

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Márcio César Pereira

**PREPARAÇÃO DE NOVOS CATALISADORES DO TIPO FENTON
HETEROGÊNEOS À BASE DE ÓXIDOS DE FERRO FORMADOS
EM LITOLOGIA DE ITABIRITO**

Belo Horizonte

2009

UFMG – ICEx/DQ. 767^a

T. 319^a

Márcio César Pereira

**PREPARAÇÃO DE NOVOS CATALISADORES DO TIPO FENTON
HETEROGÊNEOS À BASE DE ÓXIDOS DE FERRO FORMADOS
EM LITOLOGIA DE ITABIRITO**

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

Belo Horizonte

2009

À minha família

Agradecimentos

Primeiramente, à meus pais, que não mediram esforços para que eu pudesse concluir este trabalho.

À minha irmã, Magda, e meu irmão, Marcos por sempre me darem o apoio necessário. Não poderia deixar de citar aqui minha avó e minha tia, pelo carinho.

Ao professor José Domingos Fabris, pelos ensinamentos e, sobretudo, pela amizade.

Ao professor Rochel Montero Lago, pelas discussões, sugestões e colaborações.

Ao professor Joseph William Stucki pela amizade, disponibilidade e tantos ensinamentos.

Aos professores Antonio Taranto Goulart e Valdir Peres que tiveram grande parcela na minha formação acadêmica e a quem sou muito grato.

Aos colegas de laboratório Paulo Couceiro, Alexandre Anastácio, Flávia (Diquetinha), Ana Rosa, Diana, Luis Carlos, Fabiana, Cláudia Tavares, Cláudia Maria, Luz Marina, Fernanda Verediano, Karina Lara, Loriende, Renata, Cássius Klay, João Herbert, Fernando e Vítor (Boi), pelos bons momentos e companheirismo.

Aos colegas Sumin Kim, Zach, Mike e Lubos Jankovich pelo companheirismo.

Aos colegas de república, Gilmar, Jessé, Renato e Fernando.

Ao professor Luiz Carlos Alves de Oliveira, do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras, pelas colaborações e pelas medidas de carbono orgânico total e ESI-MS, que contribuíram bastante para a tese.

Aos companheiros da oficina eletrônica e mecânica, Jacaré, Rúbio, Rogério e Anderson que tanto nos auxiliaram, solucionando problemas para o bom funcionamento do laboratório.

A todos os servidores da cantina.

Aos colegas Fabiano, Marcelo Rosmaninho, Juliana Tristão, Ana Lúcia, Mateus, Érica, Érica Gravina, Luciano Menini, Eudes Lorençon, Mamarco.

À professora Clotilde Otília B. de Miranda Pinto e Juliana Oliveira do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, pelas medidas de difração de raios X.

Aos professores, técnicos, secretárias e demais funcionários do Departamento de Química da UFMG por toda ajuda prestada.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro e bolsa de doutorado sanduíche no exterior.

À CAPES e à FAPEMIG.

RESUMO

Esta tese de doutorado trata do desenvolvimento de novos materiais à base de geomaterial formado sobre itabirito, para uso em sistemas catalíticos do tipo Fenton heterogêneo. O geomaterial estudado é extremamente rico em óxidos de ferro, i. e. hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) e goethita (αFeOOH). No entanto, é praticamente inativo cataliticamente em reações com H_2O_2 . O principal objetivo deste trabalho foi o de desenvolver catalisadores ativos usando o geomaterial como precursor. Para isso, dois tratamentos foram realizados: (1) solubilização das fases de ferro do geomaterial, redução química parcial dos íons Fe^{3+} e precipitação das fases de ferro; (2) redução química de Fe^{3+} , na estrutura da hematita e goethita, por reações com carvão obtido da queima de sacarose. No tratamento (1) as amostras foram solubilizadas com HCl concentrado, o Fe^{3+} solúvel reduzido quimicamente com diferentes quantidades de Na_2SO_3 e as novas fases de ferro precipitadas com NaOH. No tratamento (2), os compósitos de solo/carvão foram obtidos a partir de impregnação de sacarose no geomaterial, seguido de tratamento térmico em diferentes temperaturas de aquecimento em atmosfera de ar. Os materiais sintetizados foram caracterizados por análises químicas de Fe^{2+} e Fe total, medidas de reflectância difusa, medidas de área superficial, espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe e difratometria de raios X. Os resultados obtidos para o tratamento (1) indicaram que os principais produtos formados foram uma solução sólida de magnetita-maghemita em todos os materiais, além de ferridrita na amostra I-3, lepidocrocita na Fe-4, feroxita na I-4 e pequenas quantidades de hematita na I-6. A atividade catalítica dos materiais na degradação do azul de metileno, usado como uma molécula modelo, foi significativamente melhor em relação à amostra não alterada. Estudos cinéticos mostraram que a ordem da reação de degradação do azul metileno foi de pseudo-ordem 1 em relação à concentração do corante, ordem 1 em relação à concentração do catalisador e aproximadamente 0,5 em relação à concentração de H_2O_2 . O mecanismo proposto de degradação do corante foi similar ao do sistema do tipo Fenton heterogêneo e ocorre via radicais livres. Fe^{2+} estrutural na estrutura da magnetita, e feroxita foram os responsáveis pela atividade catalítica daqueles sistemas. A remoção de cor da solução do corante e conversão de carbono orgânico em inorgânico foi 80 e 14%, respectivamente, após 150 minutos de reação. Os resultados obtidos para o tratamento (2) mostraram que hematita e

goethita podem reagir com CO para formar espécies químicas reduzidas como magnetita e wüstita. A atividade catalítica desses materiais mostrou-se significativamente melhor na degradação do azul de metileno, em relação à amostra não alterada. A formação de wüstita foi induzida pelo aumento no teor de carvão nos compósitos. Compósitos contendo cobalto foram fortemente ativos na degradação do corante. O cobalto teve um papel importante na estabilização de wüstita e para evitar processos de sinterização durante o processo de aquecimento. Estudos cinéticos mostraram que a ordem da reação de degradação do corante foi igual a 1 em relação à concentração do azul de metileno e catalisador e 0,5 em relação à de H₂O₂. As espécies de Fe²⁺ e Co²⁺ foram as responsáveis pela atividade catalítica dos materiais. O mecanismo de degradação do azul de metileno ocorre via radicais hidroxila, que pode ser verificado através de alguns fragmentos no espectro de massa (ESI-MS). Os materiais apresentaram forte potencial para descoloração e mineralização do azul de metileno em meio aquoso.

ABSTRACT

In this thesis, it is discussed the development of new materials based on geomaterial, formed on itabirite, to use in heterogeneous Fenton-like catalytic systems. The geomaterial studied is extremely rich in iron oxides, i. e., hematite and goethite. However, it is practically inactive towards H_2O_2 reactions. Thus, the main objective of this work was to develop active catalysts using the geomaterial as a precursor. For this propose, two treatments were carried out: (1) solubilization of iron oxides from geomaterial, chemical reduction and precipitation of new iron phases; (2) chemical reduction of Fe^{3+} in the hematite and goethite structures by heating at 200 °C in the presence of H_2SO_4 and sucrose. In the latter treatment, a type of charcoal is produced by the acid dehydroxylation of the sucrose. In treatment (1) the samples were dissolved with concentrated HCl, the soluble Fe^{3+} was chemically reduced with different amounts of Na_2SO_3 , and the new iron phases precipitated using NaOH. In treatment (2) the soil/charcoal composites were further thermally treated at different heating temperatures in air atmosphere. The synthesized materials were characterized by chemical analysis of Fe^{2+} and total Fe, diffuse reflectance spectroscopy, surface area measurements, ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction. The results obtained for treatment (1) indicated that the main product formed was a solid solution of magnetite-maghemite in all materials, in addition to ferrihydrite in sample I-3, lepidocrocite in Fe-4, feroxyhite in I-4 and small amounts of hematite in I-6. The catalytic activity of the treated materials towards methylene blue degradation, used as the model molecule in this study, was significantly better than the unaltered sample. Kinetic studies showed that methylene blue degradation was first order with respect to the dye and catalyst concentrations and approximately 0.5 order with respect to the H_2O_2 concentration. The proposed mechanism for methylene blue degradation is similar to the heterogeneous Fenton-like mechanism which occurs via free radicals. Feroxyhite and Fe^{2+} in the magnetite structure were the active sites in the I-4 sample. The color removal from the dye solution and conversion of organic carbon into inorganic carbon were 80 and 14%, respectively, after reaction for 150 min. The results obtained from sample Co-2 using treatment (2) showed that hematite and goethite could react with CO to form reduced species such as magnetite and wüstite. The catalytic activity of these materials for degrading methylene blue was significantly better than the unaltered sample. Wüstite formation

was induced by an increase in the charcoal (sucrose) content in the composites. Co-bearing composites were highly active with respect to dye degradation. Cobalt

played an important role in the stabilization of wüstite and avoided the sintering process during the heating of the composites. Kinetic studies using samples from treatment (2) revealed, as with treatment (1), that the reaction with respect to methylene blue and catalyst concentrations was first order and 0.5 with respect to H_2O_2 concentration. Fe^{2+} and Co^{2+} species were the active sites in those systems. The mechanism for methylene blue degradation proceeds via a hydroxyl radical, which was identified by fragments observed in the mass spectra (ESI-MS). The materials exhibited a strong potential toward the discoloration and mineralization of methylene blue in aqueous medium.

Lista de Figuras

- Figura 1.** Diferentes Processos Avançados de Oxidação (PAOs).----- 20
- Figura 2.** Localização da coleta da amostra de itabirito, mostrando a região do Quadrilátero Ferrífero (à esquerda) e a região do Quadrilátero Ferrífero ampliada (à direita). As figuras foram obtidas com o auxílio da ferramenta google earth disponível em <http://earth.google.com/>. ----- 35
- Figura 3.** Teores dos elementos químicos (% massa), expressos na forma de seus óxidos, encontrados na amostra de itabirito. PPC = perdas por calcinação a 1000 °C durante um período de 1h. Outros = óxidos de Ti^{4+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . ----- 35
- Figura 4.** Espectros Mössbauer da amostra de itabirito obtidos a 298 K e a 110 K. TM = transição de Morin. ----- 36
- Figura 5.** Espectro de reflectância difusa na região do ultravioleta visível da amostra de Itabirito (à esquerda) e derivada segunda da função de reemissão Kubelka-Munk $(1-R)^2/2R$ mostrando as duas posições bem definidas de goethita e hematita (à direita). ----- 38
- Figura 6.** Espectro de reflectância difusa na região do ultravioleta da amostra de Itabirito (à esquerda) e derivada segunda da função de reemissão Kubelka-Munk (à direita). ----- 40
- Figura 7.** Refinamento Rietveld do difratograma da amostra de Itabirito. Ct = caulinita, Hm = hematita e Qz = quartzo, Gt = goethita e Gb = gibbsita. $\chi^2 = 1,15$, $R_{wp} = 8,90$, $R_{exp} = 8,29$ e $S = 1,07$.----- 41
- Figura 8.** Reflexão (1 0 4) da hematita mostrando o ajuste com duas populações de hematita pelo método de Rietveld. As contribuições do $K\alpha_2$ foram removidas do ajuste para facilitar a visualização.----- 42
- Figura 9.** Isoterma de adsorção de N_2 da amostra de Itabirito (à esquerda) e distribuição do tamanho de poros (à direita).----- 45
- Figura 10.** a) Percentual de descoloração de azul de metileno após 120 min de reação a 23 °C. Massa de itabirito = 30 mg, $[H_2O_2] = 100$ mM, $[Azul\ de\ metileno]_{inicial} = 0,05$ mM, $pH_{inicial} = 6$.----- 46
- Figura 11.** Estrutura da forma catiônica do azul de metileno. ----- 47
- Figura 12.** Espectro de absorção de azul de metileno $0,01\ g\ L^{-1}$ na região do ultravioleta visível.----- 48
- Figura 13.** a) $\ln[AM]_t/[AM]_0$ em função do tempo referente à degradação de azul de metileno na presença da amostra de Itabirito não alterada e alterada quimicamente. $[H_2O_2]_0 = 0,55$ M, $[AM]_0 = 0,05$ mM, massa de amostra usada = 30 mg, $T = 23$ °C, $pH_{inicial} = 6$. b) Constante de velocidade de degradação do azul de metileno em função da amostra utilizada. ----- 49
- Figura 14.** Percentual de remoção de cor da solução de azul de metileno pelos materiais analisados. Tempo de reação = 40 minutos. $[H_2O_2]_0 = 0,55$ M, $[AM]_0 = 0,05$ mM, massa de amostra usada = 30 mg, $T = 23$ °C, $pH_{inicial} = 6$.----- 50
- Figura 15.** a) Teores de Fe total, Fe^{3+} e Fe^{2+} obtidos para a amostra de Itabirito não alterada e após tratamento químico. b) razão Fe^{2+}/Fe^{3+} presente dos materiais. ----- 51
- Figura 16.** Teor de Fe^{2+} (%massa) em função da quantidade de matéria de Na_2SO_3 utilizada. ----- 51
- Figura 17.** Difratograma de raios X obtidos para a amostra de Itabirito não alterada e após diferentes tratamentos químicos. Ct = caulinita, Qz = quartzo, Gt = goethita, Mh = maghemita, Mt = magnetita, Ft = feroxita e Lp = lepidocrocita. - 53

Figura 18. Espectros Mössbauer da amostra de Itabirito não alterada e após tratamento químico obtidos a 298 K. -----	54
Figura 19. Espectros Mössbauer da amostra de Itabirito não alterada e após tratamento químico obtidos a 298 K. -----	55
Figura 20. Distribuição de campo magnético hiperfino dos espectros das amostras após tratamento químico obtidos a) a 298 K e b) a 110 K. -----	56
Figura 21. Espectros ópticos da amostra de itabirito não alterada e após tratamento químico (à esquerda) e derivada segunda da função de reemissão Kubelka-Munk (à direita). -----	60
Figura 22. Áreas superficiais obtidas através do método de adsorção de azul de metileno. -----	62
Figura 23. Constante de velocidade de degradação do azul de metileno em função do teor de Fe^{2+} . -----	64
Figura 24. a) Concentração de azul de metileno em função do tempo de reação; b) $\ln[AM]_t/[AM]_0$ em função do tempo de reação. $T = 26\text{ }^\circ\text{C}$, $[H_2O_2] = 0,55\text{ M}$, massa de catalisador = 20 mg, $pH_{inicial} = 6$. -----	65
Figura 25. Dependência da constante de velocidade de degradação do azul de metileno, (k_{obs}), em relação à quantidade de catalisador utilizada. $T = 26\text{ }^\circ\text{C}$, $[H_2O_2] = 0,55\text{ M}$, $[Azul\ de\ metileno]_{inicial} = 0,1\text{ mM}$, $pH_{inicial} = 6$. -----	66
Figura 26. Dependência da constante de velocidade de degradação do azul de metileno, (k_{obs}), em relação à concentração de H_2O_2 utilizada. $T = 26\text{ }^\circ\text{C}$, $[Azul\ de\ metileno]_{inicial} = 0,1\text{ mM}$, quantidade de catalisador = 20 mg, $pH = 6$. -----	66
Figura 27. Esquema de degradação de fenol via radicais livres. -----	67
Figura 28. Decomposição de H_2O_2 na presença de água, 0,5, 0,2 e 0,1 mol/L de fenol e catalisador (amostra I-4). -----	68
Figura 29. Espectro de reflectância difusa, na região do ultravioleta visível, das amostras de azul de metileno, I-4, azul de metileno adsorvido na amostra I-4, e amostra após a degradação do azul de metileno. -----	69
Figura 30. Remoção de cor (UV-visível) e mineralização do azul de metileno (carbono total) após 150 minutos de reação. $[Azul\ de\ metileno]_{inicial} = 0,03\text{ mM}$, $[H_2O_2] = 100\text{ mM}$. -----	71
Figura 31. a) Cinética de degradação de azul de metileno na presença dos compósitos de ferro/carvão aquecidos a 400, 600, 700 e 800 $^\circ\text{C}$ em ar durante 30 minutos. $[AM]_{inicial} = 0,1\text{ mM}$, $[H_2O_2] = 0,55\text{ M}$, $pH_{inicial} = 6$, massa de catalisador = 30 mg. b) constantes de velocidade obtidas a partir da inclinação das retas mostradas na figura a. -----	74
Figura 32. a) Teor de ferro total, Fe^{2+} e Fe^{3+} encontrado nos compósitos usando o método de 1,10-fenantrolina. b) Razão Fe^{2+}/Fe^{3+} nos compósitos. -----	75
Figura 33. Área superficial dos compósitos obtida pelo método do azul de metileno. -----	76
Figura 34. Difrátogramas de raios X (método do pó) da amostra não alterada e dos compósitos de solo/carvão aquecidos a 400, 600, 700 e 800 $^\circ\text{C}$ em atmosfera de ar durante 30 minutos. -----	77
Figura 35. Espectros Mössbauer, obtidos a 298 K, da amostra de itabirito não alterada e dos compósitos de solo/carvão aquecidos a 400, 600, 700 e 800 $^\circ\text{C}$ durante 30 minutos em atmosfera de ar. -----	80
Figura 36. Teor, em massa, de magnetita e hematita nos compósitos. -----	82
Figura 37. Constante de velocidade de degradação do azul de metileno em função do teor de Fe^{2+} . -----	83
Figura 38. a) Cinética de degradação de azul de metileno na presença dos compósitos de ferro/carvão com diferentes teores de ferro, aquecidos a 800 $^\circ\text{C}$	

em ar durante 30 minutos. $[AM]_{\text{inicial}} = 0,1 \text{ mM}$, $[H_2O_2] = 0,55 \text{ M}$, $pH_{\text{inicial}} = 6$, massa de catalisador = 30 mg. b) constantes de velocidade obtidas a partir da inclinação das retas mostradas na figura a. -----	84
Figura 39. a) Teor de ferro total, Fe^{2+} e Fe^{3+} encontrado nos compósitos. b) Razão Fe^{2+}/Fe^{3+} nos compósitos. -----	85
Figura 40. Área superficial dos compósitos obtida pelo método do azul de metileno. -----	86
Figura 41. Difractogramas de raios X da amostra não alterada, do carvão puro aquecido a 800 °C e dos compósitos contendo diferentes teores de ferro. ----	87
Figura 42. Espectros Mössbauer, obtidos a 298 K, da amostra de Itabirito não alterada e dos compósitos com diferentes teores de ferro/carvão aquecidos a 800 °C durante 30 minutos em atmosfera de ar. -----	88
Figura 43. Proporção em massa das fases de ferro obtidas através das áreas Mössbauer e da análise de Fe total. As frações livres de recuo de cada óxido não foram levadas em consideração no cálculo, portanto essas proporções são aproximadas. -----	90
Figura 44. Constante de velocidade de degradação do azul de metileno em função da área superficial dos compósitos. -----	91
Figura 45. a) Cinética de degradação de azul de metileno na presença dos compósitos ferro/carvão aquecidos a 800 °C em atmosfera de ar durante 30, 60, 90 e 120 minutos. $[AM]_{\text{inicial}} = 0,1 \text{ mM}$, $[H_2O_2] = 0,55 \text{ M}$, $pH_{\text{inicial}} = 6$, massa de catalisador = 30 mg. b) constantes de velocidade obtidas a partir da inclinação das retas mostradas na figura (a). -----	91
Figura 46. a) Teor de ferro total, Fe^{2+} e Fe^{3+} encontrado nos compósitos. B) Razão Fe^{2+}/Fe^{3+} nos compósitos. -----	92
Figura 47. Área superficial dos compósitos obtida pelo método do azul de metileno. -----	92
Figura 48. Difractograma de raios X (método do pó) da amostra não alterada e dos compósitos aquecidos durante 30, 60, 90 e 120 min. -----	94
Figura 49. Variação do volume da cela unitária da hematita. -----	95
Figura 50. Espectros Mössbauer, obtidos a 298 K, da amostra de Itabirito não alterada e dos compósitos, a base de ferro/carvão, aquecidos a 800 °C em atmosfera de ar durante 30, 60, 90 e 120 minutos. -----	97
Figura 51. Teores de hematita e magnetita nos compósitos aquecidos a 800 °C durante 30, 60, 90 e 120 minutos. -----	99
Figura 52. Constante de velocidade de degradação do azul de metileno em função do teor de Fe^{2+} nos compósitos. -----	99
Figura 53. a) Cinética de degradação de azul de metileno na presença dos compósitos ferro/carvão contendo diferentes teores de cobalto. Os compósitos foram aquecidos a 800 °C em atmosfera de ar durante 30 minutos. $[AM]_{\text{inicial}} = 0,2 \text{ mM}$, $[H_2O_2] = 0,55 \text{ M}$, $pH_{\text{inicial}} = 6$, massa de catalisador = 30 mg. b) constantes de velocidade obtidas a partir da inclinação das retas mostradas na figura a. -----	100
Figura 54. a) Teor de ferro total, Fe^{2+} e Fe^{3+} encontrado nos compósitos. b) Razão Fe^{2+}/Fe^{3+} nos compósitos. -----	101
Figura 55. Difractograma de raios X (método do pó) da amostra não alterada e dos compósitos contendo diferentes teores de cobalto. -----	102
Figura 56. Espectros Mössbauer, obtidos à 298 K, da amostra de Itabirito não alterada e dos compósitos solo/carvão contendo diferentes teores de cobalto. Os compósitos foram aquecidos a 800 °C em atmosfera de ar durante 30 minutos. -----	104

