermelho do congo e alaranjado de metila

O teste catalítico modelo realizado empregando os materiais natural ou tratados termicamente, foi a reação fotocatalítica para remoção dos compostos modelos: azul de metileno, vermelho do congo e alaranjado de metila. Essa moléculas (Figura 55) são comumente empregada como poluentes modelos para testes da atividades catalítica de diferentes tipos de materiais.

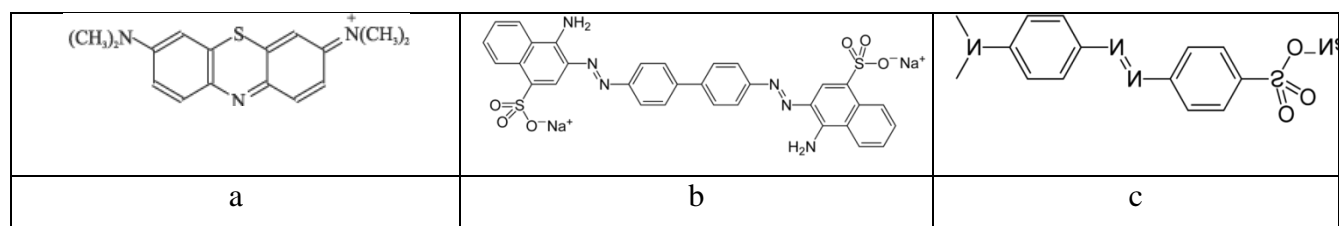


Figura 55. Estrutura das moléculas modelo: (a) azul de metileno (b) vermelho do congo e (c) alaranjado de metila.

Pela Figura 55, podemos observar que a molécula de azul de metileno, é catiônica. Enquanto as moléculas de alaranjado de metila e vermelho do congo, são aniônicas com tamanhos distintos. Se voltamos a analisar os dados de ponto de carga zero, e área específica, podemos notar que devido as cargas e tamanho dessas moléculas, elas poderão ajudar a entender os mecanismos de degradação apresentado pelos materiais preparados.

O primeiro teste realizado nessa parte, foi a fotólise das moléculas escolhidas. Na fotólise, ocorre apenas a remoção da coloração devido a radiação ultravioleta, os testes são realizados na ausência dos

materiais. A Figura 56, apresenta a cinética de descoloração por fotólise das soluções 20 mgL⁻¹, dos respectivos corantes modelos.

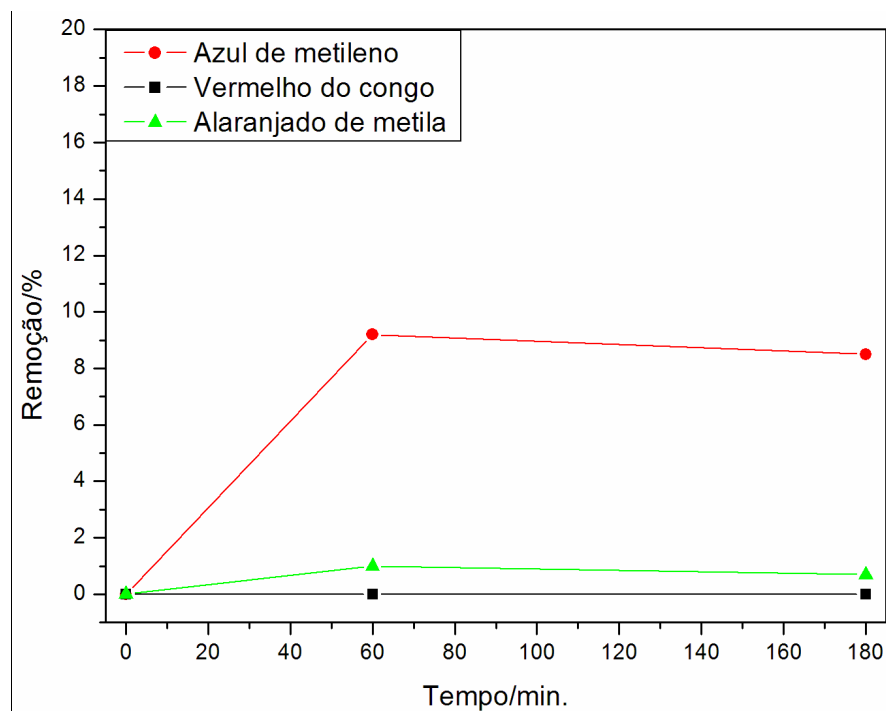


Figura 56. Cinética de descoloração das moléculas modelos na presença de radiação UV.

Pela dados mostrados na Figura 56, podemos notar que a molécula de azul de metileno é degradada pela ação da radiação ultravioleta, após 180 minutos ocorre uma remoção de 8,5% da solução com concentração de 20 mgL⁻¹. As outras moléculas, alaranjado de metila e vermelho do congo, respectivamente não sofrem degradação pela ação da radiação. Após os testes de fotólise, foram realizados os testes de degradação fotocatalítica dos compostos. Os resultados obtidos nos testes fotocatalíticos são apresentados na Figura 57.

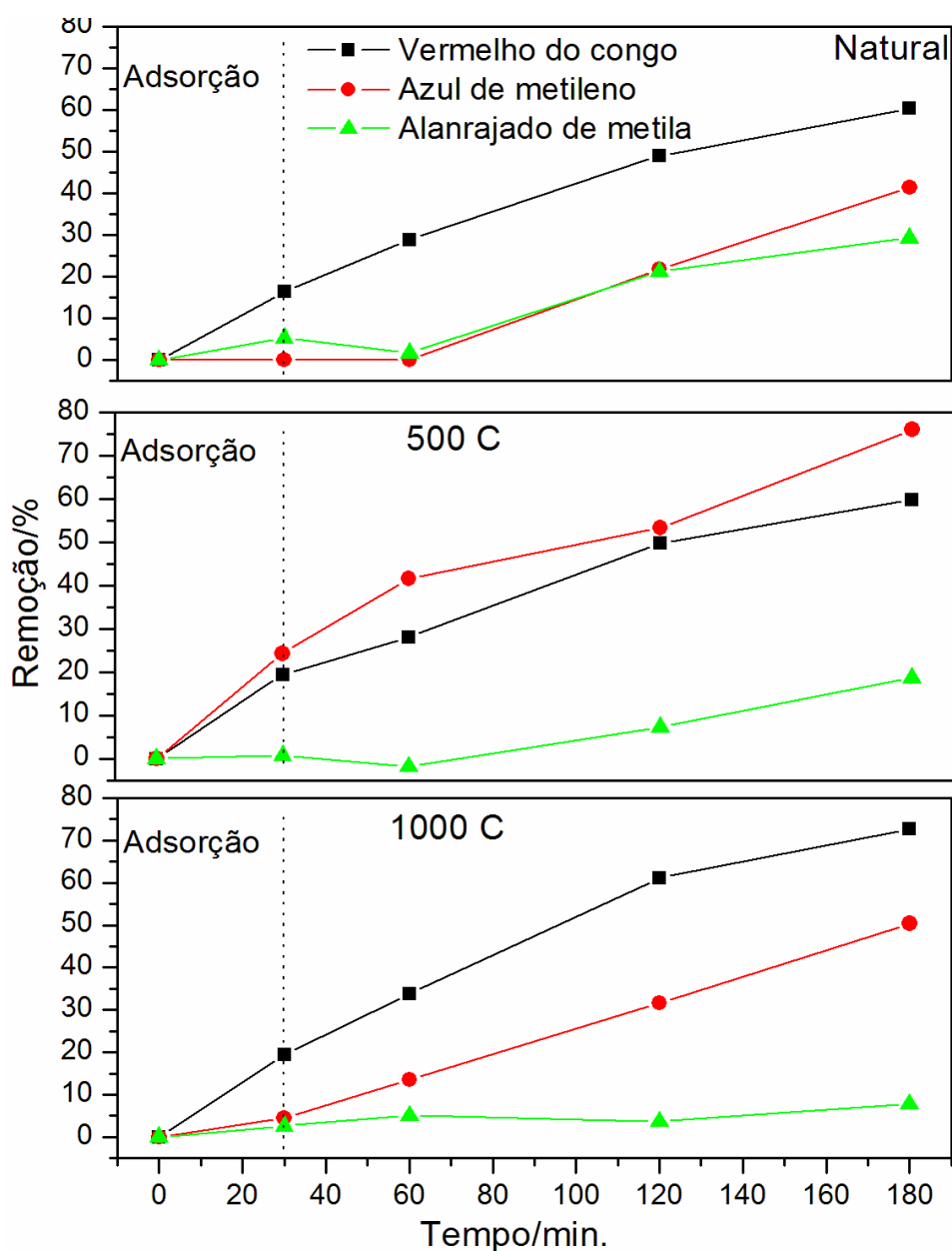


Figura 57. Cinética de remoção fotocatalítica das moléculas modelos estudadas.

Da Figura 57, o que pode se observar primeiro é que cada material, tem uma remoção preferencial para uma molécula específica. A amostra natural apresentou remoção de 30% de alaranjado de metila, enquanto a remoção para as amostras tratadas à 500 e 1000 °C, foram de 18 e 5%, respectivamente, após 180 minutos de reação. A amostra tratada a 500°C, apresenta maior remoção de azul de metileno, cerca 77%, após 180 minutos de reação. As amostras natural e tratada à 1000 °C, removem cerca de 39 e 51% de azul de metileno nesse mesmo tempo, respectivamente. Para a amostra tratada à 1000°C, a remoção é maior para o vermelho do congo, apresentando 74% de remoção após 180 minutos. As amostra natural e tratada à 500 °C, removem cerca de 59 e 58% respectivamente.

Para melhor visualizar a atividade fotocatalítica desses materiais, foram feitos gráficos da lei de velocidade de primeira ordem. A Figura 58, mostra os dados de lei de velocidade obtidos para as reações estudadas.

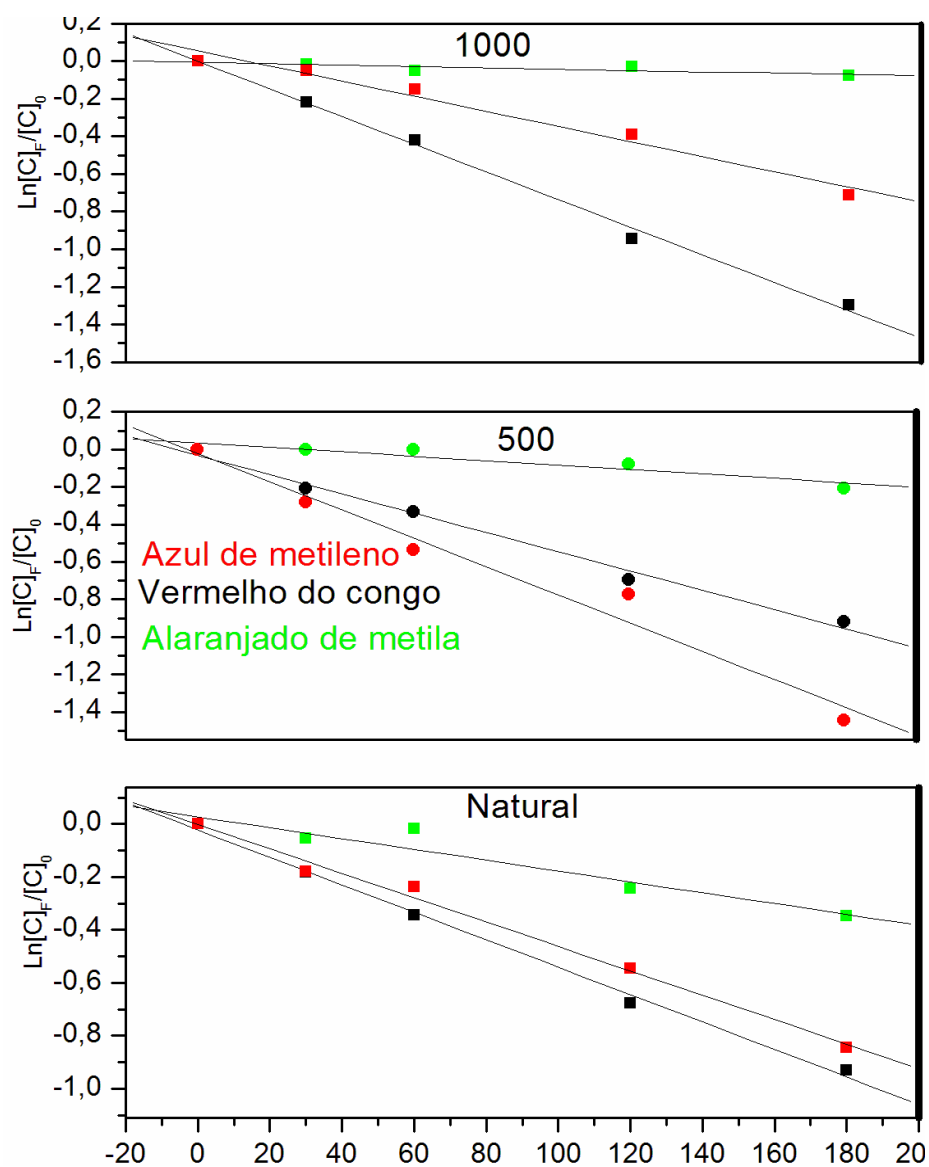


Figura 58. Lei de velocidade para as reações.

Usando-se os gráficos de lei de velocidade para primeira ordem de reação, podemos obter a constante de velocidade, de acordo com a equação 12:

$$\ln [C] = \ln[C]_0 - kt \quad \text{eq. 12}$$

onde, o $[C]$, representa a concentração final do composto, $[C]_0$, representa a concentração inicial, k é a constante de velocidade e t é o tempo (171).

A Tabela 10, apresenta os valores de constante de velocidade obtidos.

Tabela 10. Constantes de velocidade, para as reações fotocatalíticas.

composto	Material		
	Natural	500	1000
Vermelho do congo	0,00519 min. ⁻¹	0,00513 min. ⁻¹	0,00738 min. ⁻¹
Azul de metileno	0,00461 min. ⁻¹	0,00751 min. ⁻¹	0,00402 min. ⁻¹
Alaranjado de metila	0,00205 min. ⁻¹	0,00170 min. ⁻¹	0,00035 min. ⁻¹

Na presença de radiação ultravioleta, o material natural, apresentou maior remoção para alaranjado de metila, apresentando uma constante de velocidade de 0,00205 min.⁻¹. O material tratado a 500 °C, apresenta maior remoção para molécula de azul de metileno, com uma constante de velocidade de 0,00751 min.⁻¹. O material tratado a 1000 °C, apresenta maior remoção para a molécula de vermelho do congo, apresentando uma constante de velocidade de 0,00738 min.⁻¹.

Esses resultados sugerem que a radiação UV e/ou visível tem papel fundamental para produzir espécies reativas no sistema, como radicais $\bullet\text{OH}$, que pode atuar como oxidante na fragmentação da molécula e sua posterior mineralização.

7.2.2.2. Monitoramento das reações via espectrometria de massas

Para estudar intermediários de uma possível fragmentação da molécula de azul de metileno foi realizado às análises dos produtos por espectrometria de massas com injeção por electrospray (ESI-MS) para a reação com o material tratado à 500°C. O azul de metileno foi escolhido para esse estudo devido a sua maior facilidade de análise via espectrometria de massas. O material tratado à 500 °C, foi escolhido por apresentar a melhor remoção de azul de metileno (Figura 57). Os resultados de espectrometria de massas obtidos são apresentados na Figura 59.

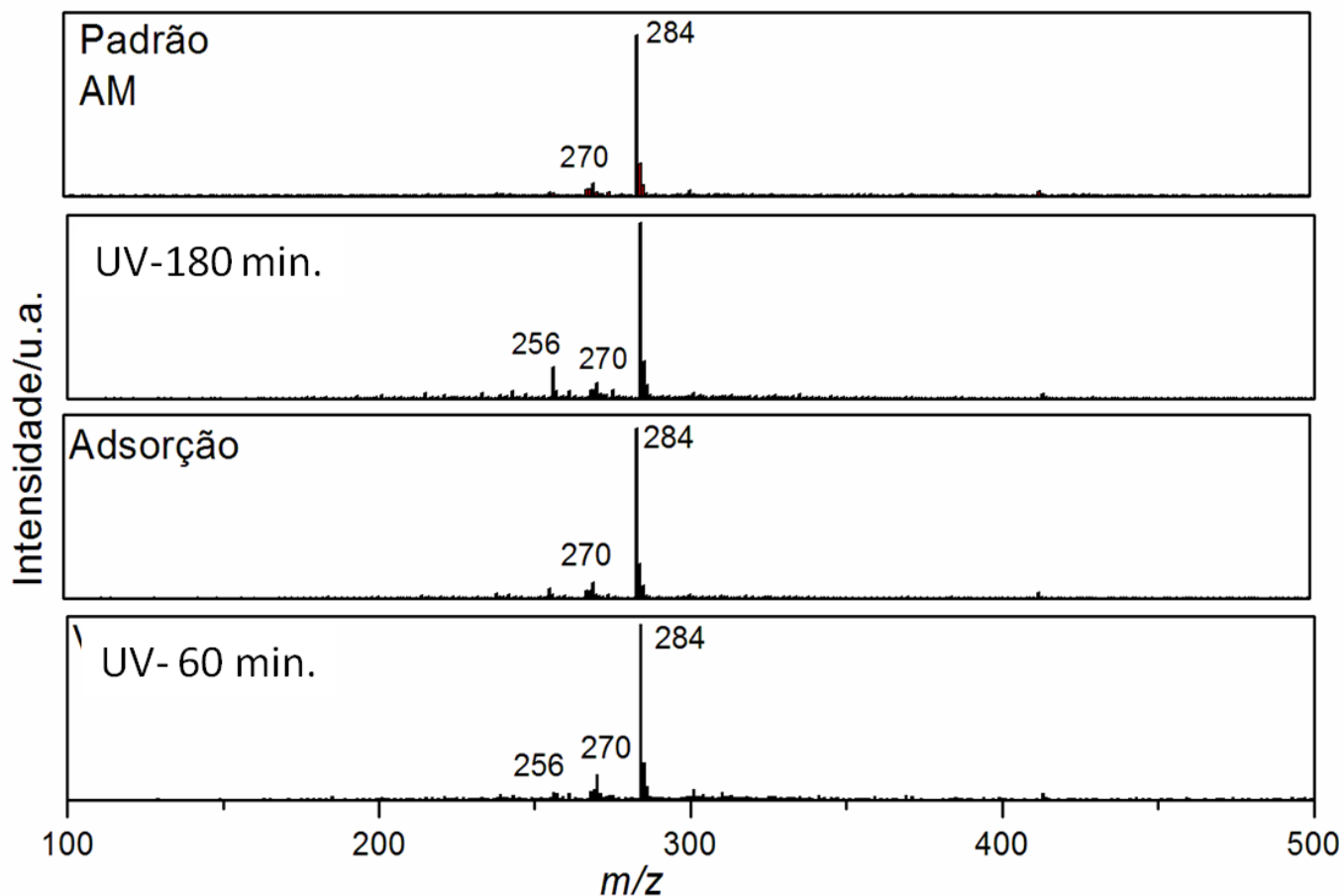


Figura 59. Espectrometria de massas das reações após 180 minutos para o material 500.

Dos resultados de espectrometria de massas foi possível observar para a solução padrão do corante um pico com $m/z = 284$, relativo à molécula do azul de metileno e um pico com $m/z = 270$, que é devido à demetilação da estrutura que deve ocorrer durante a injeção (8). Para a reação na ausência de luz (adsorção), não foi detectado outros picos além dos picos com $m/z = 270$ e 284 . Para a reação fotocatalítica na presença de radiação visível podemos anotar um pequeno pico, com $m/z = 256$, que pode ser devido a alguma fragmentação da molécula de azul de metileno, enquanto para reação na presença de radiação UV, o pico em $m/z = 256$ aumenta, sugerindo novamente, uma possível fragmentação da molécula.

Com os resultados obtidos para as reações fotocatalíticas usando os materiais produzidos pelo tratamento térmico de rejeitos da mineração de nióbio, ricos em óxidos de ferro, propomos que a descoloração do azul de metileno na presença de luz visível ocorre como mostrado na Figura 60.