Figura 57. Teor de magnetita, hematita e wüstita obtidos através das áreas relativas Mössbauer e das análises química de Fe total. -----	106
Figura 58. Área superficial dos compósitos obtida pelo método do azul de metileno. -----	107
Figura 59. a) Concentração de azul de metileno em função do tempo de reação; b) $\ln[AM]_t/[AM]_0$ em função do tempo de reação. -----	108
Figura 60. Dependência da constante de velocidade de degradação do azul de metileno, (k_{obs}), em relação à quantidade de catalisador utilizada. T = 26 °C, $[H_2O_2] = 0,1$ M, $[Azul\ de\ metileno]_{inicial} = 0,2$ mM, $pH_{inicial} = 6$.-----	108
Figura 61. Dependência da constante de velocidade de degradação do azul de metileno, (k_{obs}), em relação à concentração de H_2O_2 utilizada. T = 26 °C, $[Azul\ de\ metileno]_{inicial} = 0,2$ mM, quantidade de catalisador = 20 mg, pH = 6.-----	109
Figura 62. Decomposição de H_2O_2 na presença de água e 0,5, 0,2 e 0,1 mol/L de fenol. -----	110
Figura 63. Espectros de massas (ESI-MS) da oxidação do corante azul de metileno (AM) na presença de H_2O_2 e catalisador. Tempo de reação = 150 minutos. --	112
Figura 64. Esquema da possível rota de degradação do azul de metileno por H_2O_2 na presença do compósito itabirito/carvão contendo 2% de cobalto. -----	113
Figura 65. Remoção de cor (UV-visível) e mineralização do azul de metileno (carbono total) após 150 minutos de reação. $[Azul\ de\ metileno]_{inicial} = 0,03$ mM, $[H_2O_2] = 100$ mM.-----	114
Figura 66. Cinética de degradação do azul de metileno na presença da amostra não usada anteriormente (ativada), amostra após 48 horas em contato com H_2O_2 e azul de metileno (desativada) e amostra reativada aquecida a 600 °C durante 15 minutos (reativada).-----	115
Figura 67. Espectros Mössbauer, obtidos a 298 K, da amostra Co2% ativada, desativada e reativada. -----	116
Figura 68. Área relativa das amostras ativada, desativada e reativada obtida através do ajuste dos espectros Mössbauer. -----	117

Lista de Tabelas

Tabela 1. Potencial padrão de redução de alguns agentes oxidantes.-----	21
Tabela 2. Relação de trabalhos utilizando o sistema do tipo Fenton heterogêneo.-	23
Tabela 3. Parâmetros hiperfinos obtidos a partir do ajuste dos espectros Mössbauer mostrados na Figura 4. -----	37
Tabela 4. Parâmetros obtidos a partir da derivada segunda do espectro de reflectância difusa da amostra de Itabirito.-----	39
Tabela 5. Parâmetros de rede, proporção em massa de cada fase e dimensão média de cristalitos (DMC) obtidos através do refinamento Rietveld.-----	44
Tabela 6. Dimensão média de cristalitos calculada a partir da reflexão 3 1 1 da magnetita e maghemita através da equação de Scherrer.-----	57
Tabela 7. Parâmetros hiperfinos obtidos a partir do ajuste dos espectros Mössbauer obtidos a 298 K. -----	58
Tabela 8. Parâmetros hiperfinos obtidos a partir do ajuste dos espectros Mössbauer obtidos a 110 K. -----	59
Tabela 9. Parâmetros de rede obtidos através do refinamento Rietveld.-----	78
Tabela 10. Dimensão média de cristalitos (DMC) obtida através da equação de Scherrer.-----	79
Tabela 11. Parâmetros hiperfinos obtidos a partir do ajuste dos espectros Mössbauer mostrados na Figura 35. -----	81
Tabela 12. Razão entre as áreas relativas do octaédrico e tetraédrico da magnetita, corrigida pela fração livre de recuo de ambos os sítios.-----	82
Tabela 13. Razão entre as áreas relativas do octaédrico e tetraédrico da magnetita, corrigida pela fração livre de recuo de ambos os sítios.-----	88
Tabela 14. Parâmetros hiperfinos obtidos a partir do ajuste dos espectros Mössbauer mostrados na Figura 42. -----	89
Tabela 15. Parâmetros de rede obtidos através do refinamento Rietveld. -----	95
Tabela 16. Dimensão média de cristalitos (DMC) obtida através da equação de Scherrer.-----	96
Tabela 17. Razão entre as áreas relativas do sítio octaédrico e tetraédrico da magnetita, corrigida pela fração livre de recuo de ambos os sítios. -----	97
Tabela 18. Parâmetros hiperfinos obtidos a partir do ajuste dos espectros Mössbauer mostrados na Figura 50. -----	98
Tabela 19. Parâmetros de rede cúbicos da magnetita, obtidos através do refinamento Rietveld.-----	103
Tabela 20. Razão entre as áreas relativas do sítio octaédrico e tetraédrico da magnetita, corrigida pela fração livre de recuo de ambos os sítios. -----	103
Tabela 21. Parâmetros hiperfinos obtidos a partir do ajuste dos espectros Mössbauer mostrados na Figura 56. -----	105
Tabela 22. Parâmetros hiperfinos obtidos a partir do ajuste dos espectros Mössbauer mostrados na Figura 42. -----	117

Sumário

1	APRESENTAÇÃO	18
2	INTRODUÇÃO	19
2.1	PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO (PAOs)	19
2.1.1	Sistema Fenton Homogêneo	21
2.1.2	Sistema do tipo Fenton Heterogêneo	22
3	OBJETIVOS	25
3.1	Objetivo Geral	25
3.1.1	Objetivos Específicos	25
4	MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1	Caracterização da amostra não alterada	27
4.1.1	Análises Químicas	27
4.1.2	Espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe	28
4.1.3	Reflectância difusa	28
4.1.4	Difratometria de Raios X	28
4.1.5	Área superficial BET	29
4.2	Testes catalíticos	29
4.3	Modificação química da amostra de itabirito	29
4.3.1	Síntese dos catalisadores: dissolução, redução e precipitação das fases de Fe	29
4.3.2	Síntese dos compósitos: solo/carvão	31
4.3.3	Caracterização dos materiais sintetizados	31
4.3.4	Testes catalíticos	33
4.3.5	ESI-MS (electrospray ionization-mass spectrometry)	34
4.3.6	Carbono Orgânico Total	34
4.3.7	Desativação/regeneração dos catalisadores	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1	Caracterização da amostra de itabirito	35
5.1.1	Análises Químicas	35
5.1.2	Espectroscopia Mössbauer	36
5.1.3	Reflectância difusa na região do UV-VIS	37
5.1.4	Reflectância difusa na região do ultravioleta	39
5.1.5	Difratometria de raios X	40
5.1.6	Área superficial	45
5.2	Eficiência catalítica da amostra de itabirito	45
5.3	Tratamento 1: Solubilização dos óxidos de ferro do geomaterial, redução química dos íons Fe^{3+} e precipitação das novas fases de ferro	47
5.3.1	Cinética de descoloração do azul de metileno	49
5.3.2	Caracterização	50
5.3.3	Estudo cinético	64
5.3.4	Mecanismo de decomposição catalítica de H_2O_2	66
5.3.5	Decomposição de H_2O_2 na presença da amostra I-4	67
5.3.6	Reflectância difusa	69
5.3.7	Mecanismo de degradação do azul de metileno na presença da amostra I-4 e H_2O_2	70
5.3.8	Carbono total	71
5.3.9	CONSIDERAÇÕES FINAIS	72
5.4	Tratamento 2: Compósitos à base de solo/carvão	73
5.4.1	Influência da temperatura de aquecimento	73
5.4.2	Influência da razão Fe/carvão	83
5.4.3	Influência do tempo de aquecimento dos compósitos	91
5.4.4	Influência do teor de Co nos compósitos	99

5.4.5	Estudo Cinético -----	107
5.4.6	Mecanismo de degradação do azul de metileno-----	109
5.4.7	Estudo do mecanismo de degradação do azul de metileno por ESI-MS -----	112
5.4.8	Carbono Orgânico Total -----	113
5.4.9	Estudo de desativação e regeneração do catalisador -----	114
5.4.10	CONSIDERAÇÕES FINAIS-----	118
6	REFERÊNCIAS -----	120
7	APÊNDICE I - Referências de publicações de dados deste trabalho-----	126
7.1	Artigos publicados -----	126
7.2	Manuscritos aceitos para publicação-----	127
7.3	Manuscritos submetidos -----	127
6.	APÊNDICE II – Os artigos publicados-----	129

1 APRESENTAÇÃO

Este texto de tese de doutorado trata do desenvolvimento de sistemas do tipo Fenton heterogêneo, voltados para a degradação de contaminantes orgânicos em meio aquoso, usando-se o azul de metileno como substrato modelo.

Na primeira parte do texto, é apresentada breve INTRODUÇÃO (página 18), com fundamentos químicos essenciais sobre os sistemas Fenton homogêneo e heterogêneo. Em seguida, em MATERIAIS E MÉTODOS (página 27), é descrita a caracterização detalhada da amostra do geomaterial usado, com base em dados experimentais obtidos de diversas técnicas, como espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe , difratometria de raios X, reflectância difusa, análise química, área superficial BET e refinamento estrutural Rietveld, para quantificar as fases cristalinas da amostra.

Em RESULTADOS E DISCUSSÃO (página 35), os tratamentos químicos realizados na amostra do geomaterial são divididos em duas partes e são discutidos separadamente. Primeiramente, são apresentados os resultados obtidos do tratamento da amostra após solubilização, redução e precipitação das espécies ferruginosas. Na segunda parte, discute-se o tratamento dos compósitos geomaterial/carvão. As considerações finais correspondentes a cada uma dessas duas partes são abordadas, igualmente, em itens independentes.

As referências citadas no texto são listadas no item REFERÊNCIAS (página 120). As publicações, baseadas em resultados diretos deste trabalho, são destacadamente referenciadas em APÊNDICE I (página 126); os artigos ora publicados, que efetivamente constam de periódicos científicos, são apresentados em APÊNDICE II – Os artigos publicados (página 129).

2 INTRODUÇÃO

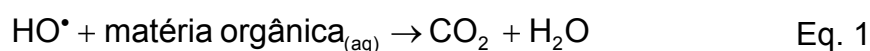
Tem-se observado crescente interesse, sobretudo a partir da última década, de pesquisa e desenvolvimento em novas tecnologias dirigidas à minimização dos efeitos prejudiciais causados pelas atividades industriais. Efluentes aquosos contaminados por compostos orgânicos são um problema ambiental para o qual várias tecnologias já se encontram disponíveis, comercialmente, envolvendo tratamento biológico, processos de adsorção, coagulação e alguns tratamentos físico-químicos específicos. No entanto, esses processos não são capazes de tratar de forma eficiente a ampla variedade de efluentes, baseada na composição química do contaminante dominante, como por exemplo:

- i. orgânicos refratários, que são compostos de alta estabilidade e de difícil oxidação, por exemplo, organoclorados.
- ii. compostos não-biodegradáveis; por exemplo, corantes têxteis ou alguns detergentes.
- iii. compostos xenobióticos, por exemplo, fenóis e pesticidas que são tóxicos para microorganismos.
- iv. contaminantes orgânicos em baixas concentrações (na escala de mg L^{-1}) e que os tratamentos convencionais não são capazes de remover.

Os denominados processos avançados de oxidação (PAOs) têm sido extensivamente investigados e se mostram particularmente promissoras, em termos de eficiência, para o tratamento de efluentes aquosos (Zelmanov e Semiat, 2008; Yatmaz e Bektas, 2008; Garcia-Ripoll et al., 2008; Oliveira et al., 2008; Monteagudo et al., 2008; Costa et al., 2008; de Souza et al., 2008; Oturan et al., 2008; Watts et al., 2008; Matta et al., 2008; Farre et al., 2008).

2.1 PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO (PAOs)

Os PAOs se baseiam na geração de radicais hidroxila ($^{\bullet}\text{OH}$), que são espécies altamente oxidantes e não seletivas, capazes de degradar ampla gama de compostos orgânicos poluentes em meio aquoso (Eq. 1).



Os PAOs têm-se tornado importantes, sobretudo devido à sua aplicabilidade em casos mais específicos, como contaminantes xenobióticos

(exemplo, pesticidas e fenóis) e compostos refratários e não-biodegradáveis (exemplo, corantes têxteis e organoclorados), que são substratos de difícil degradação. Uma característica única e muito importante dos PAOs é a eficiência na degradação de contaminantes, mesmo em concentrações muito baixas.

Os radicais hidroxila, principais responsáveis pela oxidação dos compostos orgânicos, podem ser gerados por vários processos químicos. Destacam-se as reações Fenton, a ozonólise, a fotólise do peróxido de hidrogênio, a fotocatalise, as reações foto-Fenton, entre outras (Figura 1).

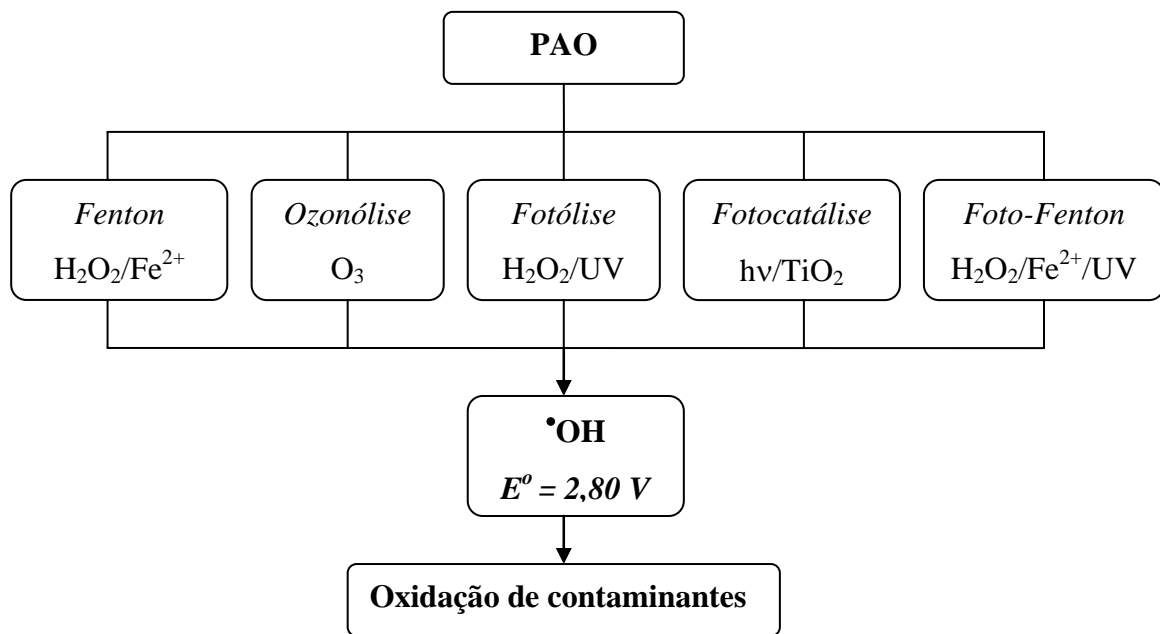


Figura 1. Diferentes Processos Avançados de Oxidação (PAOs).

Esses sistemas químicos são comumente usados na “mineralização”, ou conversão de substratos orgânicos em dióxido de carbono e água (Martinez et al., 2003).

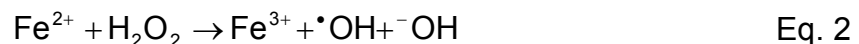
Os potenciais padrão de redução de alguns sistemas oxidantes são mostrados na (Tabela 1). O alto potencial padrão de redução dos radicais hidroxila ($E^{\circ} = 2,80 \text{ V}$), menor apenas que o do flúor, torna os sistemas que geram esses radicais muito eficientes na oxidação de contaminantes orgânicos em meio aquoso.

Tabela 1. Potencial padrão de redução de alguns agentes oxidantes.

OXIDANTE	E°/V
Flúor (F ₂)	3,03
RADICAL HIDROXILA (*OH)	2,80
Oxigênio atômico (O)	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,78
Radical peridroxila (HOO*)	1,70
Permanganato (MnO ₄ ⁻)	1,68
Cloro (Cl ₂)	1,36
Oxigênio molecular (O ₂)	1,23

2.1.1 Sistema Fenton Homogêneo

O sistema Fenton (Fe²⁺/H₂O₂), proposto por H. J. H. Fenton (Fenton, 1894) é um dos sistemas mais promissores para oxidação de compostos orgânicos em água. Tem sido extensivamente estudado nos últimos anos, em processos de degradação de diferentes contaminantes (Masomboon et al., 2008; Chan e Chu, 2003; Bautista et al., 2007; Gao, et al, 2004). O alto potencial de oxidação do sistema Fenton é atribuído à presença de radicais *OH gerados *in situ* (Eq. 2) (Masomboon et al., 2008; Chan e Chu, 2003).



O peróxido de hidrogênio é oxidante forte (E° = 1,78) e pode ser usado no tratamento de vários poluentes, orgânicos e inorgânicos. Ainda assim, o uso isolado de H₂O₂ não leva à oxidação de contaminantes de forma eficiente, necessitando de um ativador para o processo (Neyens e Baeyens, 2003). No caso do processo Fenton os ativadores das moléculas de H₂O₂ são íons Fe²⁺, que funcionam como redutor, para produzir radicais *OH (E° = 2,80) e ânions ⁻OH (Eq. 2).

O uso do sistema homogêneo Fe²⁺/H₂O₂ como oxidante, em reação de degradação química de contaminantes orgânicos, é atrativo devido à sua alta eficiência na geração de radicais hidroxila. Entretanto, o sistema apresenta algumas desvantagens, para aplicação em grande escala, tais como:

- (i) Necessita de grandes quantidades de ácido, uma vez que é preciso ajustar o pH para próximo de 3, que é o pH ótimo de operação desse sistema.

- (ii) Necessita de grandes quantidades de base, para a etapa de neutralização.
- (iii) Essa neutralização leva à formação de grandes quantidades de resíduos (lodo) que deverá ser descartado, gerando um problema técnico e também ambiental.
- (iv) Por não se tratar de um sistema catalítico, grandes quantidades de Fe^{2+} são necessárias.

Em razão dessas características do sistema Fenton homogêneo, existe grande interesse de estudo de novos sistemas heterogêneos ativos, que operem em pH próximo da neutralidade, que possam ser regenerados e que não gerem resíduos.

2.1.2 Sistema do tipo Fenton Heterogêneo

Os sistemas que levam a geração de radicais hidroxila através da ativação de H_2O_2 por ferro, presente em uma matriz sólida, são conhecidos como sistemas do tipo Fenton heterogêneo.

Vários estudos recentes foram dedicados a compostos sólidos de ferro para substituir cátions de ferro solúveis, para utilização em novos sistemas do tipo Fenton heterogêneo (Guimarães et al., 2008; Matta et al, 2007; Moura et al., 2006).

O desenvolvimento de sistemas do tipo Fenton heterogêneo apresenta vantagens em relação aos sistemas Fenton homogêneos. Algumas, são:

- (i) São sistemas que facilitam todas as operações no tratamento dos efluentes como: carga/descarga, limpeza e reciclo dos tanques/reatores.
- (ii) Operam em pH neutro, não necessitando das etapas de acidificação para pH = 3 e posterior neutralização, evitando, assim, a geração de lodo.
- (iii) O sistema pode ser reciclado/regenerado.
- (iv) Como sistema catalítico, são requeridas apenas pequenas quantidades dos promotores à base de ferro.

Uma extensiva busca na literatura mostrou alguns trabalhos de pesquisa com diferentes sistemas heterogêneos para o tratamento de contaminantes orgânicos em meio aquoso. A Tabela 2 apresenta alguns trabalhos importantes encontrados nos últimos anos.

Tabela 2. Relação de trabalhos utilizando o sistema do tipo Fenton heterogêneo.

Substrato	Sistema utilizado	Referência
Quinolina	H ₂ O ₂ /αFeOOH reduzida com H ₂	Guimarães et al., 2008
Benzeno, tolueno, etilbenzeno	H ₂ O ₂ /αFeOOH	Yeh et al., 2008
2,4,6-trinitrotolueno	H ₂ O ₂ /αFeOOH, Fe ₅ (OH) ₈ .4H ₂ O, γFeOOH, αFe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , FeS ₂	Matta et al, 2007
Fenol	H ₂ O ₂ /αFe ₂ O ₃ -zeólita	Martinez et al., 2007
p-clorofenol	H ₂ O ₂ / Fe ₃ O ₄	Lei et al., 2007
Fenol	H ₂ O ₂ /Fe ⁰ -Fe ₃ O ₄	Moura et al., 2006
Fenol	H ₂ O ₂ /αFe ₂ O ₃ _carvão ativado	Zazo et al., 2006
Fenol	H ₂ O ₂ /αFeOOH, αFe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	Lee et al, 2006
Efluente têxtil	H ₂ O ₂ /αFe ₂ O ₃ _carvão ativado	Dantas et al., 2006
Fenol	H ₂ O ₂ /αFe ₂ O ₃ -resina	Liou et al., 2005
Fenantreno	H ₂ O ₂ /αFeOOH	Kanel et al., 2003
Alquilbenzeno	H ₂ O ₂ /αFeOOH, αFe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	Cuzzola et al., 2002

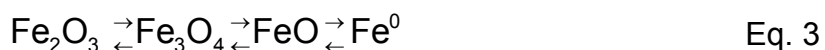
αFeOOH = Goethita Fe₃O₄ = magnetita αFe₂O₃ = hematita, FeS₂ = pirita, γFeOOH = lepidocrocita, Fe₅(OH)₈.4H₂O = ferridrita.