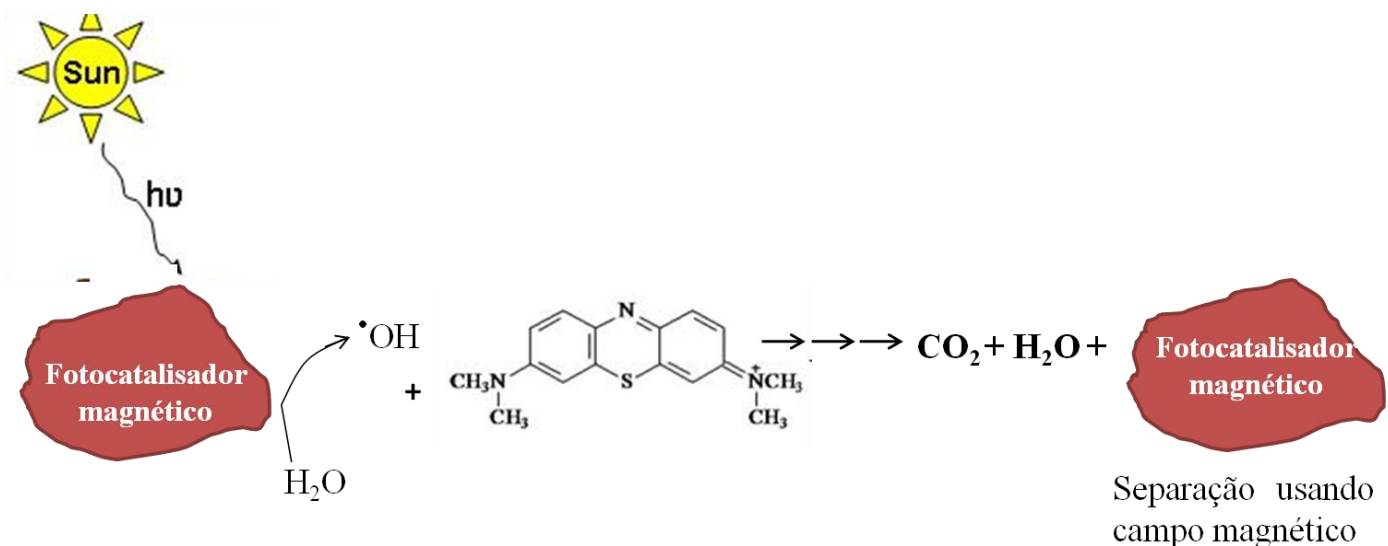


Figura 60. Esquema proposto para fotocátalise usando o material aquecido a 500 °C.

O fotocatalisador inicialmente absorve a radiação, após os elétrons da banda de valência são promovidos para a banda de condução. O buraco fotogerado na banda de valência pode oxidar as moléculas de água e produzir radicais $\cdot\text{OH}$. Os radicais gerados podem oxidar parcialmente o azul de metileno produzindo moléculas incolores, ou promover a oxidação completa do azul de metileno, produzindo água, CO_2 e outras espécies minerais. É interessante ressaltar que após o tratamento térmico, o material continua apresentando características magnéticas, uma característica importante, pois pode facilitar processos de remoção do fotocatalisador do meio reacional após o processo fotocatalítico, o que pode tornar os processos mais viáveis no que diz respeito à aplicação em grandes escalas.

7.3. Conclusões parciais

A magnetita contida no rejeito de mineração de nióbio apresenta elevada estabilidade térmica devido, provavelmente, à substituição por cátions presentes na mina de nióbio. Após aquecimento a 500 °C, apenas uma pequena proporção da magnetita oxida à hematita, cerca de 8%. Mesmo após aquecimento a 1000 °C, a amostra ainda continha cerca de 9% de magnetita, confirmando a alta estabilidade térmica em ambientes oxidantes.

Foi possível obter um material com alta atividade fotocatalítica por simples tratamento térmico a partir de rejeitos de mineração de nióbio, ricos em ferro. O tratamento térmico em atmosfera oxidante promove a conversão da magnetita para hematita, que é a fase ativa para fotocátalise. Além disso, uma quantidade de magnetita permanece no material, o que é importante por manter as propriedades magnéticas dos mesmos. O aumento da temperatura de tratamento promove uma diminuição do valor de *band gap*, o que acarreta uma rápida recombinação por par elétron/buraco formado, levando à diminuição da eficiência fotocatalítica do material. A presença de cátions como Mn, Cr e Nb na estrutura da hematita pode atuar como capturador de elétrons no W500, favorecendo, portanto, a sua atividade fotocatalítica.

Após aquecimento, a amostra pode ser ativada por radiação, produzindo espécies reativas capazes de oxidar o corante azul de metileno como observado por espectrometria de massas por electrospray. O material tratado termicamente a 1000 °C, tem a melhor remoção do corante aniônico vermelho do congo, isso pode ser devido ao material ser macroporoso e com ponto de carga zero, acima de sete.

Capítulo 8: Conclusões gerais do trabalho

O trabalho buscou o desenvolvimento de novos fotocatalisadores magnéticos baseados em ferro. O trabalho visou o desenvolvimento de materiais ativos, de fácil recuperação e de baixo custo, para uso em dois processos fotocatalíticos distintos: (I) Produção de hidrogênio por fotodecomposição da molécula de água, processo conhecido como *water splitting* e (II) Fotodegradação de compostos orgânicos em meio aquoso afins de remediação ambiental.

O material desenvolvido, δ -FeOOH, se mostra promissor para uso em reações de produção de hidrogênio, por meio da fotodecomposição da molécula de água. O material sintetizado apresenta energia de gap, favorável ao uso de radiação visível, que corresponde à 44% do espectro da radiação solar. O material, também apresenta pequeno tamanho de partícula, como observado por microscopia eletrônica de transmissão e corrobora dados de difração de raios-x e espectroscopia Mössbauer, o pequeno tamanho de partículas é importante para diminuir o tempo de recombinação do par elétron-buraco, conseqüentemente leva a melhora na atividade fotocatalítica do material. Apresenta elevada área específica, o que é extremamente importante, devido a formação de sítios superficiais para produção de H_2 e O_2 . Testes usando Na_2CO_3 , como reagente de sacrifício mostraram a importância desses compostos, para melhora da atividade catalítica do material. Usando o reagente de sacrifício a atividade, praticamente dobrou com uso de radiação ultravioleta. Testes com variação de massa mostraram que a quantidade ótima de fotocatalisador para essa reação é de 10 mg/mL, com essa massa foi obtido 22 μ mol/hora de hidrogênio, usando luz visível. Quantidades maiores de material podem impedir a passagem de luz para partículas que estão no interior no recipiente, fazendo com a produção de hidrogênio não aumenta mais. Testes com luz visível comprovam que o material obtido pode ser ativado por radiação solar, o que leva a novas expectativas para uso de fotocatalise em maiores escalas, chegando a uma produção de hidrogênio de 10 μ mol/h, para uma sistema usando 1 mg de material para 1 mL de solução.

Materiais compósitos com $Ni(OH)_2$, foram sintetizados visando melhorar a atividade do material, uma vez que são conhecidas as propriedades do níquel em atuar como co-catalisador para as reações em estudo no presente trabalho. O primeiro passo desse material, foi um estudo teórico, sobre o uso do níquel como metal dopante na estrutura do δ -FeOOH. Os cálculos mostraram que o níquel incorporado na estrutura do δ -FeOOH, não altera as estruturas de banda. Partindo desse ponto, a motivação foi preparar o material compósito. Pelos dados, de difração de raios-x e espectroscopia Mössbauer, pode-se observar a formação apenas da fase desejada de ferro. É importante também notar que os dados mostram diminuição do tamanho de partícula. O níquel aumenta a área específica do material, passando de 153 m^2/g para o material puro, para 189 m^2/g para o material com 20% de $Ni(OH)_2$, a distribuição de poros passa de 14 nm, para o material puro à 12 nm para o material com 20% de $Ni(OH)_2$. A produção de hidrogênio é

acentuada com a presença de níquel, passando de 11 $\mu\text{mol/h}$ para 30 $\mu\text{mol/h}$, para o material puro e com 20% de Ni(OH)_2 , respectivamente.

Materiais a base de $\delta\text{-FeOOH}$ dopado com 2,5%, 5,0 e 10,0% de nióbio foram sintetizados para estudo dos efeitos fotocatalíticos da incorporação de nióbio no material. As caracterizações por difração de raios-x e espectroscopia Mössbauer, mostram que a fase formada na síntese é somente o $\delta\text{-FeOOH}$. Pela difração de raios-x, pode-se notar que a difração em $2\theta = 35,15$ graus, referente ao plano 100, desloca para direita, e também ocorre um alargamento da largura a meia altura, esse fatos sugerem a troca de átomos de Fe^{3+} , por átomos de Nb^{5+} , na rede cristalina do material. Pela equação de Scherrer, pode-se notar que o tamanho de partículas é de 16, 15, 14 e 14 nm, para os materiais com 0, 2,5, 5 e 10% de nióbio. Os dados obtidos por reflectância difusa na região do UV-visível, sugerem que não ocorre mudanças na energia de gap, do material com a presença de nióbio na estrutura.

Pelos testes fotocatalíticos, pode-se observar que o material com 0% de Nb, remove apenas 10% da coloração da solução após 120 minutos de reação. Para o material contendo 10% em massa, a remoção é cerca de 92% após apenas 10 minutos de reação. Esses dados mostram a importância do nióbio na atividade catalítica do material, para esse tipo de reação. Os dados sugerem que o nióbio pode atuar como um co-catalisador ativo, para esse tipo de reação, possivelmente diminuindo a velocidade de recombinação do par elétron-buraco, melhorando assim a atividade fotocatalítica na remoção de cor da solução de azul de metileno 100 mgL^{-1} .

As análises químicas mostraram que o rejeito de mineração de nióbio, é constituído majoritariamente de ferro, mas apresenta outros elementos como nióbio, cromo, manganês, nióbio, silício. Esses elementos podem estar substituindo isomorficamente o ferro na estrutura dos óxidos de ferro. O rejeito apresenta óxidos de ferro, na forma de hematita e magnetita. A magnetita contida no rejeito de mineração de nióbio apresenta elevada estabilidade térmica devido, provavelmente, à substituição por cátions presentes na mina de nióbio. Após aquecimento a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, apenas uma pequena proporção da magnetita oxida à hematita, cerca de 8%. Mesmo após aquecimento a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, a amostra ainda continha cerca de 9% de magnetita, confirmando a alta estabilidade térmica em ambientes oxidantes, isso é importante pois a magnetita que confere propriedades magnéticas ao fotocatalisador.

Com o tratamento térmico proposto no trabalho foi possível obter um material com alta atividade fotocatalítica por simples tratamento térmico de rejeitos de mineração de nióbio, ricos em ferro. O aumento da temperatura de tratamento promove uma diminuição do valor de *band gap*, o que acarreta uma rápida recombinação por par elétron/buraco formado, levando à diminuição da eficiência fotocatalítica do material. A presença de cátions como Mn, Cr e Nb na estrutura da hematita pode atuar como capturador de elétrons no W500, favorecendo, portanto, a sua atividade fotocatalítica. Após aquecimento, a amostra pode

ser ativada por luz ,produzindo espécies reativas capazes de oxidar o corante azul de metileno como observado por espectrometria de massas por ionização de electrospray. O material tratado termicamente a 1000 °C, tem a melhor remoção do corante aniônico vermelho do congo. Esse resultado possivelmente é devido ao material ser macroporoso, o que facilitaria a adsorção de moléculas maiores e apresentar ponto de carga zero, acima de sete, o que significa maior quantidade de cargas positivas na superfície, isso facilitaria a adsorção de corantes aniônicos, como o vermelho do congo.

Capítulo 9: Referências bibliográficas

1. Khin, M.M.; Nair, A.S.; Babu, V.J. **A review on nanomaterial for environmental remediation.** *Energy & Environmental Science*, 5, 2012, 8075-8109.
2. Ullah, I.; Ali, S.; Hanif, M.A.; Shahid, S.A. **Nanoscience for environmental remediation: A review.** *International Journal of Chemical and biochemical Sciences*, 2, 2012, 60-77.
3. Niemann, M.U.; Srinivasan, S.S.; Phani, A.R.; Kumar, A.; Goswami, D.Y.; Stefanakos, E.K. **Nanomaterials for Hydrogen Storage Applications: A Review.** *Journal of Nanomaterials*, 2008, 2008, doi:10.1155/2008/950967.
4. Tanksale, A.; Beltramini, J.N.; Lu, G.M.; **A review of catalytic hydrogen production processes from biomass.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (1), 2010, 166-182.
5. Fujishima, A.; Honda, K.; **Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode.** *Nature*, 37-8, **1972**, P. 293.
6. Pruden, A. L.; Ollis, D. F.; **Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water.** *Journal of Catalysis* 1983, 83, 404-417.
7. Pruden, A. L.; Ollis, D. F.; **Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide.** *Environmental Science & Technology* 1983, 17, 628-631.
8. Nogueira, R.F.P.; Jardim, W.F. A Fotocatálise Heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova** 21 (1), **1998**, P. 69-72.
9. Zhu, J.; Zach, M. **Nanostructured materials for photo catalytic hydrogen production** *Current Opinion in Colloids and Interface Science* 14, 2009, 260.
10. Osterloh, F. E.; **Inorganic Materials as Catalysts for Photochemical Splitting of Water.** *Chemical Materials*, 20, **2008**, P. 35-54.
11. Mormilan, M.; Vezeiroglu, T. N.; **Current status of hydrogen energy.** *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 6, **2002**, P. 141-179.
12. Dholam, R.; Patel, N.; Adami, M.; Miotello, A.; **Hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Cr- or Fe-doped TiO₂ composite thin films photocatalyst.** *International Journal of hydrogen Energy*, 34, **2009**, P. 5337-5346.
13. Jing, D.; Liu, H.; Zhang, X.; Zhao, L.; Guo, L.; **Photocatalytic hydrogen production under direct solar light in a CPC based solar reactor: Reactor design and preliminary results.** *Energy Conversion and Management*, 50, **2009**, P. 2919-2926.
14. Chen, X.; Yu, T.; Fan, X.; Zhang, H.; Li, Z.; Ye, J.; Zou, Z.; **Enhanced activity of mesoporous Nb₂O₅ for photocatalytic hydrogen production.** *Applied Surface Science*, 253, **2007**, P. 8500-8506.

15. Hu, Y.; Kleiman-Shwarsctein, A.; Forman, A.; Hazen, D.; Park, J.; McFarland, E. W.; **Pt-doped $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ thin films active for photoelectrochemical water splitting.** *Chemistry of Materials*, 20, 2008, P. 30803-3805.
16. Ni, M.; Leung, M. K. H. ; Leung, D.Y. C. ; Sumathy, K. ; **A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production.** *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 11, 2007, P. 401-425.
17. Yong, L. S.; Chong, F. K.; Dutta, B. K.; **Development of copper-doped TiO_2 photocatalyst for hydrogen production under visible light.** *Energy*, 34, 2009, P. 1652-1661.
18. Tung, W.S., Daoud, W.A., **Journal Of Materials Chemistry** 2010, DOI: 10.1039/c0jm03856c
19. Khin, M.M.; Nair, A.S.; Badu, V.J.; Murugan, R.; Ramakrishna, S. A review on nanomaterials for environmental remediation. *Environmental & Energy Science*, 5, 2012, 8075-8109.
20. Sreethawong, T.; Laehsatee, S.; Chavadej, S.; Use of Pt/N-doped mesoporous-assembled nanocrystalline TiO_2 for photocatalytic H_2 production under visible light irradiation. **Catalysis communications**, 10, 2009, P. 538-543.
21. Zho, Z.; Ye, J.; Sayama, K.; Arakawa, H.; Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst. **Nature**, 414, 2001, P. 625-627.
22. Nada, A. A.; Barakat, M. H.; Hamed, H. A.; Mohamed, N. R.; Veziroglu, T. N.; Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified TiO_2 photocatalysts. **International Journal of hydrogen Energy**, 30, 2005, P. 687-691.
23. Jang, J. S.; Hong, S. J.; Kim, J. Y.; Lee, J. S.; **Heterojunction photocatalyst $\text{TiO}_2/\text{AgGaS}_2$ for hydrogen production from water under visible light.** *Chemical Physics Letters*, 475, 2009, P. 78-81.
24. Souza, F. L.; Lopes, K. P.; Nascente, P. A. P.; Leite, E. R.; **Nanostructured hematite thin films produced by spin-coating deposition solution: Application in water splitting,** *Solar energy materials & solar cells*, 93, 2009, P. 362-368.
25. Chen, X.; Yu, T.; Fan, X.; Zhang, H.; Li, Z. ; Ye, J. ; Zou, Z. ; **Enhanced activity of mesoporous Nb_2O_5 for photocatalytic hydrogen production.** *Applied Surface Science* 253, 2007, P. 8500-8506.
26. Silva, A. C.; Oliveira, D. Q. L.; Oliveira, L. C. A.; Anastácio, A. S.; Ramalho, T. C.; Lopes, J. H.; Carvalho, H. W. P.; Torres, C. E. R.; **Nb-containing hematites $\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$: The role of Nb^{5+} on the reactivity in presence of the H_2O_2 or ultraviolet light.** *Applied Catalysis A: General*, 357, 2009, P. 79-84.

27. Cornell, R. M.; Schwertmann, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses.** 2 ed. Wiley-VCH. 1998, P. 117.
28. Tanabe, K. **Catalytic application of niobium compounds.** *Catalysis Today*, 78, 2003, P. 65-77.
29. Junior, V. L. **Pentacloroeto de nióbio como ácido de Lewis em síntese orgânica.** Ribeirão Preto/SP: Universidade de São Paulo, 2004. 300 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química, USP.
30. Arruebo, M.; Fernández-Pacheco, R.; Ibarra, M. R.; Santamaria, J. **Magnetic nanoparticles for drug delivery.** *Nanotoday* 2, 2007, 22-32.
31. Gupta, A. K.; Gupta, M. **Synthesis and surface engineering of iron oxide for biomedical applications.** *Biomaterials* 26, 2005, 3995-4021.
32. Laurent, S.; Forge, D.; Port, M.; Roch, A.; Robic, C.; Elst, L.V.; Muller, R. N. **Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications.** *Chemical reviews* 108, 2008, 2064-2110.
33. Oliveira, L.C.A; Fabris, J.D.; Pereira, M.C. **Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão.** *Química Nova* 36, 2013, 123-130.
34. Ramos, M. C.; Santos, M. S.; Gomes, L. P.; Albornoz, A.; Rangel, M. C. **The influence of dopants on the catalytic activity of hematite in the ethylbenzene dehydrogenation.** *Applied Catalysis A-General* 341, 2008, 12-17.
35. Botes, F. G. **Water-gas-shift kinetics in the iron-based low-temperature Fischer-Tropsch synthesis.** *Applied Catalysis A. General* 328, 2007, 237-242.
36. Oliveira, L. C. A.; Zaera, F.; Lee, I; Oliveira, D. Q. L.; Ramalho, T. C.; Silva, A. C.; Fonseca, E.M.B. . **Nb-doped hematites for decomposition of isopropanol: Evidence of surface reactivity by in situ CO adsorption** *Applied Catalysis A. General* 368, 2009, 17-21.
37. Lin, Y.; Yuan, G.; Sheehan, S.; Zhou; S.; Wang D. **Hematite-based solar water splitting: challenges and opportunities.** *Energy & Environmental Science* 4, 2011, 4862-4869.
38. P. Tartaj, M. P. Morales, T. Gonzalez-Carreño, S. Veintemillas-Verdaguer, C. J. Serna. **The Iron Oxides Strike Back: From Biomedical Applications to Energy Storage Devices and Photoelectrochemical Water Splitting.** *Advanced Materials* 23, 2011, 5243-5249.
39. Pereira, M. C.; Garcia, E. M.; Silva, A. C.; Lorençon, E.; Ardisson, J. D.; Murad, E. Fabris, J. D.; Matencio, T.; Ramalho, T. C.; Rocha, M. V. J. **Nanostructured δ -FeOOH: a novel photocatalyst for water splitting.** *Journal Of Materials Chemistry* 21, 2011, 10280-10282.
40. Mohapatra, M.; Gupta, S.; Satpati, B.; Anand, S.; Mishra, B.K. **pH and temperature dependent facile precipitation of nano-goethite particles in $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -NaOH- $\text{NH}_4\text{NH}_2\text{HSO}_4$ -**

- H₂O medium** *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* 355, 2010, 53-60.)
41. Chen, Y.; Li, F.; **Kinetic study on removal of copper (II) using goethite and hematite nanophotocatalysts** *Journal of Colloid and Interface Science* 347, 2010, 277-281
 42. 41- Liu, J.; Li, Y.; Fan, H.; Zhu, Z.; Jiang, J.; Ding, R.; Hu, Y.; Huang, X. **Iron oxide-based nanotube arrays derived from sacrificial template-accelerated hydrolysis: Large-area design and reversible lithium storage.** *Chemistry of Materials* 22, 2010, 212-217.
 43. Simpson, A. W.; **Some superparamagnetic properties of fine particles δ -FeOOH.** *Journal of Applied Physics* 33, 1962, 1203-1206.
 44. Sivula, K.; Le Formal, F.; Grätzel M. **Solar Water Splitting: Progress Using Hematite (α -Fe₂O₃) Photoelectrodes.** *CHEMSUSCHEM* 4, 2011, 432-449.
 45. Silva, A. C.; Cepera, R. M.; Pereira, M. C.; Lima, D.Q.; Fabris, J. D.; Oliveira, L. C.A. **Heterogeneous catalyst based on peroxo-niobium complexes immobilized over iron oxide for organic oxidation in water.** *Applied Catalysis B. Environmental* 107, 2011, 237-244.
 40. Sakurai, S.; Namai, A.; Hashimoto, K.; Ohkoshi, S. **First Observation of Phase Transformation of All Four Fe₂O₃ Phases (γ -> ϵ -> β -> α -Phase).** *Journal Of American Chemical Society* 131, 2009, 18299-18303.
 41. Ling, Y.; Wang, G.; Wheeler, D. A.; Zhang, J. Z.; Li, Y. **Sn-Doped Hematite Nanostructures for Photoelectrochemical Water Splitting.** *Nano Letters* 11, 2011, 2119-2125.
 42. Qin, D.; Tao, C.; In, S.; Yang, Z.; Mallouk, T. E.; Bao, N.; Grime, C. A. **Facile Solvothermal Method for Fabricating Arrays of Vertically Oriented α -Fe₂O₃ Nanowires and Their Application in Photoelectrochemical Water Oxidation.** *Energy & Fuels* 25, 2011, 5257-5263.
 43. Zhong, D. K.; Sun, J.; Inumaru, H.; Gamelin, D. R. **Solar Water Oxidation by Composite Catalyst/ α -Fe₂O₃ Photoanodes.** *Journal Of American Chemical Society* 131, 2009, 6086-6087.
 44. Diane K. Zhong and Daniel R. Gamelin. **Photoelectrochemical Water Oxidation by Cobalt Catalyst (“Co-Pi”)/ α -Fe₂O₃ Composite Photoanodes: Oxygen Evolution and Resolution of a Kinetic Bottleneck.** *Journal Of American Chemical Society* 132, 2010, 4202-4207.
 45. Tilley, S. D.; Cornuz, M.; Sivula, K.; Grätzel. M. **Light-Induced Water Splitting with Hematite: Improved Nanostructure and Iridium Oxide Catalysis.** *Angewandte Chemie* 49, 2010, 6405-6408.
 46. Lian, J.; Duan, X.; Ma, J.; Peng, P.; Kim, T.; Zheng, W. **Hematite (α -Fe₂O₃) with various morphologies: ionic liquid-assisted synthesis, formation mechanism, and properties.** *ACS NANO* 3, 2009, 3749-3761.