Em nosso grupo de pesquisa, o desenvolvimento de vários sistemas à base de óxido de ferro, tais como, Fe₃O₄, αFe₂O₃, Fe_{3-x}M_xO₄, em que M = metais de transição, Fe₃O₄/Fe⁰, Fe⁰/Fe₃O₄/Carvão ativado, vêm sendo estudados como catalisadores heterogêneos para a oxidação de contaminantes em meio aquoso.

A utilização de óxidos e oxidróxidos de ferro é interessante por vários motivos:

- (i) podem ser obtidos por diversas rotas sintéticas: sol-gel, co-precipitação, reações sólido-sólido, reações sólido-gás, entre outros;
- (ii) podem acomodar diversos outros cátions na estrutura além do Fe, tais como Al³⁺, Mn³⁺, Cr³⁺, V³⁺, Ni²⁺, Co³⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Mg²⁺, Nb⁵⁺, alterando assim suas propriedades.
- (iii) alguns óxidos de ferro como magnetita (fórmula ideal, Fe₃O₄), maghemita (γ-Fe₂O₃) e δFeOOH possuem propriedades ferrimagnéticas à temperatura do ambiente, o que facilita sua separação de outros materiais por simples atração magnética através de um ímã.

- (iv) A obtenção de micro ou nanopartículas pode ser controlada durante a síntese, possibilitando o estudo de diferentes propriedades, em função do tamanho das partículas.
- (v) podem ser facilmente combinados com outros materiais, como carvão, sílica, alumina, zeólitas, polímeros, argilas, etc., para gerar novas propriedades.
- (vi) podem ser interconvertidos entre si por simples reação de redução ou oxidação (Eq. 3).



Dentro deste contexto, a utilização de óxidos de ferro, de baixo custo, de elevada disponibilidade, de origem natural, do geo-ambiente ou de rejeitos industriais, como catalisadores em processos de degradação de poluentes orgânicos, é, pois, de grande interesse. O Brasil possui aproximadamente 8% das reservas de ferro mundiais (InfoEscola, 2008), o que motiva ainda mais a utilização racional desses recursos naturais.

Nesse trabalho, descreve-se a utilização de uma amostra de solo como catalisador em processos do tipo Fenton heterogêneo, usando o azul de metileno como molécula modelosubstrato a ser degradado. A amostra de solo utilizada foi coletada no Quadrilátero Ferrífero, Estado de Minas Gerais, Brasil, de solo extraordinariamente rico em óxidos de ferro (81 massa% de Fe_2O_3). Por ser rico em hematita (somente Fe^{3+} estrutural), o pedo-material é praticamente inativo, do ponto de vista catalítico, em reações com H_2O_2 , para formar os radicais $\bullet\text{OH}$, que são as espécies de fato reativas, em reações de degradação de contaminantes orgânicos. Sendo assim, usam-se tratamentos químicos, para melhorar a atividade catalítica dos materiais, na degradação de contaminantes orgânicos.

3 OBJETIVOS

3.1 *Objetivo Geral*

Ativar a ação catalítica de uma amostra de solo rica em óxidos de Fe^{3+} , contendo, majoritariamente, hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) e, secundariamente, goethita (αFeOOH). O pedo-material, de área de mineração de ferro, do Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais, é, quimicamente inativo, em processos Fenton. A ativação passa a ser considerada, essencialmente, por efeito de dois tratamentos químicos:

- (i) Solubilização dos óxidos de ferro do geomaterial, redução química dos íons Fe^{3+} com Na_2SO_3 e precipitação das espécies químicas contendo ferro estrutural com NaOH ;
- (ii) redução química dos óxidos de ferro com carvão proveniente da queima da sacarose.

A avaliação da efetividade dos sistemas catalíticos heterogêneos assim produzidos, preconiza outros objetivos mais específicos do presente trabalho.

3.1.1 **Objetivos Específicos**

- (i) Estudar a ação catalítica dos seguintes materiais:
 - a) Amostra de solo não tratada.
 - b) Amostra de solo após redução química, conforme sub-itens (i) e (ii), do item 3.1 Objetivo Geral.
- (ii) Caracterizar os materiais por:
 - a) Análises químicas
 - b) Difractometria de raios X (método do pó).
 - c) Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe .
 - d) Medidas de área superficial.
 - e) Medidas de reflectância difusa, na região do visível.
- (iii) Avaliar o efeito dos tratamentos químicos, realizados na amostra de solo, na eficiência catalítica dos materiais produzidos, através de reações de descoloração de uma molécula orgânica modelo, especificamente, o azul de metileno.
- (iv) Investigar o mecanismo de reação de decomposição catalítica do substrato orgânico, através de dados cinéticos e de espectrometria de massas com ionização electrospray (ESI-MS).

- (v) Avaliar o grau de mineralização do azul de metileno, na presença dos materiais mais ativos cataliticamente.
- (vi) Estudar a capacidade de regeneração e reutilização dos materiais catalisadores sintetizados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Uma amostra foi coletada do horizonte B (50 – 60 cm de profundidade) de um perfil de solo encontrado em uma área de mineração de ferro (coordenadas geográficas 20°09'S 43°58'O), no Quadrilátero Ferrífero, Estado de Minas Gerais, Brasil. Trata-se de uma amostra de solo formada sobre itabirito, uma rocha metamórfica que contém essencialmente hematita e quartzo. Esses solos são muito pobres em termos de fertilidade, com potencial agrícola muito limitado (Moura, et al., 1999).

4.1 *Caracterização da amostra não alterada*

4.1.1 *Análises Químicas*

Aproximadamente 0,5000 g (com precisão analítica) da amostra de solo não alterada (em triplicata) foi fundido a 1000°C por 1 hora, em cadinho de platina, usando-se misturas fundentes equimolares de Na₂CO₃ e K₂CO₃ (aproximadamente 6 vezes a massa da amostra). O resíduo resultante da fusão foi dissolvido em HCl diluído, filtrado e transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 200 mL. Essa solução foi estocada em frascos de polietileno para posterior determinação dos teores dos elementos Fe, Al, Ti, Ca, Mg, Mn, Cr, Co, Cu e Zn. O resíduo resultante da filtração foi utilizado para determinação de SiO₂, feita por fluorização em cadinho de platina sobre banho de areia e posterior calcinação em mufla elétrica, a 1000°C (Jeffery e Hutchison, 1981).

O teor de ferro total foi determinado por dicromatometria, utilizando-se como titulante solução padrão de K₂Cr₂O₇ a 0,020 mol L⁻¹, após tratamento da solução problema com NH_{3(aq)}, para eliminar a interferência da platina (Neves et al., 1985).

A solução resultante da fusão com mistura de carbonatos foi analisada em um equipamento de ICP-OES para os elementos Al, Ti, Ca, Mg, Mn, Cr, Co, Cu e Zn.

O teor de material volátil foi obtido através de perdas por calcinação (PPC) a 1000°C em mufla elétrica, por uma hora.

4.1.2 Espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe

Os espectros Mössbauer foram coletados a 298 e 110 K (criostato de banho, com nitrogênio líquido), por um espectrômetro convencional de transmissão com aceleração constante e uma fonte de ~50 mCi de ^{57}Co em matriz de ródio. A massa da amostra para a medida foi estimada para conter ferro na proporção de ~10 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.

4.1.3 Reflectância difusa

Os espectros de reflectância difusa foram obtidos a partir da amostra pulverizada e diluída em MgO com razão em massa de amostra/MgO = 1/10. Os espectros foram coletados na região do ultravioleta (200 – 400 nm) e na região do visível (400 – 700 nm) usando um espectrofotômetro Varian Cary 5 acoplado com um detector de reflectância difusa. Os dados de reflectância absoluta obtidos foram convertidos para a função de reemissão denominada Kubelka-Munk. Se o espalhamento da radiação é desprezível, essa função é equivalente à absorbância.

Esse formalismo é bem adequado porque ele considera tanto o espalhamento de radiação quanto os processos de absorção (Kubelka e Munk, 1931). A função de reemissão é definida como $f(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty = k/s$, em que R_∞ é a reflectância difusa da amostra, k é o coeficiente de absorção e s o coeficiente de espalhamento.

4.1.4 Difractometria de Raios X

Os dados de difratometria de raios X foram coletados com um equipamento Rigaku Geigerflex com monocromador de grafite, usando-se radiação de cobalto, a uma taxa correspondente à varredura por incremento de 0,5° 2 θ /min entre 10 e 90° 2 θ . A escala em 2 θ foi corrigida com base nos ângulos dos reflexos principais do padrão externo de Si.

Para a análise mineral qualitativa dos difratogramas, foi utilizada a biblioteca do banco de dados PCPDFWIN[®] versão 1.30 (JCPDS, 1980).

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

A análise quantitativa do difratograma foi realizada através do método de Rietveld (Rietveld, 1969) usando o programa de computador Fullprof_Suíte disponível em <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>, acesso em Novembro de 2008.

4.1.5 Área superficial BET

A área superficial foi determinada através do método BET usando 22 ciclos de desorção/adsorção de N₂ com um equipamento Autosorb 1 Quantachrome.

4.2 Testes catalíticos

A atividade catalítica foi avaliada através de testes espectrofotométricos de descoloração do azul de metileno. Em um típico experimento, 10 mL de uma solução a 0,02 g L⁻¹ de azul de metileno foi deixada adsorver, no escuro, sobre 30 mg de catalisador durante 24 horas. Em seguida, 0,1 mL de H₂O₂ foram adicionados a solução e então, a reação de descoloração do corante foi acompanhada através de medidas espectrofotométricas a 663 nm usando um espectrofotômetro Varian Cary 5.

O teor de Fe lixiviado foi determinado na solução após o término da reação através de espectrometria de absorção atômica.

4.3 Modificação química da amostra de itabirito

A amostra de itabirito foi submetida a dois tratamentos químicos, visando aumentar sua atividade catalítica.

(1) dissolução, redução e reprecipitação das fases de ferro;

(2) redução química das fases de Fe através de reações com carvão em atmosfera de ar.

4.3.1 Síntese dos catalisadores: dissolução, redução e precipitação das fases de Fe

4.3.1.1 Solubilização dos óxidos de ferro do geomaterial

2 g da amostra de Itabirito foram solubilizadas em 20 mL de HCl (37%) a 50 °C durante 12 horas. Esse tratamento é capaz de solubilizar os óxidos de ferro presentes na amostra.

Após 12 horas de reação observa-se um sobrenadante fortemente amarelado, devido à presença de íons Fe³⁺ em solução e um resíduo sólido branco. Nenhuma separação entre o sobrenadante e o resíduo foi realizada. O material obtido (sobrenadante + resíduo) foi utilizado na etapa posterior de redução de Fe³⁺.

4.3.1.2 Redução e precipitação de Fe^{3+}

A adição de Na_2SO_3 em soluções ácidas contendo Fe_{aq}^{3+} é bem conhecida e resulta na formação instantânea de um complexo com cor vermelho-amarronzada (Carpenter, 1902). Essa cor tem sido relatada como sendo devida à transferência de carga do tipo ligante-metal ($S^{4+} \rightarrow Fe^{3+}$) em um complexo de coordenação. O complexo formado é muito instável e por isso decompõe-se em Fe^{2+} , SO_4^{2-} e $S_2O_5^{2-}$ (dependendo das concentrações iniciais dos reagentes), quando então a cor da solução muda de vermelho-amarronzada para amarela, indicando que os íons Fe^{3+} foram reduzidos a Fe^{2+} . Betterton (1993) relatou que a formação do complexo entre Fe^{3+} e SO_3^{2-} é favorecida na faixa de pH situando entre 1-3. Desse modo, antes da redução de Fe^{3+} , o pH da solução resultante do ataque ácido à amostra de Itabirito foi ajustado para próximo de 2, com o auxílio de um pHmetro, utilizando uma solução de NaOH a 1 M.

Considerando que 2 g de Itabirito produzem 0,02 moles de Fe^{3+} , foi possível calcular a quantidade de Na_2SO_3 necessária para que a razão $[Fe^{3+}]/[SO_3^{2-}]$ fosse igual a 3, 4 e 6. Desse modo, após o ajuste do pH da solução contendo os íons Fe^{3+} foram adicionadas 0,84, 0,63 e 0,42 g de Na_2SO_3 à solução contendo os cátions Fe^{3+} , sob agitação à temperatura ambiente. O volume final da solução foi 100 mL.

Após mudança da cor da solução de vermelho-amarronzada para amarela, foram adicionados imediatamente 150 mL de uma solução 1M de NaOH. A reação foi mantida agitando vigorosamente durante 30 minutos. Após o término da reação, o precipitado obtido foi centrifugado e lavado com uma solução 1M de KCl, até o pH do sobrenadante situar-se em torno de 7. Em seguida, os precipitados foram lavados mais duas vezes com água destilada e, então, secos em estufa a 50 °C durante 24 h.

Para efeito de comparação, um sal férrico ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) foi utilizado ao invés da amostra de itabirito e o mesmo procedimento descrito acima foi realizado. Apenas uma razão $[Fe^{3+}]/[SO_3^{2-}] = 4$ foi utilizada. Os materiais obtidos foram rotulados como I-3, I-4, I-6 e Fe-4. I = itabirito e os números 3, 4 e 6 correspondem à razão $[Fe^{3+}]/[SO_3^{2-}]$ utilizada. Fe = proveniente de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

4.3.2 Síntese dos compósitos: solo/carvão

4.3.2.1 Influência da temperatura de aquecimento

Para estudar a influência da temperatura de aquecimento na síntese dos compósitos, 1 g da amostra de itabirito foi impregnada com 10 mL de uma solução contendo 2,5 g de sacarose. 0,5 mL de uma solução 1:1 (v/v) de H₂SO₄ foi adicionada em seguida para acelerar a formação do carvão. A solução resultante foi então evaporada em uma chapa de aquecimento a 110 °C.

O material carbonáceo obtido foi pulverizado e aquecido em uma mufla elétrica a 400, 600, 700 e 800 °C durante 30 minutos em atmosfera de ar. Os materiais foram rotulados como *IC400*, *IC600*, *IC700* e *IC800*, respectivamente (I = itabirito e C = carvão).

4.3.2.2 Influência da quantidade de ferro e carvão

Compósitos com diferentes teores de Fe/carvão foram obtidos impregando 10 mL de uma solução contendo 2,5, 5 e 7,5 g de sacarose em 1 g de itabirito. A solução foi evaporada e então os compósitos foram aquecidos a 800 °C durante 30 minutos em atmosfera de ar em uma mufla elétrica. Os compósitos impregnados com 7,5, 5 e 2,5 g de sacarose foram rotulados como *ICFe14%*, *ICFe20%* e *ICFe29%* respectivamente.

4.3.2.3 Influência do tempo de aquecimento

Os compósitos impregnados com 2,5 g de itabirito foram aquecidos a 800 °C durante 30, 60, 90 e 120 minutos. Os produtos obtidos foram rotulados como *30 min*, *60 min*, *90 min* e *120 min*.

4.3.2.4 Influência do teor de cobalto nos compósitos

Compósitos contendo diferentes teores de cobalto foram sintetizados impregando 10 mL de uma solução contendo 2,5 g de sacarose e 0,05, 0,1 e 0,2 g de CoSO₄.7H₂O na amostra de solo. A solução foi evaporada e os compósitos aquecidos a 800 °C durante 30 minutos. Eles foram rotulados como *Co0,5%*, *Co1%* e *Co2%*.

4.3.3 Caracterização dos materiais sintetizados

4.3.3.1 Análise Química de Fe²⁺ e Fe total

Os materiais sintetizados foram submetidos a análises químicas de Fe²⁺ e Fe total de acordo com o método fotoquímico descrito por Stucki (1981).

O método consiste na determinação da concentração de Fe^{2+} através de medidas espectrofotométricas, a 510 nm, do complexo $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ (phen = 1,10-fenantrolina) formado durante digestão da amostra com a mistura de ácidos $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$. Para medir apenas Fe^{2+} na presença de Fe^{3+} , a digestão e análise da amostra foram realizadas sob luz vermelha para prevenir a redução fotoquímica da espécie $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$. O Fe total foi determinado após converter todo o Fe^{3+} , em solução, em Fe^{2+} por redução fotoquímica usando uma lâmpada ultravioleta. A curva de calibração é linear até 8 ppm de Fe com limite de detecção de até 0,011 ppm de Fe. O teor de Fe^{3+} na amostra foi determinado pela diferença entre Fe_{total} e Fe^{2+} .

4.3.3.2 Difractometria de Raios X

Os dados de difratometria de raios X foram coletados com um equipamento Rigaku Geigerflex com monocromador de grafite, usando-se radiação de cobalto a uma taxa correspondente a varredura por incremento de $4^\circ 2\theta/\text{min}$ entre 10 e $90^\circ 2\theta$.

4.3.3.3 Espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe

Os espectros Mössbauer foram coletados a 298 e 110 K (criostato de banho, com nitrogênio líquido), por um espectrômetro convencional de transmissão com aceleração constante e uma fonte de ~ 25 mCi de ^{57}Co em matriz de ródio. A massa da amostra para a medida foi estimada para conter ferro na proporção de ~ 10 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[®] 90 (Programa de computação desenvolvido por R. A. Brand, Laboratorium für Angewandte Physik, Universität Duisburg, D-47048, Duisburg-Germany).

Os espectros Mössbauer dos compósitos de solo/carvão foram coletados apenas a 298 K.

4.3.3.4 Reflectância difusa

Os espectros de reflectância difusa foram obtidos a partir da amostra pulverizada e diluída em MgO com razão amostra/MgO = 1/10. Os espectros foram coletados na região do ultravioleta (200 – 400 nm) e na região do visível (400 – 700 nm) usando um espectrofotômetro Varian Cary 5 acoplado com um detector de

reflectância difusa. Os dados de reflectância absoluta obtidos foram convertidos para a função Kubelka-Munk.

4.3.3.5 Área superficial

A área superficial dos materiais foi determinada de acordo com o método de azul de metileno descrito por Arnepalli (2008) com algumas modificações. 30 mg de amostra foi saturada com 30 mL de uma solução 0,02 g L⁻¹ de azul de metileno. A solução foi deixada em contato com os materiais em tubos de polietileno fechados durante 48 horas. Um branco contendo apenas a solução de azul de metileno foi também realizado pelo mesmo procedimento. Após 48 horas os tubos contendo a solução de azul de metileno foram submetidos à centrifugação a 15000 rpm e a concentração de azul de metileno no sobrenadante foi determinada espectrofotometricamente a 663 nm. A diferença entre a quantidade de azul inicialmente colocada e a determinada no sobrenadante fornece a quantidade de azul de metileno adsorvida nos materiais. Assim, a área superficial dos materiais pode ser determinada de acordo com a fórmula abaixo:

$$A_{\text{sup}} = [AM]_{\text{ads}} \frac{A_v}{MM_{AM}} A_{AM}$$

onde, A_{sup} é a área superficial do material usado, A_v = número de avogrado ($6,62 \times 10^{23}$ /mol), A_{AM} é a área ocupada por cada molécula de azul de metileno (13×10^{-19} m²/molécula) e MM_{AM} é a massa molecular da molécula de azul de metileno (319,87 g/mol).

4.3.4 Testes catalíticos

A atividade catalítica dos materiais foi avaliada na degradação de azul de metileno. Em um típico experimento, 10 mL de uma solução a 0,02 g L⁻¹ de azul de metileno foi deixada adsorver, no escuro, sobre 30 mg de catalisador durante 24 horas. Em seguida, 0,1 mL de H₂O₂ foram adicionados a solução e então, a reação de descoloração do corante foi acompanhada através de medidas espectrofotométricas a 663 nm.

O teor de Fe lixiviado foi determinado na solução após o término da reação através de espectrometria de absorção atômica.

4.3.5 ESI-MS (electrospray ionization-mass spectrometry)

Para estudos cinéticos e mecanismo de reação a amostra mais ativa cataliticamente foi selecionada

A formação de possíveis intermediários durante o processo de descoloração do azul de metileno foi monitorada por ESI-MS em modo positivo em um espectrômetro de massas com ionização por eletrospray Trap (Agilent-1100). As amostras foram ionizadas com tampão formato de amônio, pH 5,5, e inseridas no aparelho por infusão a um fluxo de $15 \mu\text{L min}^{-1}$, com controle de carga no quadrupolo (ICC) ajustado para 30.000 e modo positivo. A temperatura do gás de secagem (N_2) foi de $325 \text{ }^\circ\text{C}$ e fluxo de 5 L min^{-1} , com potencial de extração de íons de -3.500 V .

4.3.6 Carbono Orgânico Total

As medidas de carbono orgânico total foram realizadas usando um equipamento Shimadzu TOC5000.

4.3.7 Desativação/regeneração dos catalisadores

Estudos de desativação do catalisador foram realizados deixando as amostra Co2% em contato com 20 mL de uma solução a 30%(v/v) de H_2O_2 durante 48 h.

A amostra Co2% desativada foi regenerada através de aquecimento em mufla a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da amostra de itabirito

A amostra de itabirito escolhida para a realização desse trabalho é um material muito rico em óxidos de ferro, encontrados em uma área de mineração de ferro, no Quadrilátero Ferrífero, Estado de Minas Gerais, Brasil (Figura 2).



Figura 2. Localização da coleta da amostra de itabirito, mostrando a região do Quadrilátero Ferrífero (à esquerda) e a região do Quadrilátero Ferrífero ampliada (à direita). As figuras foram obtidas com o auxílio da ferramenta google earth disponível em <http://earth.google.com/>.

5.1.1 Análises Químicas

A análise química da amostra de itabirito revelou que os seus principais constituintes são silício, alumínio e, em maior proporção, ferro (81% Fe_2O_3) (Figura 3). Outros elementos como Ti^{4+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} somam menos que 1% do total da análise.

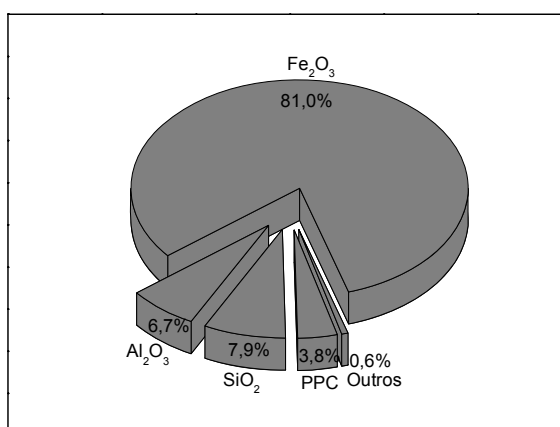


Figura 3. Teores dos elementos químicos (% massa), expressos na forma de seus óxidos, encontrados na amostra de itabirito. PPC = perdas por calcinação a 1000 °C durante um período de 1h. Outros = óxidos de Ti^{4+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} .

5.1.2 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer obtidos a 298 e 110 K (Figura 4) indicam que hematita (fórmula química ideal, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) e goethita (αFeOOH) são os óxidos de ferro presentes nesse material. A partir dos parâmetros hiperfinos obtidos a 110 K (Tabela 3) pode-se observar duas diferentes populações de hematita: uma com deslocamento quadrupolar (ε) negativo ($\varepsilon = -0,17$) e outra com deslocamento quadrupolar positivo ($\varepsilon = 0,41$). O valor de ε positivo é devido à Transição de Morin e acontece quando há uma mudança de ordem magnética de fracamente ferromagnética para antiferromagnética na estrutura da hematita (Morin, 1950).

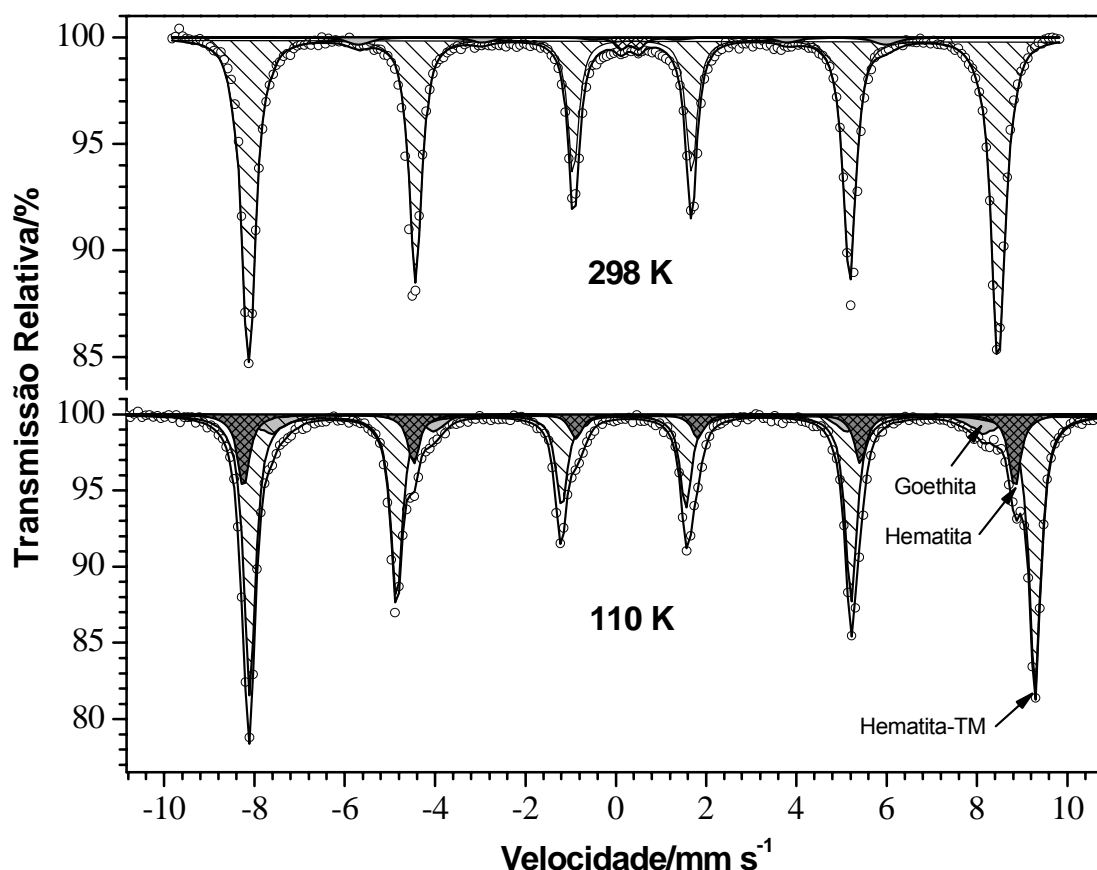


Figura 4. Espectros Mössbauer da amostra de itabirito obtidos a 298 K e a 110 K. TM = transição de Morin.

Acima da temperatura de Morin ($T_M \approx 264$ K) para hematita pura e com alta cristalinidade (Amin and Araj, 1987), os spins estão localizados em ângulos retos em relação ao eixo cristalográfico c . Uma ligeira declinação desses spins faz com que a hematita apresente um comportamento fracamente ferromagnético. Quando a temperatura é menor que a T_M os spins mudam sua direção, fazendo um ângulo cerca de 7° com o eixo c (Morrish et al., 1963). Assim, esses spins tornam-se

exatamente paralelos fazendo com que a hematita apresente comportamento antiferromagnético.

A transição de Morin é muito sensível à substituição isomórfica de ferro por outros cátions, morfologia e tamanho das partículas de hematita (De Grave et al., 1982). Como consequência disso, é possível coexistir hematitas que tenham e que não tenham sofrido a transição de Morin em uma ampla faixa de temperaturas. Assim, podemos sugerir que a hematita que sofreu a transição de Morin é uma hematita bem cristalizada, com pouca ou nenhuma substituição isomórfica de Fe^{3+} , próxima à pura, enquanto a hematita que sofreu a transição deve conter uma maior substituição isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} , ser menos cristalina e possuir tamanhos de partículas menores que a hematita que não sofreu a transição de Morin (ver DMC na Tabela 5).

Tabela 3. Parâmetros hiperfinos obtidos a partir do ajuste dos espectros Mössbauer mostrados na Figura 4.

T/K	Sítio de ^{57}Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	AR/%
298	Hematita	0,36(2)	-0,20(1)	51,5(1)	0,28(1)	90,0(8)
	Goethita	0,37(1)	-0,28(2)	36,2(4)	0,50(2)	9,0(6)
	Fe^{3+}	0,40(3)	0,39(3)		0,30(2)	1,0(2)
110	Hematita_TM	0,48(2)	0,41(3)	53,9(2)	0,30(1)	72,0(7)
	Hematita	0,48(1)	-0,17(2)	53,0(1)	0,31(2)	19,0(9)
	Goethita	0,49(1)	-0,28(2)	49,0(2)	0,28(2)	9,0(4)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo magnético hiperfino; Γ = largura de linha a meia altura; AR = área subspectral. TM = transição de Morin.

5.1.3 Reflectância difusa na região do UV-VIS

No espectro óptico de minerais contendo apenas Fe^{3+} podemos observar transições eletrônicas devido a transições de campo ligante, transições de transferência de carga do tipo ligante-metal (no nosso caso, $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) e transições que resultam de excitações simultâneas de Fe^{3+} magneticamente acoplados que ocupam sítios adjacentes na estrutura do mineral.

As transições de campo ligante de Fe^{3+} do estado fundamental ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ ao estado excitado são, em princípio, spin e paridade proibidas e por isso são fracas, aparecendo apenas como pequenas inflexões no espectro óptico. Entretanto, elas

podem se tornar permitidas devido ao acoplamento de spins eletrônicos de 2Fe^{3+} que ocupam posições adjacentes na estrutura do mineral, como acontece com os óxidos de ferro (Torrent and Barrón, 2002). Transições adicionais correspondendo a excitações simultâneas de 2Fe^{3+} adjacentes podem ocorrer. Esses processos chamados de “dupla excitação” resultam em bandas na região do visível.

Scheinost e co-autores (1998) mostraram que a região de dupla excitação de hematita ocorre entre 521 e 565 nm e é claramente separada da região de dupla excitação de outros óxidos e oxidróxidos de ferro mais amarelados que ocorrem entre 479 e 500 nm. Assim, a região de 521-565 nm pode ser usada como uma região diagnóstica para hematita.

A Figura 5 (à esquerda) mostra o espectro de reflectância difusa da amostra de Itabirito. A interpretação daquele espectro torna-se mais fácil se usarmos as derivadas da função de reemissão Kubelka-Munk, expressa aqui como $(1-R)^2/2R$, em que R corresponde à reflectância absoluta.

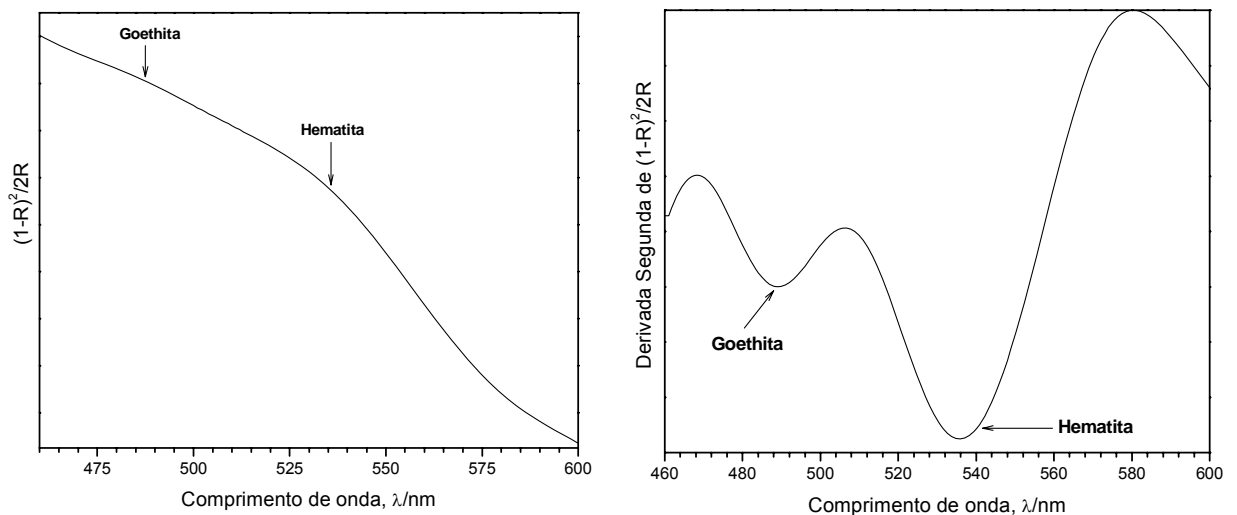


Figura 5. Espectro de reflectância difusa na região do ultravioleta visível da amostra de Itabirito (à esquerda) e derivada segunda da função de reemissão Kubelka-Munk $(1-R)^2/2R$ mostrando as duas posições bem definidas de goethita e hematita (à direita).

A curva da derivada primeira de uma banda de absorção puramente Gaussiana tem um máximo à esquerda e um mínimo à direita do máximo na banda original. A curva da derivada segunda tem um mínimo no ponto de curvatura máxima da banda de absorção original, i.e. na própria banda. A curva da derivada segunda gera mais informações que a da derivada primeira porque a banda no espectro original mesmo quando sobreposta com outras bandas não produzirá um máximo de absorção verdadeiro, sempre produzirá um mínimo na curva da derivada segunda. Por isso, nós usamos a derivada segunda para determinar a posição da

banda de absorção e a intensidade integrada de cada mínimo no espectro para quantificar os óxidos de ferro presentes na amostra de itabirito.

A derivada segunda da função de reemissão obtida a partir dos espectros de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível (Figura 5, à direita) mostrou claramente a existência de duas bandas de absorção centradas em 489 e 536 nm que foram atribuídas à goethita e hematita respectivamente. Essas bandas são devido a processos de dupla excitação do tipo $2(^6A_1) \rightarrow 2[^4T_1(^4G)]$. A partir da derivada segunda encontrou-se que 10% da amostra de itabirito correspondem a goethita e 71% a hematita. Esses valores estão em perfeito acordo com os obtidos através da espectroscopia Mössbauer (Tabela 4).

Tabela 4. Parâmetros obtidos a partir da derivada segunda do espectro de reflectância difusa da amostra de Itabirito.

λ /nm	Atribuição	AR/%	Teor/%massa	
			UV-vis	Mössbauer
489	Goethita	12	10	8
536	Hematita	88	71	73

O teor em massa de cada óxido na amostra foi calculado considerando o teor de ferro encontrado na análise química (81%). O teor de cada fase obtido através da espectroscopia Mössbauer foi calculado usando as áreas relativas de cada fase a 110 K e corrigindo as mesmas pela fração livre de recuo de cada óxido a 77 K. $f_{\text{hematita}} = 0,92$ e $f_{\text{goethita}} = 0,91$.

5.1.4 Reflectância difusa na região do ultravioleta

As transições de transferência de carga do tipo $2p(O^{2-}) \rightarrow 3d(Fe^{3+})$ ocorrem em energias maiores que as transições de campo ligante, mais precisamente na região ultravioleta. Essa região é um indicador muito sensível da presença, mesmo em quantidade traços (< 0,01 %massa), de Fe^{3+} ou Fe^{2+} (Cloutis et al., 2008).

A região entre 200 – 260 nm é a região onde as principais bandas de absorção em óxidos e oxidróxidos de ferro ocorrem. Por isso, essa região foi selecionada a fim de encontrar alguma informação complementar a região visível já discutida anteriormente.

Podemos observar na Figura 6 duas bandas de absorção centradas em 226 e 242 nm. Cloutis e co-autores (2008) analisaram uma série de hematitas e em todas elas, eles observaram uma banda de absorção a cerca de 230 nm. Para goethita eles encontraram uma intensa banda de absorção a cerca de 240 nm. Diante desses resultados e dos nossos resultados relatados até agora, as bandas

observadas em 226 e 242 nm podem ser atribuídas inequivocadamente à hematita e goethita respectivamente.

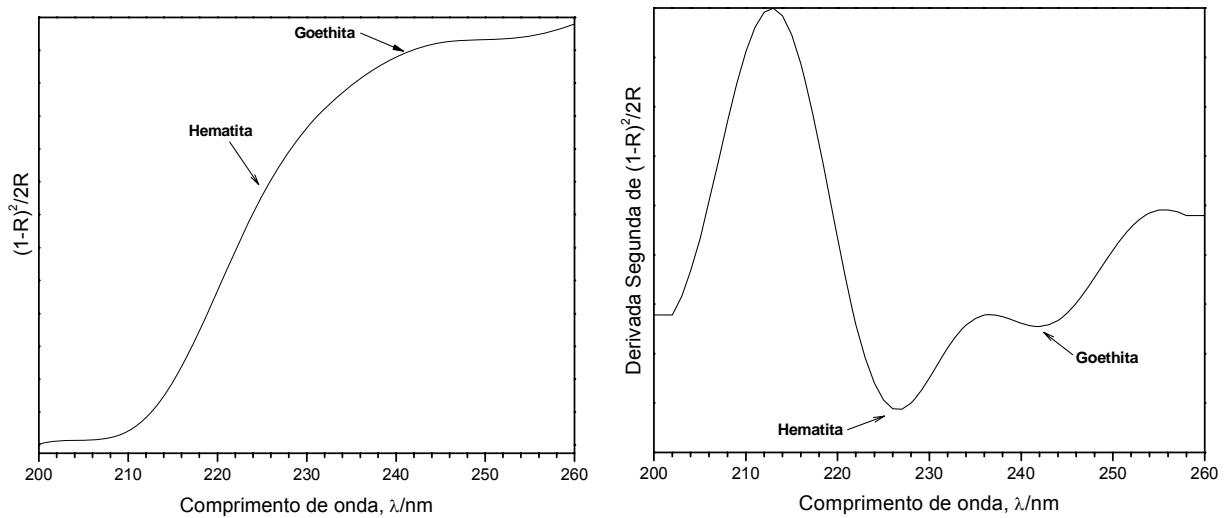


Figura 6. Espectro de reflectância difusa na região do ultravioleta da amostra de Itabirito (à esquerda) e derivada segunda da função de reemissão Kubelka-Munk (à direita).

5.1.5 Difratomia de raios X

Como já mencionado anteriormente, os resultados da espectroscopia Mössbauer e da reflectância difusa na região ultravioleta e visível indicam que hematita e goethita são os óxidos de ferro presentes na amostra de itabirito. A análise qualitativa do difratograma de raios X (método do pó) dessa amostra indicou, além daquelas duas fases, a existência de caulinita, quartzo e gibssita (JCPDS, 1980).

O difratograma dessa amostra foi numericamente ajustado usando o método de Rietveld (Figura 7). Trata-se de um método de refinamento de estruturas cristalinas, fazendo uso de dados de difração de raios X ou nêutrons. A estrutura cristalina é refinada, de forma a fazer com que o difratograma calculado, com base na estrutura cristalina, aproxime-se o máximo possível do difratograma experimental. O refinamento é conduzido pela minimização da soma das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas, a cada passo angular do padrão de difração. O padrão calculado ao se ajustar ao padrão observado fornece dados dos parâmetros estruturais do material e parâmetros do perfil de difração.

Foi possível assim determinarem-se os parâmetros de rede, o tamanho médio de cristalito e a proporção de cada fase na amostra de itabirito (Tabela 5).

Na tentativa de um modelo inicial com apenas uma fase de hematita, verificou-se a necessidade de mais uma fase de hematita devido à assimetria

apresentada pelas reflexões de hematita como pode visto na reflexão mais intensa da hematita ($hkl = 1\ 0\ 4$) (Figura 8). Isto está de acordo com os resultados obtidos através da espectroscopia Mössbauer, a 110 K, que mostrou claramente a existência de duas populações de hematita.

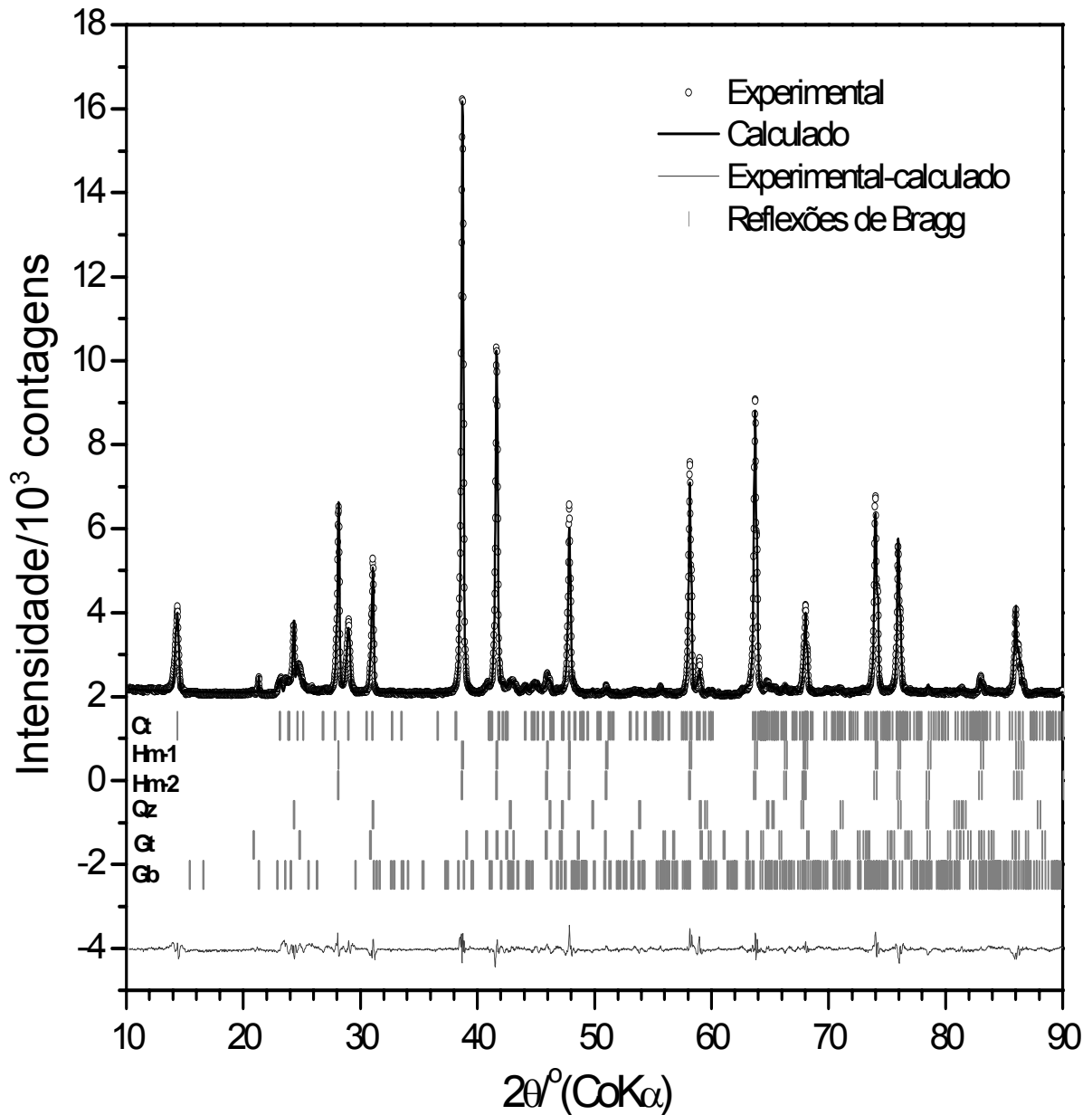


Figura 7. Refinamento Rietveld do difratograma da amostra de Itabirito. Ct = caulinita, Hm = hematita e Qz = quartzo, Gt = goethita e Gb = gibbsita. $\chi^2 = 1,15$, $R_{wp} = 8,90$, $R_{exp} = 8,29$ e $S = 1,07$.