47. Huang, Z.; Lin, Y.; Xiang, X.; Rodríguez-Córdoba, W.; McDonald, K.J.; Hagen, K.S.; Choi, K.; Brunshwig, B.S.; Musaev, D.G.; Hill, C.L.; Wang, D.; Lian, T. *In situ* probe of photocarrier dynamics in water splitting hematite (α -Fe₂O₃) electrodes. *Energy & Environmental Science* 5, 2012, 8923-8926
48. Wheller, D.M.; Wang, G.; Ling, Y.; Li, Y.; Zhang, J.Z. Nanostructured Hematite: Synthesis, Characterization, Charge Carrier Dynamics, and Photoelectrochemical Properties. *Energy & Environmental Science* 5, 2012, 6682-6702.
49. Gajovic, A.; Silva, A. M. T.; Segundo, R. A.; Sturm, S.; Jancar, B.; Ceh, M. **Tailoring the phase composition and morphology Bi-doped goethite-hematite nanostructures and the catalytic activity in the degradation of an actual pesticide using photo-Fenton-like process.** *Applied Catalysis B-Environmental* 103, 2011, 351-361.
50. Junior, R. F. P. **Nióbio.** Disponível em: www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/niobio.pdf. Acesso em 10 de janeiro de 2012
51. Ziole, M. **Niobium-containing catalysts—the state of the art.** *Catalysis Today* 78, 2003, 47-64.
52. Tanabe, K.; Okazaki, S. **Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials.** *Applied Catalysis A: general* 135, 1995, 191-218.
53. Tanabe, K. **Catalytic application of niobium compounds.** *Catalysis Today* 78, 2003, 65-77.
54. Ni, M., Leung, M.K.H., Leung, D.Y.C., Sumanthy, K. A. **A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11, 2007, 401- 425.
55. Gernot Renger (Eds): **Primary Processes of Photosynthesis: Principles and Apparatus.** Cambridge: RSC Publishing; 2008.
56. Pradhan, G.K; Parida, K.M. **Fabrication, growth mechanism, and characterization of α -Fe₂O₃ nanorods** *ACS Applied Materials & Interfaces*,3, 2011, 317-323.
57. Lin, Y.; Zhou, S.; Sheehan, S.W.; Wang, D. **Nanonet-based hematite heteronanostructures for efficient solar water splitting.** *Journal Of The American Chemical Society* 133, 2011, 2398-2401.
58. Tilley, S.D.; Cornuz, M.; Sivula, K.; Grätzel, M. **Light-induced water splitting with hematite: Improved nanostructure and iridium oxide catalysis,** *Angewandte Chemie*, 49, 2010, 6405-6408.

59. Bora, D.K.; Rozhokova, E.A.; Schrantz, K.; Wyss, P.P.; Braun, A.; Graulz, T.; Constable, E.C.; **Functionalization of nanostructured hematite thin-film electrodes with the light-harvesting membrane protein C-phycoyanin yields an enhanced photocurrent** *Advanced Functional Materials XX*, 2011, 1-13.
60. Liao, P.; Toroker, M.C.; Carter, E.A. **Electron transport in pure and doped hematite** *Nano Letters*, 11, 2011, 1775-1781.
61. Buchner Thomas Boa , Ewingen Nicolas Hcls (Eds): **Photosynthesis: Theory and Applications in Energy, Biotechnology and Nanotechnology**. New York: Nova Science Publishers; **2009**.
62. Mohammad Pessaraki (Ed): **Handbook of Photosynthesis**, ed. 2. Boca Raton, FL: Taylor & Francis; **2005**.
63. Robert E. Blankenship (Eds): **Molecular Mechanisms of Photosynthesis**, Robert E. Blankenship, Oxford: Blackwell Science; **2002**.
64. Collings Anthony Ftoy, Christa Critchley (Eds): **Artificial Photosynthesis: From Basic Biology to Industrial Applications**. Weinheim: Wiley-VCH; **2005**.
65. Nogueira, R.F.P.; Jardim, W.F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental**. *Química Nova* 21, 1998, 69-72.
66. Fujishima, A.; Honda, K. **Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode**. *Nature* 238, 1972, 37-38.
67. Debajeet K. Bora, Elena A. Rozhkova, Krisztina Schrantz, Pradeep P. Wyss, Artur Braun , Thomas Graule , and Edwin C. Constable. **Functionalization of Nanostructured Hematite Thin-Film Electrodes with the Light-Harvesting Membrane Protein C-Phycocyanin Yields an Enhanced Photocurrent**. *Advanced Functional Materials XX*, 2011, 1-13.
68. Hua Tong , Shuxin Ouyang , Yingpu Bi , Naoto Umezawa , Mitsutake Oshikiri ,Jinhua Ye. **Nano-photocatalytic Materials: Possibilities and Challenges**. *Advanced Materials*, 24, 2012, 229-251.
69. Masaya Matsuoka, Masaaki Kitano, Masato Takeuchi, Koichiro Tsujimaru, Masakazu Anpo, John M. Thomas. **Photocatalysis for new energy production Recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production**. *Catalysis Today*, 122, 2007, 51-61.
70. Ouyang, S.; Ye, J. **β -AgAl_{1-x}Ga_xO₂ Solid-Solution Photocatalysts: Continuous Modulation of Electronic Structure toward High-Performance Visible-Light Photoactivity**. *Journal of American Chemical Society* 133, 2011, 7757-7763.

71. Kudo, A.; Miseki, Y. **Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting.** *Chemical Society Reviews* 38, 2009, 253-278.
72. Zhu, J.; Zha, M. **Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production.** *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 14, 2009, 260-269.
73. Ni, M.; Leung, M. K. H. ; Leung, D.Y. C. ; Sumathy, K. ; **A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production.** *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 11, 2007, 401-425.
74. Shibata, M.; Kudo, A.; Tanaka, A.; Domen, K.; Maruya, K.; Onishi, T. **Photocatalytic Activities of Layered Titanium Compounds And Their Derivates For H₂ Evolution From Aqueous Methanol Solution.** *Chemical Letters*, 16, 1987, 1017-1018.
75. Kudo, A.; Kondo, T. **Photoluminescent and Photocatalytic Properties of Layered Caesium Titanates, Cs₂Ti_nO_{2n+1} (n= 2, 5, 6).** *Journal Of Materials Chemistry*, 7, 1997, 777-780.
76. Sekine, T.; Yoshimura, J.; Tanaka, A.; Domen, K.; Maruya, K.; Onishi, T. **Photocatalytic reaction on layered Cs-Nb-Ti complex oxide.** *Bulletin Chemistry Society Japan*, 63,1990, 2107-2109.
77. Kudo, A.; Kato, H. **Photocatalytic Activities of Na₂W₄O₁₃ With Layered Structure.** *Chemical Letters*, 26, 1997, 421-422.
78. Domen, K.; Kondo, J.N.; Hara, M.; Takata, T.; **Photo- and mechano-catalytic overall water splitting reactions to form hydrogen and oxygen on heterogeneous catalysts.** *Bulletin Chemistry Society Japan* 73, 2000, 1307-1331.
79. Domen, K.; Ebina, Y.; Sekine, T.; Tanaka, A.; Kondo, J.; Hirose, C.; **Ion-exchangeable layered niobates as photocatalysts.** *Catalysis Today*, 16, 1993, 479-486.
80. Ebina, Y.; Tanaka, A.; Kondo, J.N.; Domen, K. **Preparation of silica pillared Ca₂Nb₃O₁₀ and its photocatalytic activity.** *Chemistry Materials*, 8, 1996, 2534.
81. Kudo, A.; Hijii, S. **H₂ or O₂ Evolution From Aqueous Solution on Layered Oxide Photocatalysts Consisting of Bi³⁺ With 6s² Configuration and d⁰ Transition Metals Ions.** *Chemistry Letters*, 28, 1999, 11031104.
82. Kudo, A.; Steinberg, A.; Bard, J.; Campion, A.; Fox, M.A.; Malouk, T.E.; Webber, S.E.; White, J.M. **Photoactivity of Ternary Lead-Group VIB Oxides For Hydrogen and Oxygen Evolution.** *Catalysis Letters*, 5, 1990, 61-66.
83. Kato, H.; Matsudo, N.; Kudo, A. **Photophysical and Photocatalytic Properties of Molybdates And Tungstates With A Scheelite Structure.** *Chemical Letters*, 33, 2004, 1216-1217.

84. Kudo, A.; Mikami, I. **Photocatalytic Activities and Photophysical Properties of $Ga_{2-x}In_xO_3$ Solid Solution.** *Journal Of Chemical Society Faraday Transactions 94*, 1998, 2929-2932.
85. Kappor, M.P.; Inagaki, S.; Yoshida, H. **Novel zirconium-titanium phosphates mesoporous materials for hydrogen production by photoinduced water splitting.** *Journal of Physical Chemistry B* 109, 2005, 9231-9238.
86. Ikeda, S.; Fubuki, M.; Takahara, Y.K.; Matsumura, M. **Photocatalytic activity of hydrothermally synthesized tantalate pyrochlores for overall water splitting.** *Applied Catalysis A: General* 300, 2006, 186.
87. Otsuka, H.; Kim, K.; Kouzu, A.; Takimoto, I.; Fujimori, H.; Sakata, Y.; Imamura, H.; Matsumoto, T.; Toda, K. **Photocatalytic Performance of $Ba_5Ta_4O_{15}$ to Decomposition of H_2O into H_2 and O_2 .** *Chemical Letters* 34, 2005, 822-823.
88. Li, Y.; Chen, G.; Zhou, C.; Li, Z. **Photocatalytic Water Splitting Over a Protonated Layered Perovskite Tantalate $H_{1.81}Sr_{0.81}Bi_{0.19}Ta_2O_7$.** *Catalysis Letters* 123, 2008, 80.
89. Kondo, J.N.; Uchida, M.; Nakajima, K.; Daling, L.; Hara, M.; Domen, K. **Synthesis, mesostructure, and photocatalysis of a highly ordered and thermally stable mesoporous Mg and Ta mixed oxide.** *Chemistry Materials* 16, 2004, 4304-4310.
90. Kadowaki, H.; Saito, N.; Nishiyama, H.; Inoue, Y. **RuO_2 -loaded Sr^{2+} -doped CeO_2 with d^0 Electronic Configuration as a New Photocatalyst for Overall Water Splitting.** *Chemistry Letters* 36, 2007, 440-441.
91. Yuan, Y.; Zheng, J.; Zhang, X.; Li, Z.; Yu, T.; Ye, J.; Zou, Z. **$BaCeO_3$ as a novel photocatalyst with 4f electronic configuration for water splitting.** *Solid State Ionics* 178, 2008, 1711-1713.
92. Jeong, H.; Kim, T.; Kim, D.; Kim, K. **Hydrogen production by the photocatalytic overall water splitting on $NiO/Sr_3Ti_2O_7$: Effect of preparation method.** *International Journal Of Hydrogen Energy* 31, 2006, 1142-1146.
93. **Grätzel, M.; Energy Resources Through Photochemistry and Catalysis. Academic Press. New York, 1983.**
94. Serpone, N. Pelizzetti, E. **Photocatalysis**, Wiley, New York, 1989.
95. Darwent, J.R.; Mills, A. **Photooxidation of Water Sensitized by WO_3 powder.** *Journal Of Chemical Society Faraday Transactions 2*, 78, 1982, 359-367.

96. Erbs, W.; Desilvestro, J.; Borgarello, E.; Grätzel, M. **Visible-light-induced oxygen generation from aqueous dispersions of tungsten(VI) oxide.** *Journal of Physical Chemistry* 88, 1984, 4001-4006.
97. Kudo, A.; Hiji, S. **H₂ or O₂ Evolution from Aqueous Solutions on Layered Oxide Photocatalysts Consisting of Bi³⁺ with 6s² Configuration and d⁰ Transition Metal Ions.** *Chemistry Letters*, 28, 1999, 1103-1104.
98. Shimodaira, Y.; Kato, H.; Kobayashi H.; Kudo, A. **Photophysical Properties and Photocatalytic Activities of Bismuth Molybdates under Visible Light Irradiation.** *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 2006, 17790.
99. Wang, D.; Tang, J.; Zou, Z.; Ye, J. **Photophysical and photocatalytic properties of a new series of visible-light-driven photocatalysts M₃V₂O₈ (M = Mg, Ni, Zn).** *Chemistry of Materials*, 17, 2005, 5177-5182.
100. Kudo, A.; Mikami, I. **New In₂O₃(ZnO)_m Photocatalysts with Laminar Structure for Visible Light-induced H₂ or O₂ Evolution from Aqueous Solutions Containing Sacrificial Reagents.** *Chemical Letters*, 10, 1998, 1027-1028.
101. Kato, H.; Kudo, A. **Visible-Light-Response and Photocatalytic Activities of TiO₂ and SrTiO₃ Photocatalysts Co-doped with Antimony and Chromium.** *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106, 5029-5034.
102. Niishiro, R.; Kato, H.; Kudo, A. **Nickel and either tantalum or niobium-codoped TiO₂ and SrTiO₃ photocatalysts with visible-light response for H₂ or O₂ evolution from aqueous solutions.** *Physical Chemistry Chemical Physics* 2005, 7, 2241-2245.
103. Ishii, T.; Kato, H.; Kudo, A. **H₂ Evolution from an Aqueous Methanol Solution on SrTiO₃ Photocatalysts Codoped with Chromium and Tantalum Ions under Visible Light Irradiation.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 163, 2004, 181-186.
104. Kato, R.; Ishii, T.; Kato, H.; Kudo, A. **Photocatalytic Activities of Noble Metal Ion-doped SrTiO₃ Under Visible Light Irradiation.** *Journal of Physical Chemistry B* 108, 2004, 8992-8995.
105. Matsuda, S. M.; Miyake, M. **Photocatalytic Activities of Rh-doped CaTiO₃ under Visible Light Irradiation.** *Chemical Letters*, 35, 2006, 308.
106. Hwang, D. W.; Kim, H. G.; Jang, J. S.; Bae, S. W.; Ji, S. M.; Lee, J. S. **Photocatalytic decomposition of water-methanol solution over metal-doped layered perovskites under visible light irradiation.** *Catalysis Today*, 93, 2004, 845-850.

107. Hwang, D.W.; Kim, H.G.; Lee, J.S.; Kim, J. Le, W.; Oh, S.H. **Photocatalytic Hydrogen Production from Water over M-Doped $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (M = Cr, Fe) under Visible Light Irradiation ($\lambda > 420$ nm).** *Journal of Physical Chemistry B* 109, 2005, 2093.
108. Niishiro, R.; Konta, R.; Kato, H.; Chun, W.J.; Asakura K.; Kudo, A. **Photocatalytic O_2 evolution of rhodium and antimony-codoped TiO_2 under visible light irradiation.** *Journal of Physical Chemistry C* 111, 2007, 17420-17426.
109. Shimodaira, Y.; Kato, H.; Kobayashi, H.; Kudo, A. **Investigations of Electronic Structures and Photocatalytic Activities under Visible Light Irradiation of Lead Molybdate replaced with Chromium (VI).** *Bulletin Chemical Society Japan* 80, 2007, 885-893.
110. Yoshimura, J.; Yoshimura, Y.; Kondo, J.; Domen, K.; Tanaka, A. **Visible light induced photocatalytic behaviour of a layered perovskite type niobate $\text{RbPb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$.** *Journal of Physical Chemistry* 97, 1993, 1970.
111. Kim, H.G.; Hwang, D.W.; Lee, J.S. **An Undoped, Single-phase Oxide Photocatalyst Working Under Visible Light.** *Journal of American Chemical Society* 126, 2004, 8912.
112. Kim, H.G.; Becker, O.S.; Jang, J.S.; Ji, S.M.; Borse, P.H.; Lee, J.S.A. **Generic Method Sensitization For Perovskite-related Layered Oxides: Substitution Effect of Lead and Bismuth.** *Journal of Solid State Chemistry* 179, 2006, 1214-1218.
113. Hosogi, Y.; Tanabe, K.; Kato, H.; Kobayashi, H.; Kudo, A. **Energy Structure and Photocatalytic Activity of Niobates and Tantalates Containing Sn(II) with a $5s^2$ Electron Configuration.** *Chemistry Letters* 33, 2004, 28-29.
114. Hosogi, Y.; Kato, H.; Kudo, A. **Synthesis of SnNb_2O_6 Nanoplates and Their Photocatalytic Properties.** *Chemical Letters* 35, 2006, 578-578.
115. Hosogi, Y.; Shimodaira, Y.; Kato, H.; Kobayashi, H.; Kudo, A. **Role of Sn_2^+ in the band structure of SnM_2O_6 and SnM_2O_7 (M=Nb and Ta) and their photocatalytic properties.** *Chemistry of Materials* 20, 2008, 1299-1307.
116. Kato, H.; Kobayashi, H.; Kudo, A. **Role of Ag^+ Ions for Band Structures and Photocatalytic Properties of AgMO_3 (M: Ta and Nb) with the Perovskite Structure.** *Journal of Physical Chemistry B* 106, 2002, 12441.
117. Sayama, K.; Mukasa, K.; Abe, R.; Abe, Y.; Arakawa, H. **Stoichiometric water splitting into H_2 and O_2 using a mixture of two different photocatalysts and an IO_3^-/I^- shuttle redox mediator under visible light irradiation.** *Chemical Communication*, 2001, 2416-2417.

118. Sayama, K.; Mukasa, K.; Abe, R.; Abe, Y.; Arakawa, H. **A new photocatalytic water splitting system under visible light irradiation mimicking a Z-scheme mechanism in photosynthesis.** *Journal of Photochemical and Photobiology A*, 2002,148, 71-77.
119. Abe, R.; Sayama, K.; Sugihara, H. **Development of New Photocatalytic Water Splitting into H₂ and O₂ using Two Different Semiconductor Photocatalysts and a Shuttle Redox Mediator IO₃⁻/I⁻** *Journal of Physical Chemistry B*,109, 2005, 16052.
120. Higashi, M.; Abe, R.; Ishikawa, A.; Takata, T.; Ohtani, B.; Domen, K. **Z-scheme overall water splitting on modified-TaON photocatalysts under visible light ($\lambda < 500$ nm).** *Chemical Letters* 37, 2008, 138-139.
121. Higashi, M.; Abe, R.; Teramura, K.; Takata, T.; Ohtani, B.; Domen, K. **Two step water splitting into H₂ and O₂ under visible light by ATaO₂N (A=Ca, Sr, Ba) and WO₃ with IO₃⁻/I⁻ shuttle redox mediator.** *Chemical Physical Letters* 452, 2008, 120-123.
122. Ogisu, K.; Ishikawa, A.; Teramura, K.; Toda, K.; Hara, M.; Domen, K. **Lanthanum-Indium Oxysulfide as a Visible Light Driven Photocatalyst for Water Splitting.** *Chemical Letters* 36, 2007, 854-855.
123. Liu, M.; You, W.; Lei, Z.; Zhou, G.; Yang, J.; Wu, G.; Ma, G.; Luan, G.; Takata, T.; Hara, M.; Domen, K.; Lee, C. **Water reduction and oxidation on Pt-Ru/Y₂Ta₂O₅N₂ catalyst under visible light irradiation.** *Chemical Communication* 2004, 2192-2193.
124. Zou, Z.; Ye, J.; Sayama, K.; Arakawa, H. **Direct Splitting of Water Under Visible Light Irradiation With An Oxide Semiconductor Photocatalys.** *Nature* 414, 2001, 625-627.
125. Maeda, K.; Xiong, A.; Yoshinaga, T.; Ikeda, T.; Sakamoto, N.; Hisatomi, T.; Takashima, M.; Lu, D.; Kanehara, M.; Setoyama, T.; Teranishi, T.; Domen, K. **Photocatalytic Overall Water Splitting Promoted By Two Different Cocatalysts For Hydrogen And Oxygen Evolution Under Visible Light.** *Angewandte Chemie International Edition* 49, 2010, 4096-4099.
126. Yong, L. S.; Chong, F. K.; Dutta, B. K.; **Development of copper-doped TiO₂ photocatalyst for hydrogen production under visible light.** *Energy*, 34, 2009, 1652-1661.
127. Sreethawong, T.; Laehsatee, S.; Chavadej, S.; **Use of Pt/N-doped mesoporous-assembled nanocrystalline TiO₂ for photocatalytic H₂ production under visible light irradiation.** *Catalysis communications*, 10, 2009, 538-543.
128. Zho, Z.; Ye, J.; Sayama, K.; Arakawa, H.; **Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst.** *Nature*, 414, 2001, 625-627.
129. Nada, A. A.; Barakat, M. H.; Hamed, H. A.; Mohamed, N. R.; Veziroglu, T. N.; **Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified TiO₂ photocatalysts.** *International Journal of hydrogen Energy*, 30, 2005, 687-691