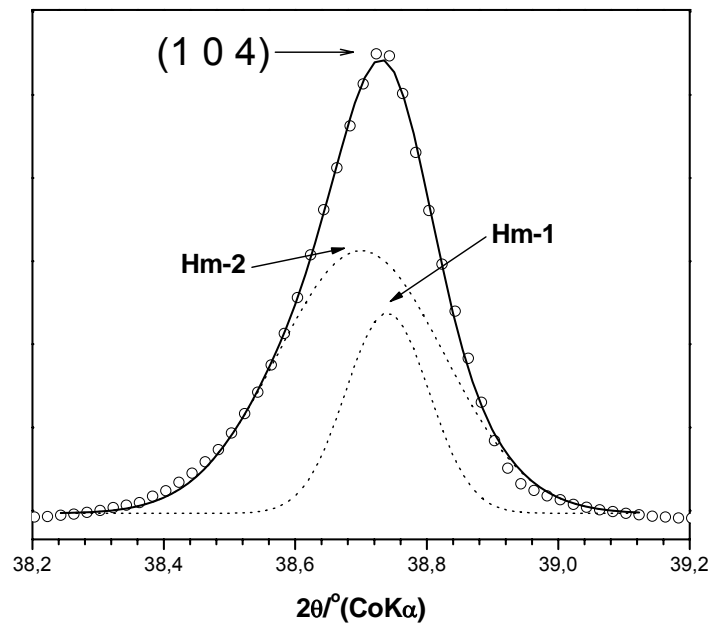


Figura 8. Reflexão (1 0 4) da hematita mostrando o ajuste com duas populações de hematita pelo método de Rietveld. As contribuições do $K\alpha_2$ foram removidas do ajuste para facilitar a visualização.

Considerando-se que as estruturas da caulinita e gibbsita são constituídas por 39,5 e 65,4% de Al_2O_3 , respectivamente, e que a amostra de itabirito possui cerca de 6,7% daquele óxido, pode-se estimar, a partir da análise quantitativa obtida do refinamento Rietveld (Tabela 5), a quantidade de alumínio residual, ou seja, que não faz parte da estrutura da caulinita e nem da gibbsita. Fazendo isso, encontramos cerca de 0,6% de Al^{3+} residual e, desse modo, sugerimos que o alumínio residual encontrado pode substituir o Fe^{3+} na estrutura da hematita e da goethita. Isso é consistente com a diminuição do parâmetro de rede, em relação à hematita estequiométrica, observado em uma das hematitas inseridas no refinamento (Tabela 5). O raio iônico do Fe^{3+} no estado de alto spin é da ordem de 0,064 nm e do $\text{Al}^{3+} = 0,053$ nm (Schwertmann e Cornell, 2000). Assim, a substituição isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} levaria a uma diminuição no parâmetro de rede. Essas observações estão em acordo com as observadas por medidas Mössbauer, uma vez que a transição de Morin é muito sensível à substituição isomórfica do Fe^{3+} por outros cátions. Goethita também apresentou uma diminuição no parâmetro de rede em relação à goethita pura ($a = 9,956$; $b = 3,0215$ e $c = 4,608$ Å) (Schwertmann e Cornell, 2000) o que também sugere a substituição do

Fe^{3+} por Al^{3+} em sua estrutura. Nenhuma tentativa de alocação dos substituintes isomórficos foi realizada aqui porque um refinamento estrutural mais detalhado desse material está muito além dos objetivos propostos nesse trabalho.

Tabela 5. Parâmetros de rede, proporção em massa de cada fase e dimensão média de cristalitos (DMC) obtidos através do refinamento Rietveld.

Fase cristalina	Sistema cristalino	Grupo espacial	Parâmetros de rede/Å			¹ Teor/%massa	² DMC/nm
Caulinita	Triclínico	C1	a = 5,1333(3) α = 92,387(8)	b = 8,9433(8) β = 105,456(7)	c = 7,4344 (4) γ = 89,517(4)	11,7(7)	24(1)
Hematita-1	Trigonal	R-3c	a = 5,03625(4)	b = 5,03625(4)	c = 13,7537(1)	21,0(5)	34(4)
Hematita-2	Trigonal	R-3c	a = 5,04092(7)	b = 5,04092(7)	c = 13,7757(3)	51,3(4)	64(5)
Quartzo	Trigonal	P3 ₂ 21	a = 4,9070(2)	b = 4,9070(2)	c = 5,4127(5)	3,9(5)	112(6)
Goethita	Ortorrômbica	Pnma	a = 9,8820(3)	b = 3,0082(4)	c = 4,5948(1)	10,7(5)	18(2)
Gibbsita	Monoclínico	P2 ₁ /n	a = 8,6138(2) α = 90	b = 5,0932(8) β = 94,18(2)	c = 9,6993(9) γ = 90	1,4(2)	46(5)

¹ O programa de refinamento utilizado (Fullprof 2008) calcula a proporção de cada fase usando a seguinte fórmula: $W_p = \frac{S_p (MV)_p}{\sum_{i=1}^N S_i (MV)_i}$, onde p é o

valor de i para uma fase particular entre as N fases presentes, S_i é o fator de escala, M é a massa da célula unitária e V é o volume da célula unitária.

²Foi calculado a partir das larguras de linha à meia altura obtidas no refinamento Rietveld usando a equação de Scherrer ($DMC = K\lambda/(\beta_{am}^2 - \beta_{inst.}^2)^{1/2} \cos\theta$), onde β é a largura de linha à meia altura de cada reflexão, K é uma constante, λ = comprimento de onda dos raios X incidentes e θ é o ângulo de Bragg, DMC = dimensão média de cristalitos (Patterson, 1939).

5.1.6 Área superficial

Tendo em vista a amostra de itabirito já caracterizada mineralogicamente, é interessante, do ponto de vista catalítico, conhecer a área superficial desse material.

A isoterma de adsorção de N₂ (Figura 9) dessa amostra é similar às isotermas do tipo II, que correspondem a materiais não porosos. Trata-se de um material com baixa área superficial, da ordem de 14 m² g⁻¹, com distribuição de macroporos situando-se entre 200 – 1000 Å (Figura 9).

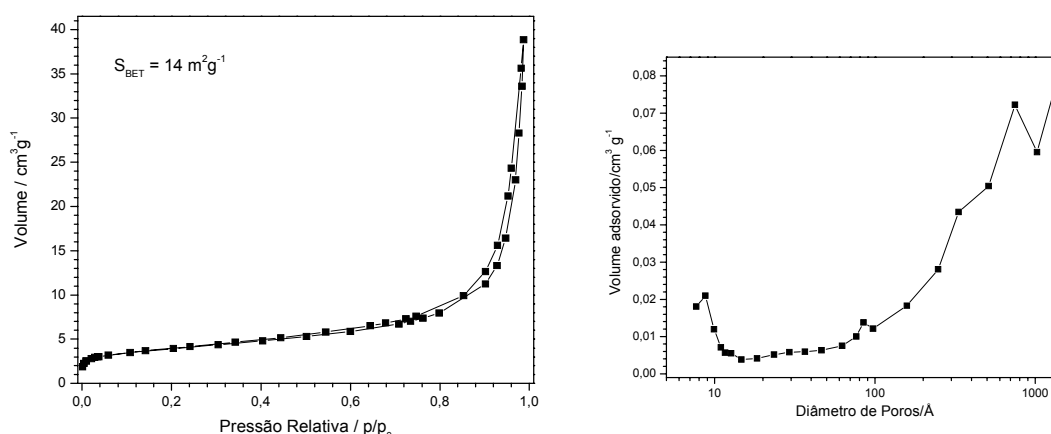


Figura 9. Isotherma de adsorção de N₂ da amostra de Itabirito (à esquerda) e distribuição do tamanho de poros (à direita).

5.2 Eficiência catalítica da amostra de itabirito

Na tentativa de se usar a amostra de itabirito como um possível catalisador heterogêneo, foi realizado um teste para avaliar sua eficiência na remoção de cor de uma solução de azul de metileno. Os resultados obtidos (Figura 10) indicaram que após 120 min de reação 6,8% da remoção de cor foi devido à adsorção do corante sobre a amostra de solo e menos de 1% da remoção foi devido à catálise promovida pelos minerais contendo ferro, já identificados anteriormente como sendo hematita e goethita.

A baixa atividade catalítica apresentada pela amostra de itabirito pode ser atribuída à hematita e à goethita que demonstraram serem inativas em relação à ativação de H₂O₂ para formação de espécies mais reativas em reações de oxidação de compostos orgânicos. Na literatura tem sido reportado que a presença de Fe²⁺ é extremamente importante para um sistema Fenton ativo (Costa et al., 2008; Moura et al., 2005) e hematita e goethita têm apenas Fe³⁺ em sua estrutura. Além disso, a alta cristalinidade e a baixa área superficial dos minerais presentes na amostra dificultam a catálise de superfície.

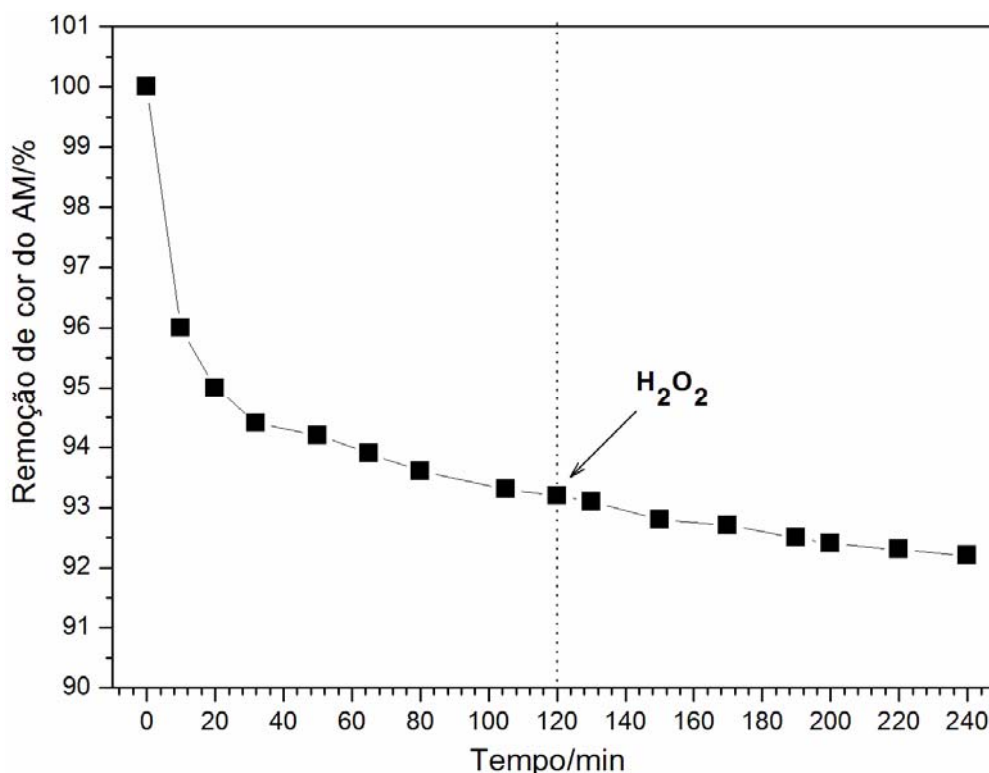


Figura 10. a) Percentual de descoloração de azul de metileno após 120 min de reação a 23 °C. Massa de itabirito = 30 mg, $[H_2O_2] = 100$ mM, $[Azul\ de\ metileno]_{inicial} = 0,05$ mM, $pH_{inicial} = 6$.

Dentro deste contexto, tratamentos químicos capazes de alterar as propriedades superficiais e catalíticas desse material tornam-se necessários. Com esse propósito, dois tratamentos foram realizados:

1) Solubilização dos óxidos de ferro do geomaterial com HCl, redução parcial dos íons Fe^{3+} com Na_2SO_3 e precipitação das fases de ferro.

2) Redução química de Fe^{3+} estrutural com carvão obtido a partir da queima da sacarose em atmosfera de ar.

O presente trabalho foi dividido em duas partes: na primeira, serão discutidos os resultados obtidos do tratamento 1 e, na segunda, os resultados do tratamento 2.

5.3 Tratamento 1: Solubilização dos óxidos de ferro do geomaterial, redução química dos íons Fe^{3+} e precipitação das novas fases de ferro

A amostra de itabirito não alterada foi submetida a um tratamento compreendendo a solubilização, redução química com Na_2SO_3 e reprecipitação das fases de ferro, objetivando transformar hematita e goethita em fases mais ativas na degradação catalítica de compostos orgânicos com H_2O_2 .

Os estudos catalíticos de oxidação de matéria orgânica foram realizados utilizando o azul de metileno como molécula modelo (Figura 11).

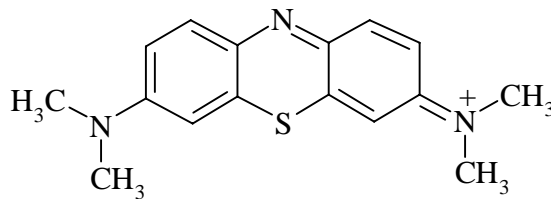


Figura 11. Estrutura da forma catiônica do azul de metileno.

O azul de metileno (AM) é um corante com estrutura química relativamente simples e oferece várias vantagens como molécula sonda, tais como:

- (i) molécula com alta solubilidade em água que permite o estudo em várias faixas de concentrações;
- (ii) permite o acompanhamento da reação e o estudo cinético por simples medidas espectrofotométricas. O espectro, na região do visível, do azul de metileno é mostrado na Figura 12. As medidas foram realizadas em $\lambda = 663 \text{ nm}$.
- (iii) o corante azul de metileno apresenta comportamento químico semelhante aos corantes utilizados pelas indústrias têxteis;
- (iv) a partir dessas reações é possível obter informação sobre a eficiência de descoloração, que é uma medida importante para direcionar o tratamento de efluentes de indústrias têxteis;
- (v) a sua estrutura química mais simples permite o estudo de mecanismo de reação, que seriam muito mais difíceis para moléculas de grande complexidade como é o caso dos corantes têxteis.

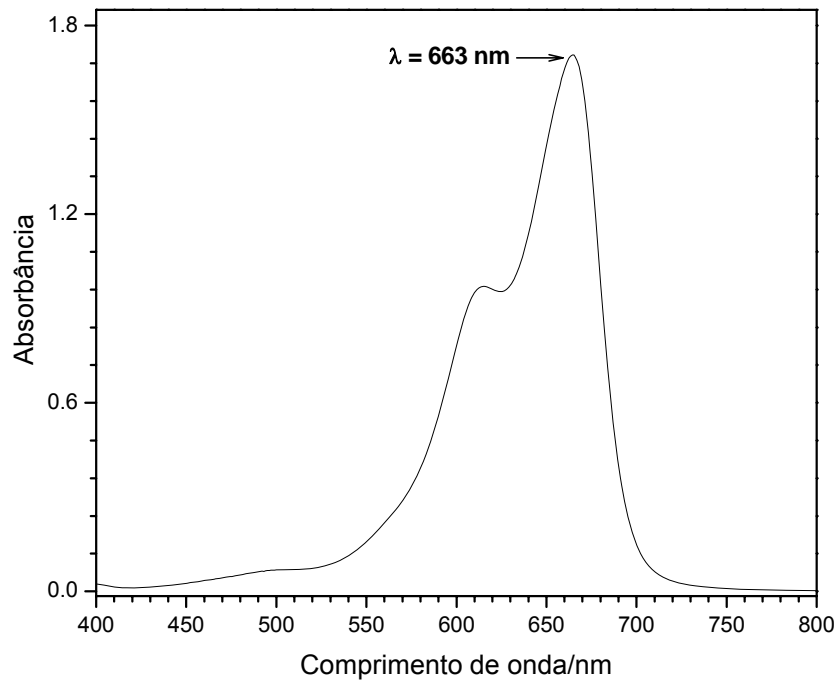


Figura 12. Espectro de absorção de azul de metileno $0,01 \text{ g L}^{-1}$ na região do ultravioleta visível.

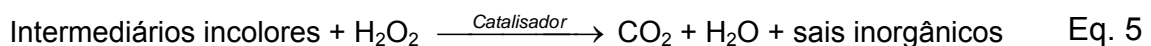
Embora o mecanismo da reação de oxidação do corante AM pelo sistema Fenton seja complexa, envolvendo várias etapas, o processo pode ser dividido de forma simplificada em duas partes:

- (i) a primeira etapa que compreende a oxidação inicial e que leva a formação de intermediários incolores;
- (ii) a segunda etapa devido as oxidações posteriores que levam à mineralização da matéria orgânica.

Etapa 1: descoloração



Etapa 2: mineralização



Aqui são descritos os resultados obtidos da etapa de descoloração do corante, que permite fazer-se uma avaliação inicial da eficiência do sistema do tipo Fenton heterogêneos e obter dados importantes para o estudo cinético de reação.

5.3.1 Cinética de descoloração do azul de metileno

Os materiais sintetizados a partir da amostra de itabirito, que agora será descrita como amostra não alterada, tiveram parte do Fe^{3+} reduzido a Fe^{2+} através de reação com SO_3^{2-} . Os materiais foram rotulados de acordo com a razão $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{SO}_3^{2-}]$ utilizada e são descritos como I-3, I-4, I-6 e Fe-4. Este último foi sintetizado a partir de uma solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

A atividade catalítica dos materiais sintetizados foi avaliada na descoloração do azul de metileno e os resultados obtidos indicaram que os tratamentos realizados foram capazes de melhorar significativamente a atividade catalítica em relação à amostra não alterada (Figura 13a).

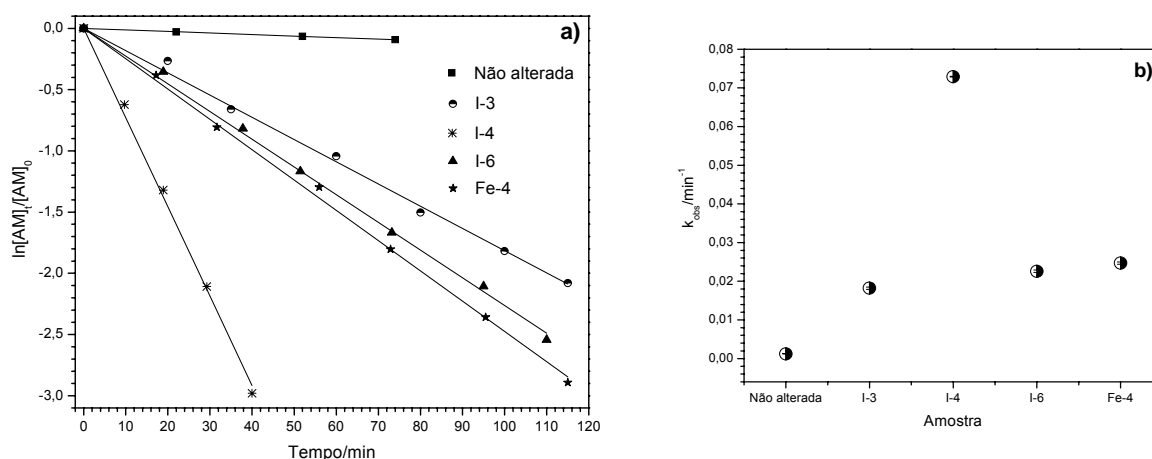


Figura 13. a) $\ln[AM]_t/[AM]_0$ em função do tempo referente à degradação de azul de metileno na presença da amostra de Itabirito não alterada e alterada quimicamente. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,55 \text{ M}$, $[\text{AM}]_0 = 0,05 \text{ mM}$, massa de amostra usada = 30 mg, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{inicial}} = 6$. b) Constante de velocidade de degradação do azul de metileno em função da amostra utilizada.

A cinética de degradação do corante mostrou um comportamento de pseudo-primeira ordem em relação à concentração do azul de metileno (Figura 13a). As constantes de velocidade obtidas para os materiais sintetizados (Figura 13b) indicou uma diferença significativa na atividade catalítica da amostra I-4 em relação às outras amostras. A constantes obtidas para amostras I-3, I-6 e Fe-4 foram muito similares.

Nos primeiros 40 minutos de reação, o percentual de remoção de cor da solução de azul de metileno foi igual a 0,6, 48, 53 e 61% para as amostras “não alterada”, I-3, I-6 e Fe-4 (Figura 14). No entanto, para mesmo tempo de reação, 100% de remoção de cor pôde ser obtida ao usar a amostra I-4, que de fato,

apresentou um comportamento catalítico completamente diferenciado do das outras amostras.