130. Jang, J. S.; Hong, S. J.; Kim, J. Y.; Lee, J. S.; **Heterojunction photocatalyst TiO₂/AgGaS₂ for hydrogen production from water under visible light.** *Chemical Physics Letters*, 475, 2009, 78-81.
131. Zhou, H., Qu, Y., Zeid, T., Duan, X. *Energy & Environmental Science* 2012, DOI: 10.1039/c2ee03447f)
132. Tung, W.; Daoud, W. **Self-cleaning fibers via nanotechnology: a virtual reality.** *Journal of Materials Chemistry* **21**, 2011, 7858-7869.
133. Pan, J.H.; Cai, Z.; Yu, Y., Zhao, X.S. Controllable synthesis of mesoporous F-TiO₂ spheres for effective photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry* **21**, 2011, 11430-11438.
134. **Khan, M.A.; Woo, S.I.; Yang, O. Hydrothermally stabilized Fe(III) doped titania active under visible light for water splitting reaction.** *International Journal Of Hydrogen Energy* 33, 2008, 5345-5351.
135. Wang, D. Pierre, A.; Kibria, M.D.; Cui, K.; Han, X.; Bevan, K.H.; Guo, H.; Paradis, S.; Hakima, A.; Mi, Z. **Wafer-level Photocatalytic Water Splitting on GaN Nanowire Arrays Grown by Molecular Beam Epitaxy.** *Nano Letters* 11, 2011, 2353-2357.
136. Nada, A.A.; Barakat, M.H.; Hamed, H.A.; Nohamed, N.R.; Veziroglu, T.N. **Studies on the Photocatalytic Hydrogen Production Using Suspended Modified TiO₂ Photocatalysts.** *International Journal Of Hydrogen Energy* 30, 2005, 687-691.
137. Ling, Y.; Wang, G.; Wheller, D.A.; Zhang, J.Z.; Li, Y. Sn-doped Hematite Nanostructured For Electrochemical Water Splitting. *Nano Letters* 11, 2011, 2129-2125.
138. Mehra, O. P. & Jackson M. L. **Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate.** *Clays and Clay Minerals*, 7, 1960, 317-327.
139. Schwertmann U. **Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalatlösung.** *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde*, 105, 1964, 194-202.
140. Rhoton, F. E., Bigham, J. M., Norton, L. D.; Smeck N. E. **Contribution of magnetite to oxalate-extractable iron in soils and sediments from the Maumee River Basin of Ohio.** *Soil Science Society of America Journal*, 45, 1981, 645-649.
141. Walker, A. L. **The effects of magnetite on oxalate and dithionite-extractable iron.** *Soil Science Society of America Journal*, 47, 1983, 1022-1026.
142. <http://www.fmt.if.usp.br/~goya/mosseffectp.htm>, acessado em 15/01/2011.
143. <http://www.uni-due.de/physik/wende/brand/home.html#Normos> acessado em 15/01/2011.

144. Te Velde, G.; Baerends, E. J.; Philipsen, P. H. T.; Wiesenekker, G.; Groeneveld, J. A.; Berger, J. A.; De Boeij, P. L.; Klooster, R.; Koostra, F.; Romaniello, P.; Snijders, J. G.; Kadantsev, E. S.; Ziegler, T. **BAND2009.01**, Vrije Universiteit, Amsterdam, 2009.
145. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. **Generalized Gradient Approximation made simple**. *Physical Review Letters*, 77, 1996, 3865-3868.
146. Liao, P.; Toroker, M. C.; Carter, E. A. **Electron Transport in Pure and Doped Hematite**. *Nano Letters* 11, 2011, 1775–1781.
147. Tilley, S. D.; Cornuz, M.; Sivula, K.; Grätzel, M. **Light-Induced Water Splitting with Hematite: Improved Nanostructure and Iridium Oxide Catalysis**. *Angewandte Chemie* 49, 2010, 6405–6408.
148. Sayama, K.; Yase, K.; Arakawa, H.; Asakura, K.; Tanaka, A.; Domen, K.; Onishi, T. **Photocatalytic activity and reaction mechanism of Pt-intercalated $K_4Nb_6O_{17}$ catalyst on the water splitting in carbonate salt aqueous solution**. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 114, 1998, 125–135.
149. Arakawa H, Sayama K. **Solar hydrogen production. Significant effect of Na_2CO_3 addition on water splitting using simple oxide semiconductor photocatalyst**. *Catalysis Surveys from Japan* 4, 2000, 75–80.
150. Grimes, C. A.; Varghese, O. K.; Ranjan, S. **Light, Water, Hydrogen The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis**, Springer, New York, 2008.
151. Subbaraman, R.; Tripkovic, D.; Strmcnic, D.; Chang, K.; Uchimura, M.; Paulikas, A.P.; Stamenkovic, V.; Markovic, N.M. **Enhancing Hydrogen Evolution Enhancing Hydrogen Evolution Activity in Water Splitting by Tailoring Li^+ -Ni(OH)₂-Pt Interfaces**. *Science* 334, 2011, 1256-1260.
152. Yu, J.; Hai, Y.; Cheng, B. **Enhanced Photocatalytic H₂-Production Activity of TiO₂ by Ni(OH)₂ Cluster Modification**. *The Journal Of Physical Chemistry C*, 115, 2011, 4953-4958.
153. Niishiro, R.; Kudo, H.; Kudo, A. **Nickel and either tantalum or niobium-codoped TiO₂ and SrTiO₃ photocatalysts with visible-light response for H₂ or O₂ evolution from aqueous solutions** *Physical Chemistry Chemical Physical*, 7, 2005, p. 2241-2245.
154. Silva, A.C.; Pereira, M.C.; Oliveira, L.C.A.; Cavalcante, L.C.D.; Fabris, J.D.; Murad, E. **An unusually thermally stable magnetite from niobium mine in Brazil**. *Clay Minerals* 47, 2012, 69-79.
155. Keiser, J.T.; Brown, C.W.; Heidersbach, R.H. **Characterization of the passive film formed on weathering steels**. *Corrosion Science*, 23, 1983, 251-259.

156. Boucherit, N.; Goff, A. H.; Joiret, S. Corrosion Science Raman studies of corrosion films grown on Fe and Fe-6Mo in pitting conditions **32**, 1991, 497-507.
157. Deer, W. A.; Howie, R. A.; Zussman, J. **An Introduction to the Rock Forming Minerals**, p. 464. Longmans, Green, London (1966).
158. Faria, D.L.A.; Silva, S.V.; Oliveira, M.T. **Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides**. *Journal of Raman Spectroscopy* 28, 1997, 873-878.
159. Maeda, K.; Domen, K. **Photocatalytic Water Splitting: Recent progress and futures challenges** *Journal of Physical Chemistry Letters* 1, **2010**, 2655-2661.
160. Zhou, Z.; Jin, X.; Mukovskii, Y. M.; Shvets, I. V. **Kinetics of oxidation of low-index surfaces of magnetite**. *Journal of Physics: Condensed Matter* 16, **2004**, 1-12.
161. Murad, E.; Schwertmann, U. **Temporal stability of a fine-grained magnetite**. *Clays and Clay Minerals* 41, **1993**, 111-113.
162. Oliveira, L. C. A.; Fabris, J. D.; Rios, R. R. V. A.; Mussel, W. N.; Lago, R. M. **Fe_{3-x}Mn_xO₄ catalysts: phase transformations and carbon monoxide oxidation**. *Applied Catalysis A: General* 259, **2004**, 253-259.
163. Ishikawa, T.; Nakazaki, H.; Yasukawa, A.; Kandori, K.; Seto, M. **Structure and properties of magnetite formed in the presence of nickel (II) ions**. *Materials Research Bulletin* 33, 1998, 1609-1619.
164. Huberty, J. M.; Konishi, H.; Heck, P. R.; Fournelle, J. H.; Valley, J. W.; Xu, H. **Silician magnetite from the Dales Gorge Member of the Brockman Iron Formation, Hamersley Group, Western Australia**. *American Mineralogist* 97, 2012, 26-37.
165. Lund, C. R. F. & Dumesic, J. A. **Strong oxide-oxide interactions in silica-supported magnetite catalysts. 1. X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy evidence for interaction**. *Journal of Physical Chemistry* 85, 1981, 3175-3180.
166. Kamitani M. & Hirano H. **Araxa carbonatite deposit and its lateritization**. *Bulletin of the Geological Society of Japan* 41, 1990, 595-604.
167. Sawatzky G. A.; Van der Woude, F.; Morrish, A. H. **Mössbauer study of several ferromagnetic spinels**. *Physical Review* 187, 1996, 747-757.
168. Pereira M. C., Cavalcante L. C. D., Magalhães F., Fabris J. D., Stucki J. W., Oliveira L. C. A.; Murad, E. **Composites prepared from natural iron oxides and sucrose: a highly reactive system for the oxidation of organic contaminants in water**. *Chemical Engineering Journal* 166, 2010, 962-969.

169. Hou, J.; Cao, R.; Wang, Z.; Jiao, S.; Zhu, H. **Chromium-doped bismuth titanate nanosheets as enhanced visible-light photocatalysts with a high percentage of reactive {110} facets.** *Journal Of Materials Chemistry* 21, 2011, 7296-7301.
170. McBride, M.B. Surface Chemistry Of Soil Minerals. In: Dixon, J.B.; Weed, S.B. (Ed) **Minerals in Soils Environments.** Madison: Soil Science Society of America, 1989. Cap. 2, p. 35-88.
171. Pinto, I.S.X.; Pacheco, P.H.V.V.; Coelho, J.V.; Lorençon, E.; Ardisson, J.D.; Fabris, J.D.; Souza, P.P.; Krambrock, K.W.H.; Oliveira, LC.A. Pereira, M.C. **Nanostructured $\square\square\text{FeOOH}$: An efficient Fenton-like catalyst for the oxidation of organics in water.** *Applied Catalysis B: Environmental* 119-120, 2012, 175-182.