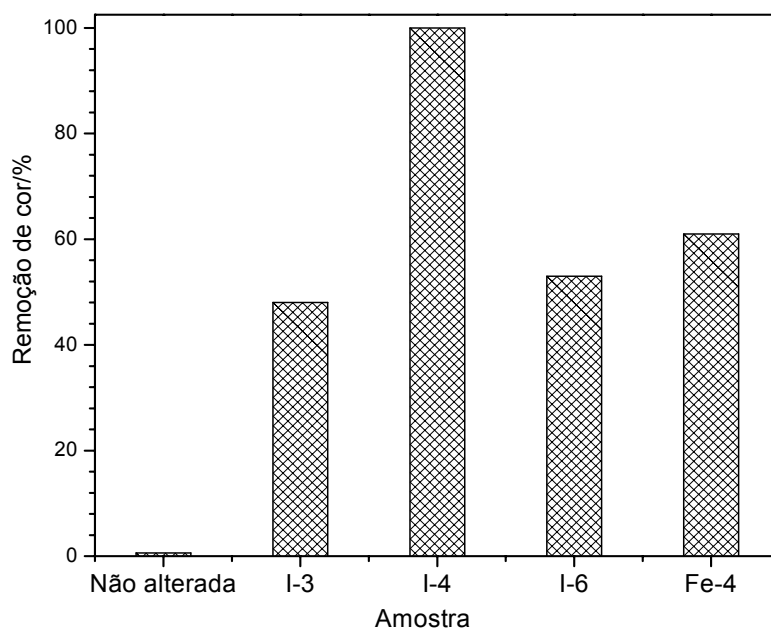


Figura 14. Percentual de remoção de cor da solução de azul de metileno pelos materiais analisados. Tempo de reação = 40 minutos. $[H_2O_2]_0 = 0,55$ M, $[AM]_0 = 0,05$ mM, massa de amostra usada = 30 mg, $T = 23$ °C, $pH_{inicial} = 6$.

5.3.2 Caracterização

Os materiais sintetizados foram caracterizados através de medidas quantitativas do teor de Fe^{2+} e Fe total, determinação da área superficial, difratometria de raios X, espectroscopia Mössbauer à 298 e 110 K e reflectância difusa na região do visível.

5.3.2.1 Análises Químicas

Os resultados das análises químicas de Fe^{2+} indicaram cerca de 2,6, 4,1, 1,5 e 3,6 massa% nas amostras I-3, I-4, I-6 e Fe-4 respectivamente (Figura 15a). A razão Fe^{2+}/Fe^{3+} foi mais pronunciada na amostra I-4(Figura 15b).

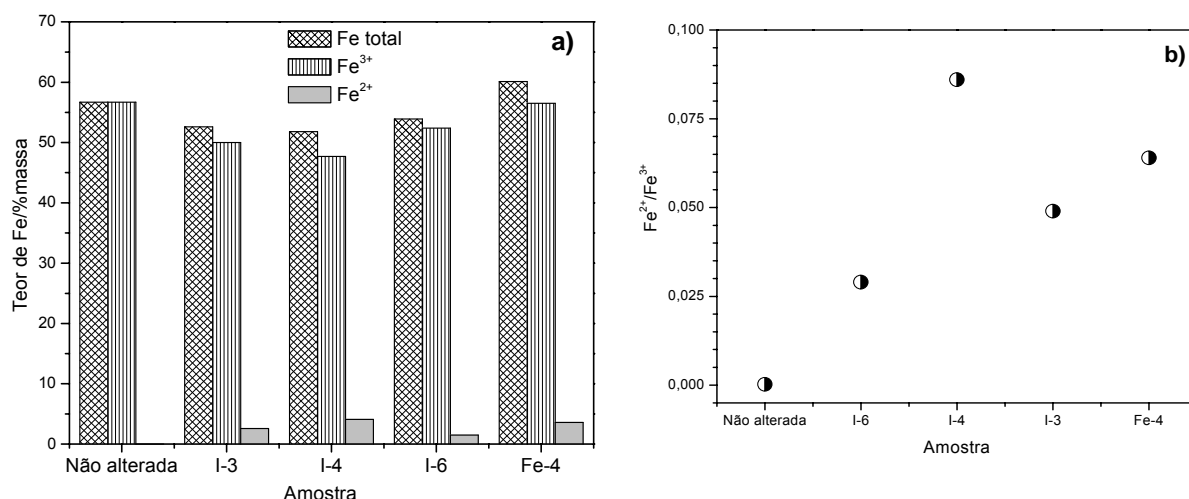


Figura 15. a) Teores de Fe total, Fe³⁺ e Fe²⁺ obtidos para a amostra de Itabirito não alterada e após tratamento químico. b) razão Fe²⁺/Fe³⁺ presente dos materiais.

A Figura 16 mostra o teor de Fe²⁺ em função da quantidade de sulfito de sódio utilizada. Observou-se que o teor Fe²⁺ nos materiais aumentou com o aumento da quantidade de Na₂SO₃ utilizado até 5 mmol (amostra I-4 e Fe-4), quando então aquela quantidade foi diminuída ao usar 6,66 mmol (amostra I-3). Muito provavelmente parte do Fe²⁺ naquela amostra foi oxidada pelo oxigênio do ar.

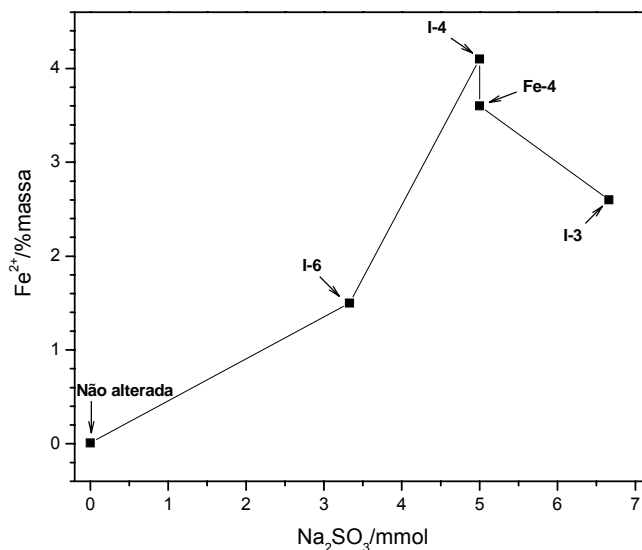


Figura 16. Teor de Fe²⁺ (%massa) em função da quantidade de matéria de Na₂SO₃ utilizada.

5.3.2.2 Difractometria de raios X

Os difratogramas de raios X obtidos após o tratamento químico (Figura 17) mostraram um perfil completamente diferente do da amostra não alterada, apresentando reflexões extremamente alargadas, indicando que o tratamento realizado induziu à formação de espécies com pequeno tamanho de cristalito.

Ambas as amostras tratadas apresentaram reflexões características de magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$). A reflexão mais intensa da hematita (1 0 4), situada próximo a $38,8^\circ 2\theta$, não foi observada nas amostras após tratamento, indicando que nenhuma ou muito pouca hematita encontra-se presente naqueles materiais.

A reflexão mais intensa da caulinita (0 0 1) em torno de $14,4^\circ 2\theta$ foi observada apenas na amostra I-6 e aparece como uma reflexão bem incipiente na amostra I-3. Em todas as amostras tratadas observou-se a presença de características amorfas situadas entre $15\text{-}35^\circ 2\theta$ que podem, em parte, ser devido ao ataque ácido à caulinita, apesar da caulinita ser menos sensível a ataques ácidos em relação à metacaulinita (Belver et al, 2002). Outra possível atribuição a esta fase amorfa está relacionada com a formação de ferridrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), que tem sido relatada como um possível precursor de goethita (αFeOOH) e hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) durante o processo de síntese (Barron e Torrent, 2002). Entretanto, os espectros Mössbauer (Figura 19) mostraram que apenas a amostra I-3 possui ferridrita e, de fato, aquela amostra possui uma característica amorfa mais pronunciada na região entre $15\text{-}35^\circ 2\theta$.

Além da maghemita e de magnetita, lepidocrocita foi identificada através das reflexões centradas em $16,2$ e $31,5^\circ 2\theta$, na amostra sintetizada a partir de FeCl_3 (Fe-4).

A presença de duas reflexões, não sobrepostas, situadas em torno de $46,7$ e $64,1^\circ 2\theta$ indicaram a existência de feroxita ($\delta'\text{FeOOH}$) na amostra I-4 (Madsen et al., 1985).

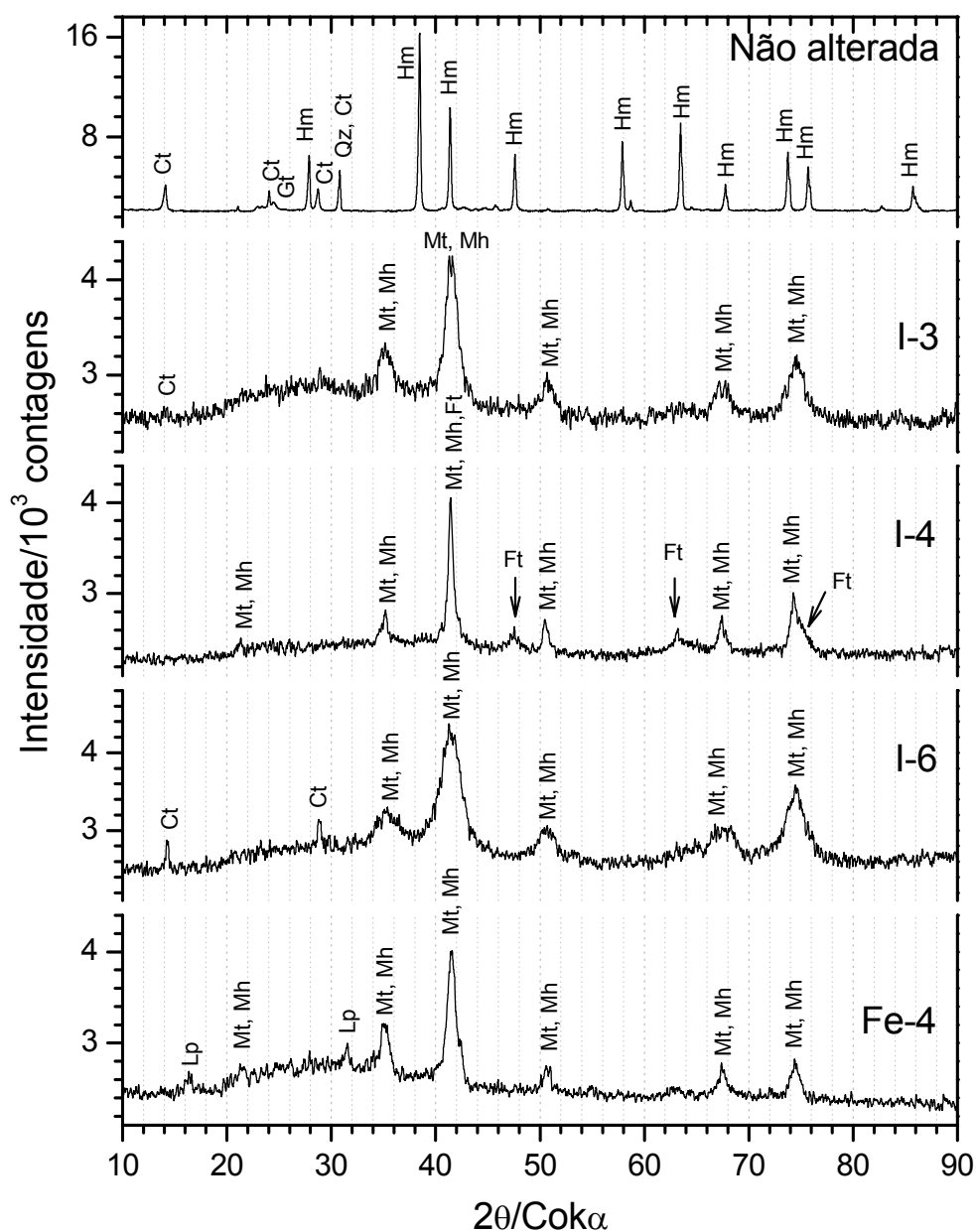


Figura 17. Difratoograma de raios X obtidos para a amostra de Itabirito não alterada e após diferentes tratamentos químicos. Ct = caulinita, Qz = quartzo, Gt = goethita, Mh = maghemita, Mt = magnetita, Ft = feroxita e Lp = lepidocrocita.

5.3.2.3 Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe

Os espectros Mössbauer obtidos a 298 e a 110 K são mostrados na Figura 18 e Figura 19. Os espectros das amostras obtidas após tratamento químico apresentaram linhas de ressonância alargadas, devido à sobreposição espectral e ao pequeno tamanho de partícula dos materiais, como já foi observado através difratogramas de raios X.

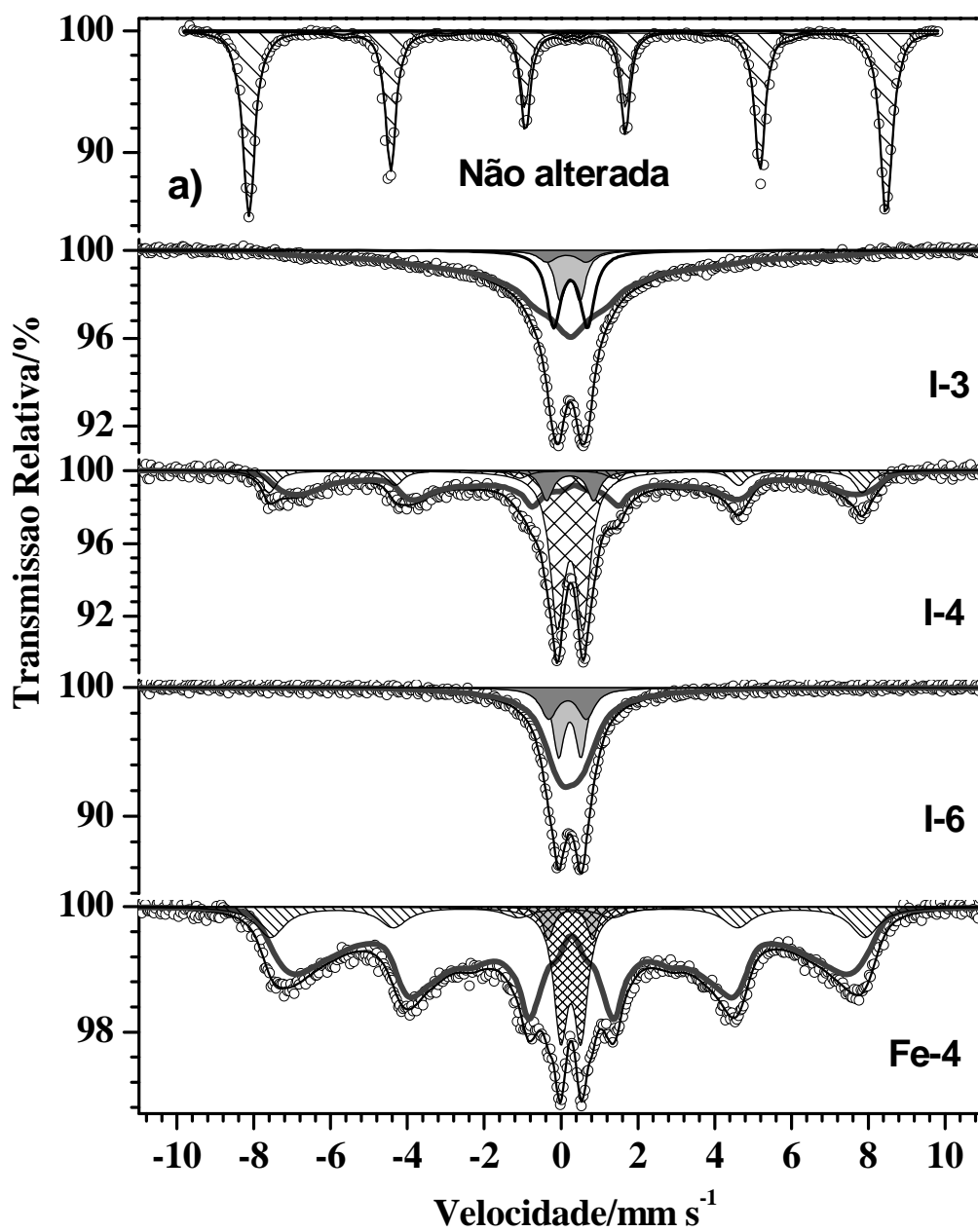


Figura 18. Espectros Mössbauer da amostra de Itabirito não alterada e após tratamento químico obtidos a 298 K.

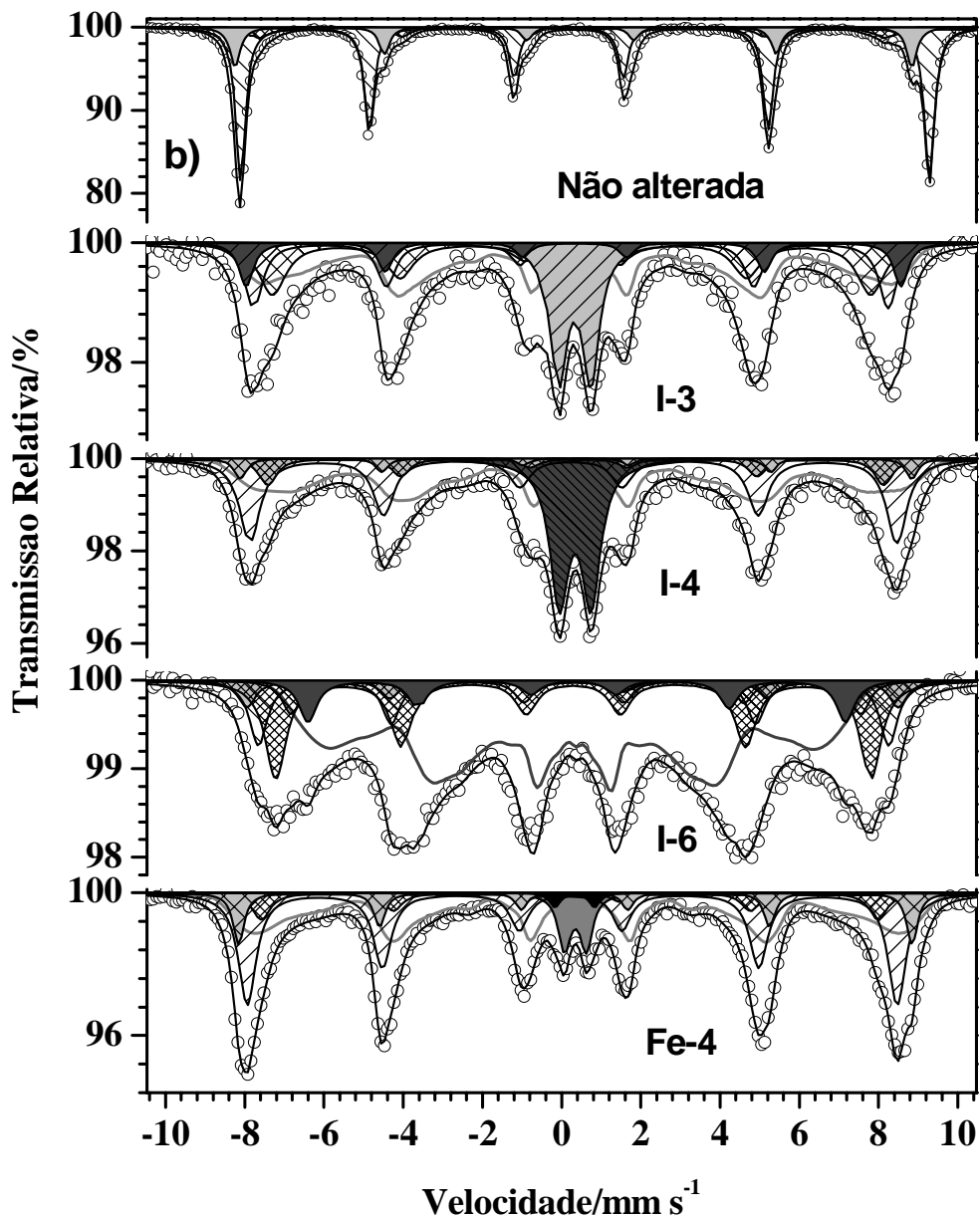


Figura 19. Espectros Mössbauer da amostra de Itabirito não alterada e após tratamento químico obtidos a 298 K.

Duas estratégias de ajuste dos espectros obtidos a 298 K foram realizadas: na primeira, tentou-se usar uma distribuição de desdobramento quadrupolar (Δ) para as amostras I-3 e I-6. Entretanto, os resultados obtidos (não mostrados aqui) mostraram valores extremamente grandes de Δ , não realísticos com a identidade dos materiais. Desse modo, adotamos a estratégia de distribuição de campo hiperfino (B_{hf}), considerando a presença de campos extremamente baixos, em comparação com a amostra “bulk”, e utilizamos a teoria do superparamagnetismo de partículas para interpretar os espectros.

O superparamagnetismo é um fenômeno de relaxação relacionado ao tamanho de partícula. Quando o tamanho das partículas é muito pequeno, há

flutuações térmicas espontâneas do momento magnético, que se comporta como íons paramagnéticos com spin gigante.