10. ANEXOS

10.1 Artigos publicados em periódicos

1. Rocha, T.; Nascimento, E.; da Silva, Adilson C.; Oliveira, H.; Monteiro, D.; Marsalha, Eric, G.; Oliveira, L.C.A.; Rodriguez, M.; Pereira, M.C.; **Enhanced photocatalytic hydrogen generation from water by Ni(OH)₂ loaded on Ni-doped δ -FeOOH nanoparticles obtained by one-step synthesis.** *RSC Advances. In Press.*
2. Chagas, P.; Silva, A.C.; Passamani, E.C.; Ardison, J.D.; Oliveira, L.C.A.; Fabris, J.D.; Paniago, R.M.; Monteiro, D.S.; Pereira, M. C.. **δ -Feooh: A Superparamagnetic Material For Controlled Heat Release Under AC Magnetic Field.** *Journal Of Nanoparticle Research* 15, p.1544-1551, 2013.
3. Oliveira, L.C.A.; Silva, A.C.; Machado, A.R.T.; Diniz, R.; Pereira, M.C.. **Catalytic Growth Of Carbon Nanofibers On Cr Nanoparticles On A Carbon Substrate: Adsorbents For Organic Dyes In Water.** *Journal Of Nanoparticle Research* 15, p.1631-1634, 2013.
4. Oliveira, L.C.A.; Oliveira, H.; Silva, A.C.; Mesquita, J.P. ; Pereira, Fabiano Vargas ; Lima, Diana ; Fabris, José D. ; Moura, Flávia . **A Novel Floating Photocatalyst Device Based On Cloth Canvas Impregnated With Iron Oxide.** *New Journal Of Chemistry DOI: 10.1039/C3NJ00274H*, 13.
5. Candido, C. ; Silva, A. C. ; Neto, J.L. ; Pereira, M. C. ; Oliveira, Luiz C.A. . **Synthesis and characterization of iron/niobium composites: Catalyst for dye wastewater treatments.** *Catalysis Communications* 26, p. 209-213, 2012.
6. Oliveira, Luiz C.A. ; Portilho, M. ; Silva, A. C. ; Taroco, H. A. ; Souza, P.P. . **Modified niobia as a bifunctional catalyst for simultaneous dehydration and oxidation of glycerol.** *Applied Catalysis. B, Environmental* 29, p. 29-35, 2012.
7. Silva, A.C., Pereira, M. C., Oliveira, L. C. A., Cavalcante, L. C. D., Fabris, J. D., Murad, E. **An usually thermaly stable magnetite from a niobium mine in Brazil.** *Clay Minerals* 47, 69-79, 2012.
8. Pereira, M. C., Garcia, E. M., Silva, A. C., Lorençon, E., Fabris, J. D., Matencio, T., Ramalho, T.C., Rocha, M. V. J. **Nanostructured δ -FeOOH: a novel photocatalyst for water splitting.** *Journal of*

Materials Chemistry 21, p.10280 - 10282, 2011.

9. Silva, A. C., Cepera, R. M., Pereira, M. C., Lima, D. Q., Fabris, J. D., Oliveira, L. C. A. **Heterogeneous catalyst based on peroxo-niobium complexes immobilized over iron oxide for organic oxidation in water.** Applied Catalysis. B, Environmental 107, p.237 - 244, 2011.

10. Nogueira, F. G. E, Lopes, J. H., Silva, A. C., Lago, R.M., Fabris, Jose D., Oliveira, Luiz C. A. **Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene.** Applied Clay Science 51, p.385 - 389, 2011.

11. Silva, A. C., Oliveira, L. C. A., Nogueira, F. G. E., Nogueira, A. E. **Processo de transferência de tecnologia da universidade para a indústria: Estudo de caso envolvendo a conversão de glicerol.** Química Nova 34, p.1852 - 1855, 2011.

12. Machado, A. R. T., Silva, Adilson C. **Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) e espectroscopia no UV/Vís para quantificação de corantes: agilidade e eficiência para estações de tratamentos de efluentes têxteis.** Revista Eletrônica Produção & Engenharia. , v.4, p.419 - 424, 2011.

13. Cantão, F.O., Melo, W. C., Oliveira, L. C. A., Passos, A. R., Silva, A. C. **Utilization of Sn/Nb₂O₅ composite for the removal of methylene blue.** Química Nova 33, p.528 - 531, 2010.

14. Oliveira, D.Q.L.; Oliveira, L.C.A.; Murad, E.; Fabris, J.D.; Silva, A.C.; Menezes, L.M. **Niobian iron oxides as heterogeneous Fenton catalysts for environmental remediation.** Hyperfine Interactions 195, p. 27-34, 2010.

10.2 Patentes

- 1- Pereira, M.C.; Pifano, A.R.; Aguilari, M.L.; Oliveira, L.C.A.; Silva, A.C.; Oliveira, H.S.; **Processo químico de obtenção de grafeno a partir de grafite: Uso de sistema Fenton como oxidante**. 2013.
- 2- Silva A. C.; Oliveira, Luiz C.A.; Souza, P.P.; Costa, N.T. **Catalisadores anfífilos baseados em compostos de nióbio modificados, preparação e uso em reações de oxidação**. 2012.
- 3- Pereira, M.C.; Silva, A.C.; Fabris, Jose D.; Chagas, P., **Materiais magnéticos nanoestruturados à base de δ -FeOOH para uso em biomedicina - INPI 014110002076.**, 2011

10.3 Premios e distinções

1. **Professor homenageados** dos formandos do curso de Química Tecnológica de abril/2013 do CEFET, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (2013).
2. **Isiame2012 Poster Award** - 8th International Symposium on the Industrial Applications of the Mössbauer Effect, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, China., Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences (2013).
3. **10 melhores artigos da VIII edição do EMEPRO**, Encontro Mineiro de Engenharia de Produção (2012).
4. **Menção Honrosa** - melhor poster do I Workshop de Pesquisa e Iniciação Científica, Universidade Federal do Vale do Jequitinhonha e Mucuri.

10.4 Trabalhos apresentados em Eventos

1. ROCHA, T. S., Garcia, E.M., **SILVA, A. C.**, Ardison, J.D., Murad, E., Fabris, J.D., Pereira, M. C. δ -FeOOH: An Efficient photocatalyst for the molecular splitting of water using sunlight as radiation source In: 8 th International Symposium On The Industrial Applications Of The Mössbauer Effect, 2012, Dalian.
8 th International Symposium On The Industrial Applications Of The Mössbauer Effect. , 2012.
2. **SILVA, A. C.**, Pereira, M. C., OLIVEIRA, L. C. A., Garcia, E.M., Oliveira, H.S. Efeito do Ni(OH)₂ na atividade fotocatalítica do δ -FeOOH para produção de hidrogênio a partir da clivagem da água In: XXIII Congresso Iberoamericano de Catálisis, 2012, Santa Fé. **XXIII Congresso Iberoamericano de Catálisis.** , 2012.
3. **Silva, Adilson C.**, Pereira, M. C., Guerreiro, M.C., OLIVEIRA, L. C. A. New photocatalyst based on δ -FeOOH: Hydrogen production by water photolysis In: International Symposium on 'Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry' CCESC2012, 2012, Madrid. **International Symposium on "Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry" CCESC2012.** , 2012.
4. SILVA, A. C., Oliveira, D.Q., Pereira, M. C., OLIVEIRA, L. C. A., Fabris, J.D. Structural characterization of novel catalysts based on iron oxides using the Rietveld method, 2011. Campinas. **Reunião dos usuários do LNLS** (apresentação oral). 2011.
5. SILVA, A. C., Chagas, P., Pereira, M. C., Oliveira, L. C. A., Fabris, J.D. Hematite and goethite with high specific surface area obtained via microemulsion for use as oxidation catalysts. Campos do Jordão. **16º Congresso Brasileiro de Catálise.**, 2011.
6. Calgaroto, S., Calgaroto, C., Penha, F.G., Silva, A. C., Oliveira, L. C. A., Pergher, S. Zeolite ZSM-5 modified with niobium: use a catalyst for degradation of methylene blue, Campos do Jordão. **16º Congresso Brasileiro de Catálise.** , 2011.
7. Nascimento, E. S., OLIVEIRA, L. C. A., **SILVA, A. C.**, Pereira, M. C. Reciclagem dos cátodos exauridos das baterias de íons-Li de telefones celulares: Novos materiais para oxidação catalítica de glicerol In: I Workshop de pesquisa e iniciação científica, 2011, Teofoli Otoni. **I Workshop de pesquisa**

e iniciação científica. , 2011

8. SILVA, A. C., NOGUEIRA, F. G. E, Prado, N.T., OLIVEIRA, L. C. A. Obtenção de novos produtos a partir da oxidação do glicerol: Utilização de nióbia sintética empregando H₂O₂ ou O₂ atmosférico como oxidantes. Vina Del Mar. **XXII CICAT – Congresso Ibero-americano de Catálise**, 2010.
9. Rocha, M.V.J., Silva, A. C., Pereira, M. C., Ramalho, T.C. Theoretical and experimental studies of the band structure of δ -FeOOH. Gramado. **X encontro da SBPMat.** , 2011.
10. La Porta, F., Ramalho, T.C., Oliveira, L. C. A., Silva, A. C. A new catalysts based on iron oxide doped with niobium. Ouro Preto. **IX Brazilian MRS meeting.** , 2010.
11. SILVA, A. C., Cepera, R.M., Pereira, M. C., OLIVEIRA, L. C. A., Fabris, J.D. Thermal treatment of an Fe-rich waste from niobium mining to produce actives photocatalysts for degradation of organic compounds Lima. **Latin american conference on the applications of the mössbauer effect**, 2010.
12. Cepera, R.M., SILVA, A. C., Oliveira, D.Q., Pereira, M. C., Ramalho, T.C., OLIVEIRA, L. C. A. Hematitas dopadas com nióbio: Aumento da atividade catalítica pelo tratamento com peróxido de hidrogênio, Lavras. **IX Encontro Regional de Catálise.** , 2010.
13. Cepera, R.M., SILVA, A. C., OLIVEIRA, L. C. A., Oliveira, D.Q. Nb-doped hematite: increased catalytic activity by treatment with peroxide. Angra dos Reis. **XV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry**, 2010.
14. Lima, V.M., Torres, P. S. F., Silva, A. C., Lopes, J. H., Anastacio, A.S., Oliveira, L. C. A., Neto, J.L. Síntese, Caracterização e Testes de Oxidação de Azul de Metileno Utilizando Nióbia Modificada com Ferro. lavras. **IX Encontro Regional de Catálise**, 2010.