O tempo de relaxação superparamagnético (τ) depende fortemente da temperatura e do tamanho de partícula e é descrito pela equação:

$$\tau = \tau_0 e^{(KV/kt)} \quad \text{Eq. 6}$$

Onde τ é o tempo de relaxação, τ_0 é uma constante da ordem de 10^{-10} s, K é a constante de anisotropia magnética (resistência da partícula em mudar a direção do spin), V é o volume da partícula, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Se a mudança de direção do spin ocorrer mais rapidamente que o núcleo possa sentir ($\tau_L \approx 10^{-8}$ s para ^{57}Fe), o resultado será a redução global do campo hiperfino, tendendo a zero para partículas suficientemente pequenas.

Tendo em vista que os materiais sintetizados possuem uma ampla distribuição de tamanho de partícula, é consistente encontrar uma distribuição de campo hiperfino (Figura 20) com campos extremamente baixos, devido ao tamanho de partícula extremamente reduzido, podendo chegar a 0 em casos extremos.

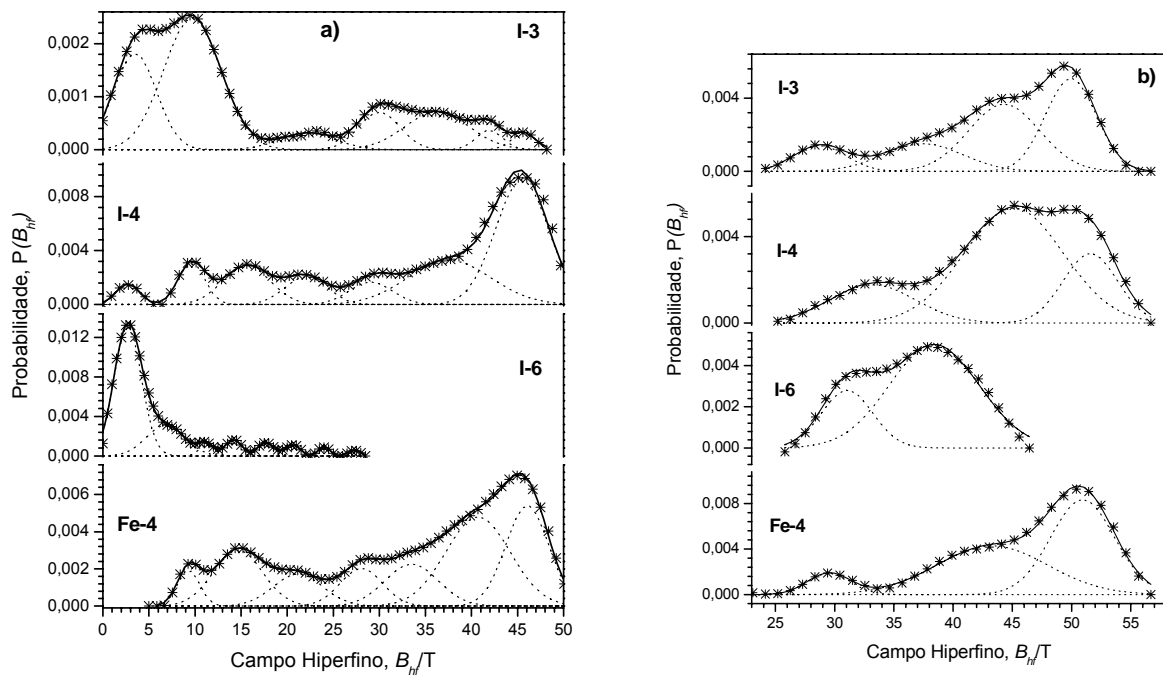


Figura 20. Distribuição de campo magnético hiperfino dos espectros das amostras após tratamento químico obtidos a) a 298 K e b) a 110 K.

O efeito de campo hiperfino extremamente baixo foi mais pronunciado nas amostras I-3 e I-6. De fato, analisando o tamanho de cristalito encontrado através da largura de linha à meia altura da reflexão (3 1 1) da magnetita e da

maghemita (Tabela 6) foi possível verificar que aqueles materiais possuem tamanho de partícula extremamente reduzido, o que suporta a estratégia de ajuste realizada aqui. Assim, além da distribuição de campo observada para magnetita e para a maghemita, foi possível observar a redução total do campo hiperfino através de dois dupletos, um referente à Fe^{3+} em coordenação octaédrica e outro em coordenação tetraédrica (Tabela 7).

A diferenciação entre magnetita e maghemita naqueles materiais através de Mössbauer a 298 K não foi possível, em virtude dos diferentes graus de relaxação superparamagnética apresentado. A amostra I-3 apresentou ainda um terceiro duplete correspondendo a Fe^{3+} em coordenação octaédrica (AR=19%), que pode ser atribuído à ferridrita. Esta atribuição é consistente com a grande proporção de fase amorfa encontrada no difratograma de raios X daquela amostra (Figura 17).

As amostras I-4 e Fe-4 apresentaram um grau de ordenamento magnético maior em relação às amostra I-3 e I-6 em virtude do maior tamanho das partículas observadas (Tabela 6) e em consequência disso há uma probabilidade maior de encontrar campos hiperfinos maiores (Figura 19), mais próximos dos encontrados nas amostras “bulk”.

Tabela 6. Dimensão média de cristalitos calculada a partir da reflexão 3 1 1 da magnetita e maghemita através da equação de Scherrer.

Amostra	Fase	DMC ₃₁₁ /nm
I-3	Magnetita	7(2)
	Maghemita	11(3)
I-4	Magnetita	33(3)
	Maghemita	28(2)
I-6	Magnetita	4(2)
	Maghemita	6(2)
Fe-4	Magnetita	17(4)
	Maghemita	19(3)

A amostra Fe-4 mostra além das fases magneticamente ordenadas (devido à magnetita e/ou à maghemita), dois dupletos em coordenação octaédrica. Um duplete ($\Delta = 0,53$), que foi atribuído à lepidocrocita, como já havíamos

observado através das medidas de raios X e outro com $\Delta = 1,15$ que pode ser atribuído a ferridrita (Tabela 7). Enquanto na amostra I-4, a fase com $\Delta = 0,67$ (AR=33%) foi atribuído à feroxita e o outro duplete com $\Delta = 1,22$ atribuído à ferridrita.

Os espectros Mössbauer obtidos a 110 K (Figura 19) mostraram uma maior proporção de fases magneticamente ordenada, mas efeitos de relaxação ainda puderam ser observados nos espectros devido à heterogeneidade do tamanho de partícula daqueles materiais (Figura 20).

A separação entre magnetita e maghemita não foi possível porque o material obtido apresenta um comportamento de uma solução sólida entre aquelas duas fases. Entretanto, feroxita e ferridrita puderam ser observadas nos espectros das amostras I-4 e I-3 respectivamente através de um intenso duplete central (Figura 19). A amostra Fe-4 mostrou além de magnetita e maghemita dois dupletos que puderam ser atribuídos à lepidocrocita, em acordo com o DRX.

Tabela 7. Parâmetros hiperfinos obtidos a partir do ajuste dos espectros Mössbauer obtidos a 298 K.

Amostra	Sítio de ^{57}Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$I/\text{mm s}^{-1}$	AR/%
Não alterada	Hematita	0,36(2)	-0,20(1)	51,5(1)	0,28(1)	90,0(8)
	Fe^{3+}	0,40(3)	0,39(3)		0,30(2)	1,0(2)
	Goethita	0,37(1)	-0,28(2)	36,2(4)	0,50(2)	9,0(6)
I-3	$\{\text{Fe}^{3+}\}$	0,35(3)	0,52(3)		0,35(3)	9(1)
	$[\text{Fe}^{3+}]$	0,26(2)	1,02(4)		0,55(4)	4(1)
	$\{\text{Fe}^{3+}\}$	0,33(1)	0,88(1)		0,45(3)	19(2)
	Dist. {Mt, Mh}	0,36(1)	0,00(1)	Dist.	0,40*	68(1)
I-4	Feroxita	0,35(1)	0,67(3)		0,45(4)	33(1)
	$\{\text{Fe}^{3+}\}$	0,35(2)	1,22(2)		0,39(3)	6(1)
	[Mt]	0,25(2)	-0,03(1)	47,9(4)	0,49(3)	11(1)
	Dist. {Mt, Mh}	0,50(3)	0,02(1)	Dist.	0,35*	50(2)
I-6	$\{\text{Fe}^{3+}\}$	0,34(2)	0,58(4)		0,35(2)	23(2)
	$[\text{Fe}^{3+}]$	0,28(1)	0,98(3)		0,52(1)	15(1)
	Dist. {Mt, Mh}	0,36(2)	0,03(1)	Dist.	0,31*	62(2)
Fe-4	Lepidocrocita	0,37(2)	0,53(3)		0,43(2)	12(1)
	Fe^{3+}	0,36(1)	1,15(2)		0,32(2)	2,0(4)
	[Mt]	0,26(1)	0,06(2)	48,0(4)	0,55(4)	12(1)
	Dist. {Mt, Mh}	0,38(1)	-0,01(1)	Dist.	0,35*	74(2)

[] = sítio tetraédrico, { } = sítio octaédrico. Mt = magnetita e Mh = maghemita
* parâmetro mantido fixo no ajuste.

Em síntese, os espectros Mössbauer obtidos a 298 e a 110 K são muito complexos, devido ao pequeno e diferentes tamanhos das partículas, que puderam ser observados a partir das distribuições de campo realizadas. Entretanto, com base nas reflexões identificadas através das medidas de raios X, no baixo teor de Fe^{2+} encontrado naqueles materiais e com as informações obtidas através das medidas Mössbauer, podemos verificar a existência de uma solução sólida entre magnetita e maghemita em todas as amostras sintetizadas. A amostra I-3 apresentou ainda ferridrita, a amostra I-4 feroxita e a amostra Fe-4, lepidocrocita.

Tabela 8. Parâmetros hiperfinos obtidos a partir do ajuste dos espectros Mössbauer obtidos a 110 K.

Amostra	Sítio de ^{57}Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	AR/%
Não alterada	Hematita_TM	0,48	0,41	53,9	72
	Hematita	0,48	-0,17	53,0	19
	Goethita	0,49	-0,28	49,0	9
I-3	Ferridrita	0,47	0,82	-	17
	[M]	0,40	-0,04	46,9	20
	{M}	0,58	-0,06	28,8	4
	{M}	0,57	-0,06	37,5	6
	{M}	0,56	-0,06	44,3	14
	{M}	0,55	-0,06	49,9	13
	[M]	0,37	0,02	49,7	17
	{M}	0,46	-0,03	51,3	9
I-4	Feroxita	0,48	0,80	-	21
	[M]	0,40	0,06	50,6	28
	{M}	0,60	-0,04	33,2	7
	{M}	0,60	-0,04	45,1	24
	{M}	0,53	-0,08	48,2	8
	{M}	0,52	-0,04	51,6	8
	{M}	0,50	0,00	52,6	4
I-6	[M]	0,40	0,00	46,6	20
	{M}	0,46	0,00	38,4	39
	{M}	0,48	0,08	42,1	7
	{M}	0,54	0,00	44,6	6
	[M]	0,40	0,00	49,4	11
	{M}	0,44	-0,04	31,1	12
	Hematita	0,49	-0,15	51,0	5
Fe-4	Lepidocrocita	0,49	0,55	-	5
	Lepidocrocita	0,47	1,00	-	2
	[M]	0,39	0,04	50,9	35
	{M}	0,58	-0,06	29,5	3
	{M}	0,54	-0,06	43,3	17
	{M}	0,50	-0,06	50,9	19
	[M]	0,37	-0,06	48,3	8
	{M}	0,48	0,02	52,7	10

[] = sítio tetraédrico, { } = sítio octaédrico, . M = solução sólida magnetita-maghemita.

Ao comparar os espectros Mössbauer antes e após tratamento químico (Figura 18 e Figura 19), as diferenças foram evidentes. Nós podemos notar que o comportamento magnético da amostra não alterada é o de uma amostra “bulk”, enquanto após o tratamento as amostras apresentam efeitos de tamanho quântico.

5.3.2.4 Reflectância difusa

Medidas de reflectância difusa na região do visível foram realizadas na tentativa de se compreender melhor a natureza eletrônica dos materiais sintetizados. Os espectros obtidos são mostrados na Figura 21.

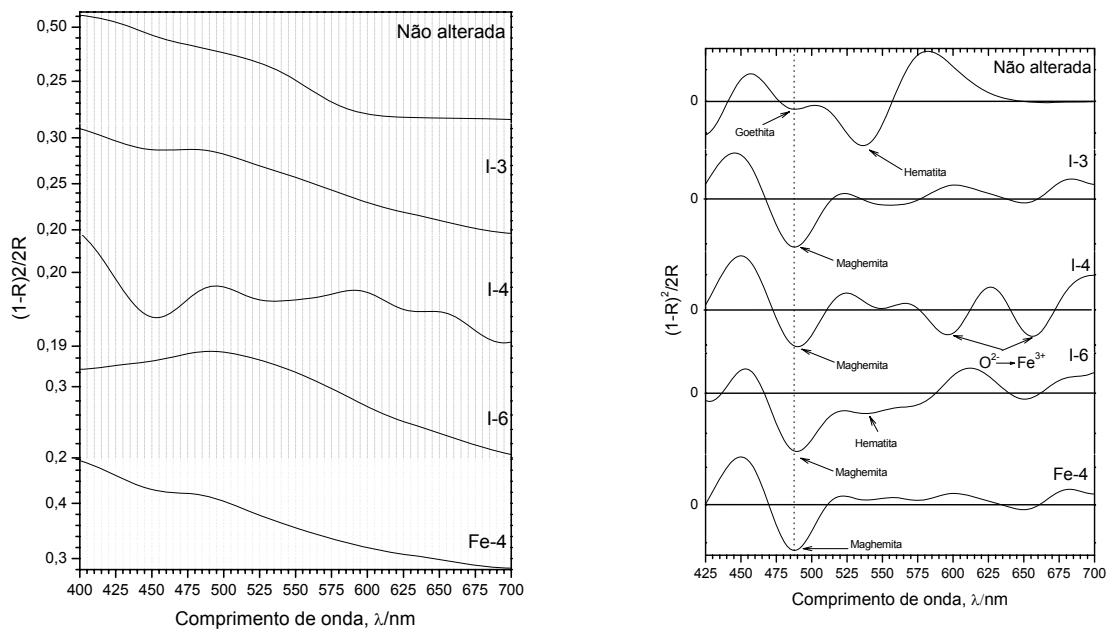


Figura 21. Espectros ópticos da amostra de itabirito não alterada e após tratamento químico (à esquerda) e derivada segunda da função de reemissão Kubelka-Munk (à direita).

Como já discutimos anteriormente, as transições de campo ligante do estado fundamental ${}^6A_1({}^6S)$ para o estado excitado são spin e paridade proibida. Mas na prática, no caso de óxidos de ferro, aquelas transições tornam-se permitidas devido ao acoplamento magnético dos spins eletrônicos entre átomos de Fe^{3+} adjacentes, na estrutura do mineral. Em adição ao acoplamento magnético, transições spins permitidas devido a processos de dupla excitação de dois átomos de Fe^{3+} também podem ocorrer. A região onde aqueles fenômenos ocorrem situa-se entre 470 – 560 nm (Figura 21) (Scheinost et al., 1998).

Observou-se na região situada entre 475-560 nm (Figura 21) a presença de intensas bandas devido a processos de dupla excitação e acoplamento magnético de $2Fe^{3+}$ adjacentes na estrutura dos óxidos e hidróxidos de ferro

presentes nos materiais sintetizados. A amostra não alterada já foi discutida antes e mostrou duas bandas bem resolvidas que são devidas à goethita (489 nm) e à hematita (536 nm) e estão em perfeito acordo com os resultados obtidos por Mössbauer e DRX.

Do espectro das amostras após tratamento químico, observou-se uma intensa banda em torno de 489 nm. Scheinost e co-autores (1998) relataram que a posição das bandas de goethita, feroxita, ferridrita, lepidocrocita e maghemita são observadas em torno daquela região. Desse modo, apenas hematita pode ser diagnosticada na região de dupla excitação e acoplamento magnético de cátions Fe^{3+} , já que a energia daquele fenômeno é observada ocorrer entre 520-560 nm.

Apenas as amostras I-6 e I-3 apresentaram um mínimo na derivada segunda a cerca de 540 nm, sugerindo a existência de pequenas quantidades de hematita naquelas amostras. Esta fase não pôde ser observada por Mössbauer nem DRX, devido à pequena proporção no material, como pode ser observado pela baixa intensidade dos mínimos da derivada segunda, mostrados na Figura 21b. Exceto para a amostra I-6, em que uma pequena quantidade de hematita (AR = 5%) pôde ser diagnosticada através de Mössbauer.

Com base nos resultados obtidos das medidas de raios X das amostras após tratamento químico, sugerimos que a banda em torno de 489 nm seja devido à solução sólida maghemita-magnetita. A intensidade daquela banda é consistente com o observado no DRX e reforça a idéia dos campos hiperfinos extremamente baixos, observados nos espectros Mössbauer, uma vez que acoplamento magnético entre cátions Fe^{3+} adjacentes ainda deve ocorrer.

O perfil do espectro óptico da amostra I-4 é completamente diferente dos perfis observados nas outras amostras. As bandas que aparecem em torno de 596 e 657 nm deveriam ser em princípio atribuídas a transição ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow 4\text{T}_{2g}$ no campo octaédrico. Entretanto, aquelas bandas são usualmente fracas em óxidos de ferro em virtude de suas transições serem spin ($\Delta S = 1$) e paridade ($\Delta L = 0$) proibida. As duas bandas observadas no espectro da amostra I-4 possuem aproximadamente a mesma intensidade da banda atribuída a processos de dupla excitação e acoplamento magnético de Fe^{3+} . Assim, uma abordagem puramente espectroscópica usando apenas a teoria do campo ligante não é suficiente para explicar o aumento da intensidade das bandas que aparecem em 596 e 657 nm, mesmo levando em consideração que possíveis defeitos estruturais poderiam relaxar em alguma extensão as transições Laporte proibidas.

Pailhé *et al.* (2008) relataram que o processo de transferência de carga como $O^{2-} + Fe^{3+} \rightarrow O^- + Fe^{2+}$ tem grande probabilidade de ocorrer na região do visível e que a energia dessa transferência de carga está intimamente relacionada com o grau de distorção do octaedro (FeO_6). Eles atribuíram duas bandas em 576 e 655 nm, encontradas no espectro de $MgFe_2O_4$, a dois processos de transferência de carga $2p(O^{2-}) \rightarrow 3d(Fe^{3+})$. Assim, nós atribuímos as duas intensas bandas que aparecem em 596 e 657 nm a dois processos de transferências de carga $2p(O^{2-}) \rightarrow 3d(Fe^{3+})$ em campo octaédrico. Apenas na amostra I-4 foi possível observar esse fenômeno e por isso, sugerimos que aquele processo pode estar diretamente relacionado à estrutura da feroxita.

5.3.2.5 Área superficial

A estimativa da área superficial foi realizada através do método do azul de metileno (Arnepalli *et al.*, 2008) e os resultados obtidos são mostrados na Figura 22.

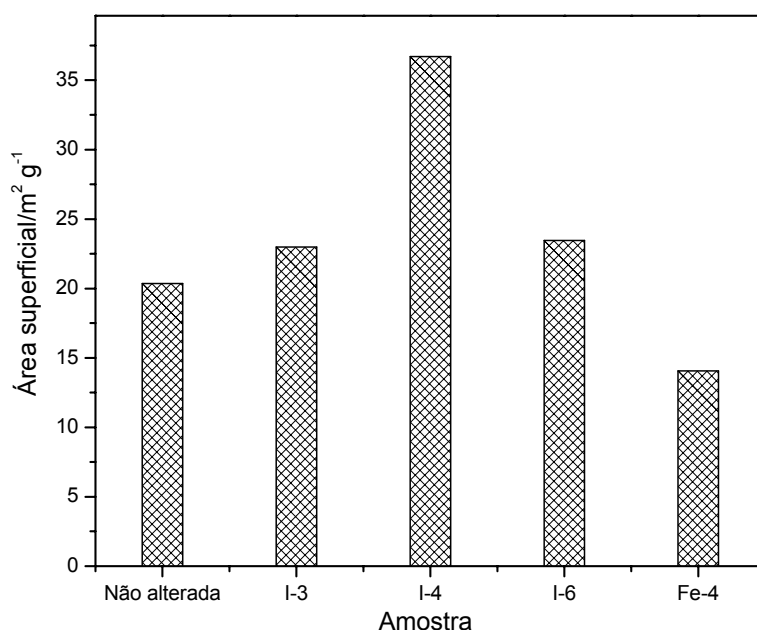


Figura 22. Áreas superficiais obtidas através do método de adsorção de azul de metileno.

Observou-se que o tratamento realizado melhorou a área superficial dos materiais e um aumento significativo, em relação à amostra não alterada, pôde ser observado na amostra I-4. Carlson e Schwertmann (1980) mostraram que a área superficial de feroxita sintética pode chegar a $305 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O significativo aumento na área superficial observada na amostra I-4 pode ser devido à presença de feroxita naquele material. O tamanho de cristalitos calculado para magnetita e para

maghemita na amostra I-4 é da ordem de 30 nm (Tabela 6), bem maiores que o observado para as outras amostras. Considerando que os efeitos de superfície estão relacionados com o diâmetro das partículas, magnetita e maghemita não devem ser os principais responsáveis pelo aumento significativo da área superficial observado na amostra I-4, uma vez que nos outros materiais, com diâmetros de partículas muito menores (4-11 nm), a área superficial aumenta apenas ligeiramente em relação à amostra não alterada. Assim, a maior contribuição da área superficial deve estar relacionada com a presença de feroxita na amostra I-4. Feroxita não foi identificada nos outros materiais sintetizados.

Em síntese, deve ser notado que após o tratamento químico a atividade catalítica de ambos os materiais foi significativamente melhorada em relação à amostra não alterada. Esse aumento da atividade catalítica dos materiais pode ser explicado levando em consideração o aumento do teor de Fe^{2+} após o tratamento químico.

A Figura 23 mostra o gráfico da constante de velocidade de degradação do azul de metileno em função do teor de Fe^{2+} encontrado naqueles materiais. Podemos observar que a constante de velocidade aumentou com o aumento do teor de Fe^{2+} para 1,5% na amostra I-6 e permaneceu praticamente constante quando ela aumentou para 2,6% e 3,6% nas amostras I-3 e Fe-4 respectivamente. No entanto, após o aumento no teor de Fe^{2+} para 4,1% na amostra I-4, a atividade catalítica na descoloração do azul de metileno aumentou significativamente. Assim, o aumento da atividade catalítica dos materiais em relação à amostra não alterada pode ser explicado baseando-se no aumento do teor de Fe^{2+} , mas não é suficiente para explicar o aumento significativo observado para a amostra I-4.

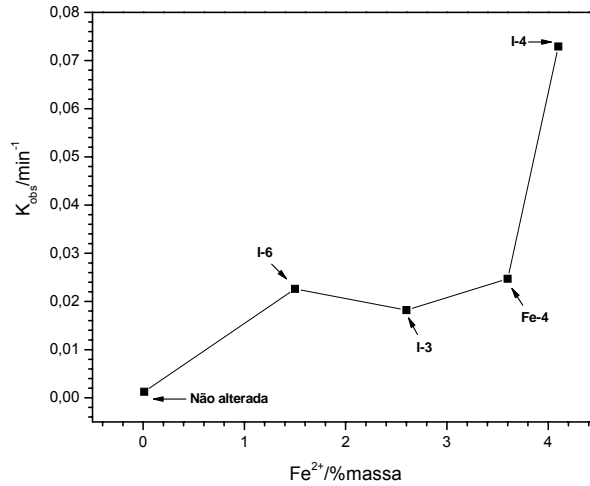


Figura 23. Constante de velocidade de degradação do azul de metileno em função do teor de Fe²⁺.

Sara (1969) mostrou que feroxita (δ -FeOOH) é cerca de 10 vezes mais ativa em relação a decomposição de H₂O₂ que goethita ou hematita. Assim, sugerimos que a feroxita participa efetivamente do processo de ativação do H₂O₂ e por isso a atividade catalítica observada na amostra I-4 teve um comportamento completamente diferente do apresentado pelas outras amostras.

Com o objetivo de elucidar os mecanismos envolvidos nas reações de degradação do azul de metileno, selecionou-se a amostra I-4 para um estudo cinético mais detalhado.

5.3.3 Estudo cinético

5.3.3.1 Dependência da concentração de azul de metileno

Os experimentos cinéticos de degradação de azul de metileno foram realizados acompanhando a diminuição da cor em $\lambda_{\text{máx}} = 663 \text{ nm}$. A influência da concentração inicial do corante na velocidade de degradação do corante foi analisada e os resultados obtidos são mostrados na Figura 24a e b.

A equação de velocidade de descoloração do azul de metileno pode ser escrita de acordo com a Eq. 7.

$$-\frac{d[\text{AM}]}{dt} = k[\text{AM}]^x [\text{H}_2\text{O}_2]^y [\text{cat}]^z \quad \text{Eq. 7}$$

Onde k_{obs} é a constante de velocidade observada e x , y e z a ordem da reação em relação à $[\text{AM}]$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{cat}]$, respectivamente. Considerando a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e a quantidade de catalisador constante durante o intervalo de tempo analisado,

podemos escrever a equação de diminuição da concentração de azul de metileno em função do tempo de acordo com a Eq. 8.

$$-\frac{d[AM]}{dt} = k_{\text{obs}} [AM]^x \quad \text{Eq. 8}$$

A reta obtida a partir do gráfico de $\ln[AM]_t/[AM]_0$ em função do tempo (Figura 24b), indicou a dependência de pseudo-primeira ordem da constante de velocidade em relação à concentração inicial de AM.

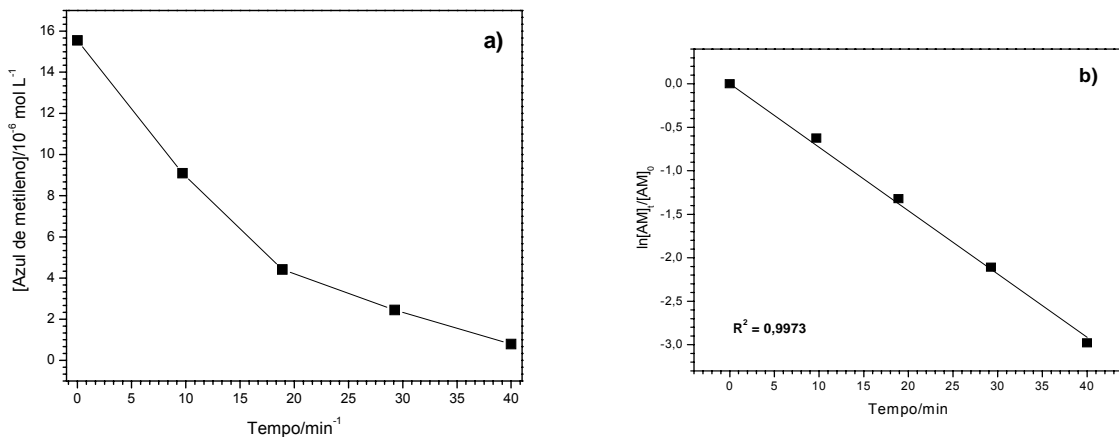


Figura 24. a) Concentração de azul de metileno em função do tempo de reação; b) $\ln[AM]_t/[AM]_0$ em função do tempo de reação. $T = 26 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,55 \text{ M}$, massa de catalisador = 20 mg, $\text{pH}_{\text{inicial}} = 6$.

5.3.3.2 Dependência da quantidade de catalisador

A influência da quantidade de catalisador na velocidade de degradação do azul de metileno foi estudada, mantendo constantes a $[AM]_0$ e a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e variando a quantidade de catalisador.

Os resultados obtidos (Figura 25) indicaram uma dependência de aproximadamente primeira ordem em relação à quantidade de catalisador utilizada. Isto é consistente com a hipótese de que aumentando a quantidade de catalisador, o número total de sítios ativos aumenta e desse modo à atividade catalítica é melhorada.

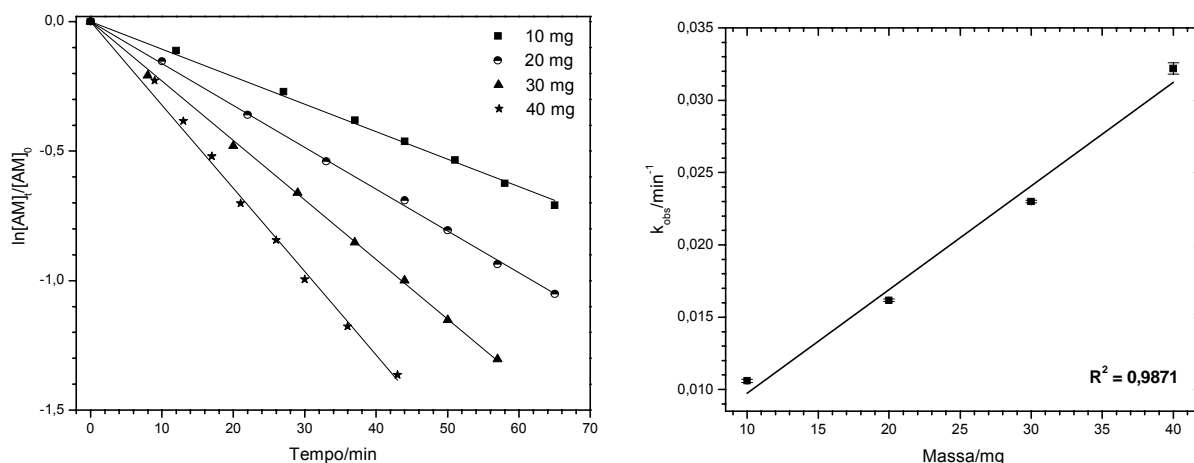


Figura 25. Dependência da constante de velocidade de degradação do azul de metileno, (k_{obs}), em relação à quantidade de catalisador utilizada. $T = 26\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,55\text{ M}$, $[\text{Azul de metileno}]_{inicial} = 0,1\text{ mM}$, $\text{pH}_{inicial} = 6$.

5.3.3.3 Dependência da $[\text{H}_2\text{O}_2]$

A influência da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ na velocidade de degradação do azul de metileno foi estudada mantendo constantes a $[\text{AM}]_0$ e à quantidade de catalisador.

Os resultados obtidos (Figura 26) indicaram que a constante de velocidade de degradação do azul de metileno aumentou com o aumento da $[\text{H}_2\text{O}_2]$. No entanto, esse aumento não foi diretamente proporcional, ou seja, dobrando a $[\text{H}_2\text{O}_2]$, não se observou o dobro da constante de velocidade, mas aproximadamente a metade do valor esperado e, portanto, a ordem da reação de descoloração do corante deve ser de aproximadamente 0,5.

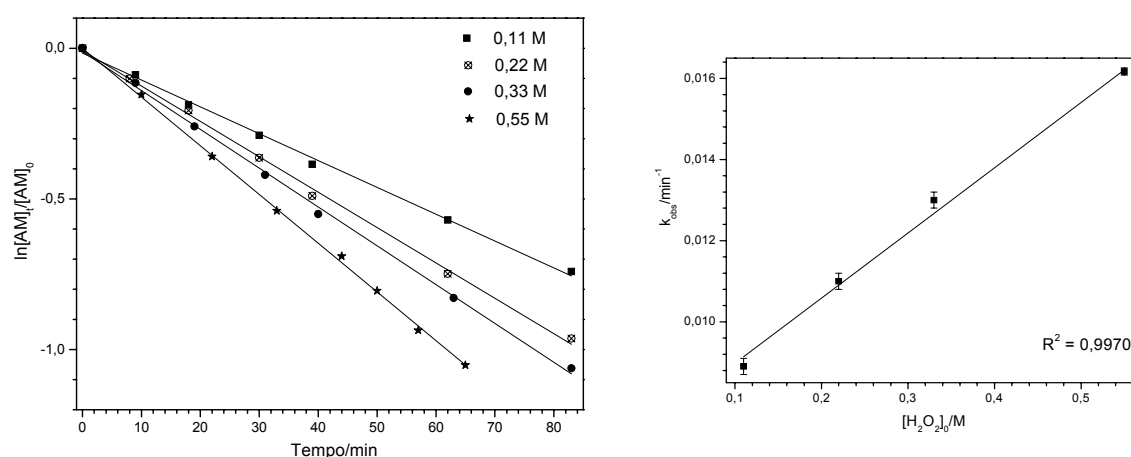
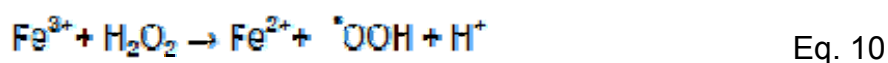
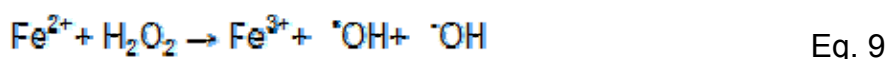


Figura 26. Dependência da constante de velocidade de degradação do azul de metileno, (k_{obs}), em relação à concentração de H_2O_2 utilizada. $T = 26\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Azul de metileno}]_{inicial} = 0,1\text{ mM}$, quantidade de catalisador = 20 mg, $\text{pH} = 6$.

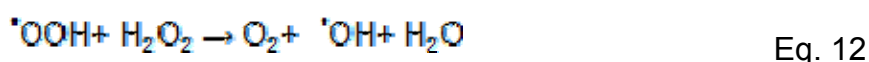
5.3.4 Mecanismo de decomposição catalítica de H_2O_2

O mecanismo de decomposição de H_2O_2 baseado na reação de Fenton inicia-se com a ativação do H_2O_2 por Fe^{2+} para produzir $\cdot\text{OH}$ (Eq. 9) (Fenton,

1894) ou através da redução de Fe^{3+} por H_2O_2 para formar $\cdot\text{OOH}$ (tipo Fenton)(Eq. 10).



Haber e Weiss (1934) sugeriram que a decomposição de H_2O_2 poderia ocorrer via radicais livres de acordo com as Eq. 11 e Eq. 12.



A soma das Eq. 11 e Eq. 12 resulta na equação global de decomposição do H_2O_2 (Eq. 13).



De acordo com as equações Eq. 11 e Eq. 12, a decomposição catalítica de H_2O_2 na presença de compostos capazes de reagir com os radicais $\cdot\text{OH}$ ou $\cdot\text{OOH}$, como por exemplo fenol, leva à diminuição no volume de oxigênio liberado no sistema. Assim, a decomposição de H_2O_2 na presença de diferentes concentrações de fenol foi realizada para avaliar se o mecanismo de degradação do azul de metileno ocorre via radical livre.

5.3.5 Decomposição de H_2O_2 na presença da amostra I-4

Moura et al. (2006) reportaram que o mecanismo de degradação de fenol na presença de radicais livres pode ocorrer via abstração de hidrogênio de acordo com o esquema mostrado na Figura 27. Assim, de acordo com o mecanismo proposto por Haber e Weiss (1934) (Eq. 11 e Eq. 12), na presença de fenol, a decomposição de H_2O_2 deve ser inibida.

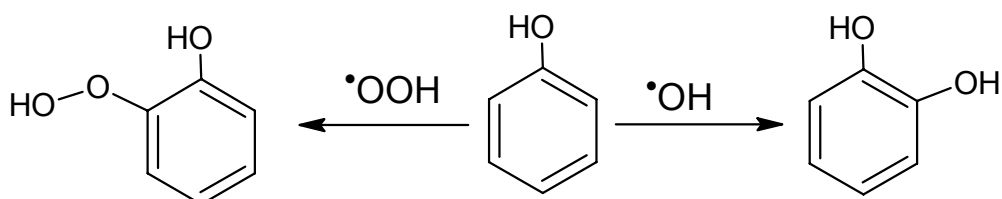


Figura 27. Esquema de degradação de fenol via radicais livres.

Os resultados obtidos (Figura 28) mostraram que a decomposição catalítica de H_2O_2 na presença da amostra I-4 foi fortemente inibida por diferentes concentrações de fenol, indicando que o mecanismo de decomposição ocorre via radicais livres.

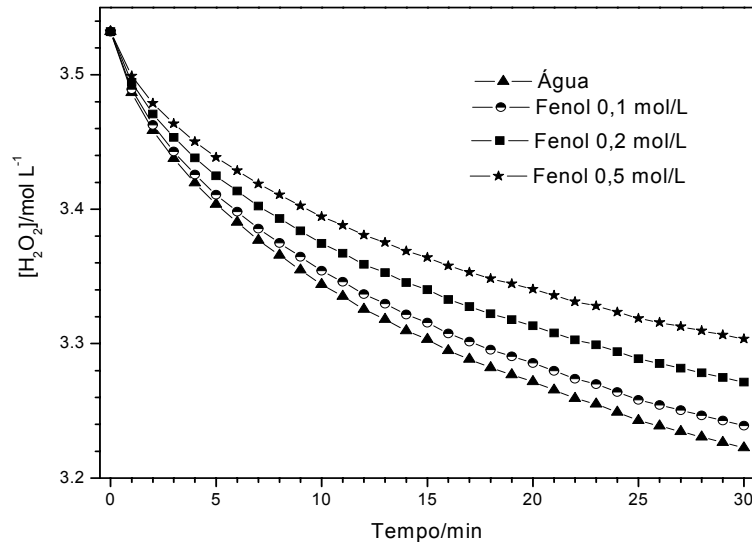
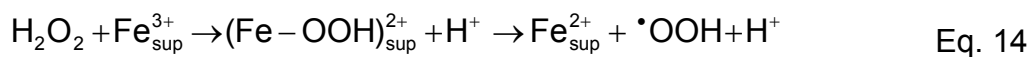


Figura 28. Decomposição de H_2O_2 na presença de água, 0,5, 0,2 e 0,1 mol/L de fenol e catalisador (amostra I-4).

A presença de Fe^{2+} tem sido discutida como essencial para um sistema Fenton ativo (Moura et al., 2006 e Costa et al., 2008). A presença deste cátion na amostra I-4 é proveniente de dois diferentes caminhos:

- (i) da estrutura da magnetita;
- (ii) Fe^{2+} gerado *in situ*, devido à transferência de elétrons do H_2O_2 para Fe^{3+} (Eq. 14) na superfície dos óxidos. Essa hipótese é consistente com a ligeira diminuição do pH ao final da reação de degradação do azul de metileno.



A Eq. 14 tem sido descrita como a etapa lenta da reação (Walling and Goosen, 1973). No entanto, nossos resultados (Figura 28) mostraram que na presença da amostra I-4, a única amostra que possui feroxita, a decomposição de H_2O_2 é rápida. Além disso, Sara (1969) mostrou que feroxita ($\delta'FeOOH$) é cerca de 10 vezes mais ativa, em relação à decomposição de H_2O_2 , que goethita ou hematita. Assim, nós entendemos, que além do Fe^{2+} proveniente da magnetita, feroxita

também possui um papel extremamente importante na ativação da molécula de H_2O_2 para gerar radicais $\cdot\text{OH}$.

5.3.6 Reflectância difusa

A Figura 29 mostra os espectros de reflectância difusa do corante azul de metileno, da amostra I-4, da amostra I-4 contendo AM adsorvido e da amostra I-4 contendo AM adsorvido após a reação com H_2O_2 .

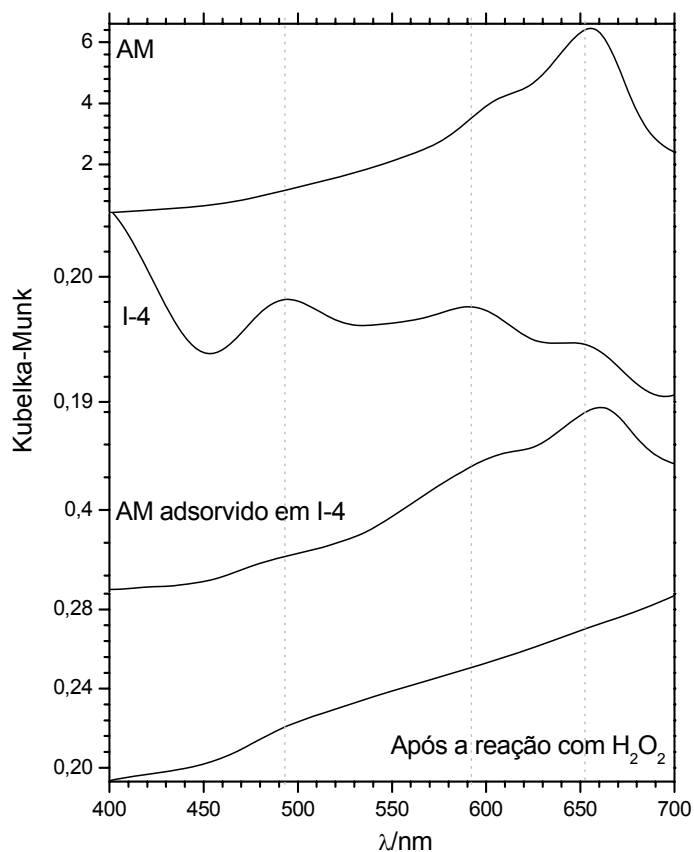


Figura 29. Espectro de reflectância difusa, na região do ultravioleta visível, das amostras de azul de metileno, I-4, azul de metileno adsorvido na amostra I-4, e amostra após a degradação do azul de metileno.

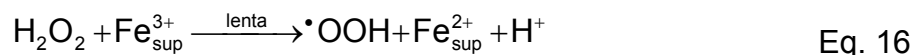
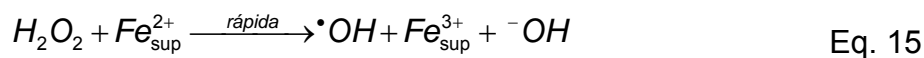
Os espectros (Figura 29) mostraram que após reação de degradação com H_2O_2 a banda correspondente ao azul de metileno ($\lambda = 663 \text{ nm}$) desapareceu. Duas hipóteses são possíveis: (i) o azul de metileno pode ter sofrido desorção da amostra I-4 e ter sido degradado em solução pelos radicais formados e (ii) o azul de metileno adsorvido pode ter sido degradado diretamente na superfície do catalisador. Se a primeira hipótese fosse verdadeira, a concentração da solução de azul de metileno deveria aumentar durante a reação e isso não foi observado em nossos experimentos. Assim, nós sugerimos que a degradação do azul de metileno adsorvido ocorreu na superfície do catalisador.

A degradação do azul de metileno na superfície do catalisador é importante porque pode gerar espécies orgânicas doadoras de elétrons para Fe^{3+} dentro do próprio sítio, aumentando assim a atividade do sítio de degradação. Oliveira, et al (2007) demonstraram que a atividade catalítica de limonita (oxi-hidróxido de ferro amorfo) na degradação de azul de metileno é significativamente melhorada na presença de ácido fórmico.

Além disso, observou-se que o espectro da amostra I-4 após reação com H_2O_2 (Figura 29) tende a aumentar a absorbância com o aumento do comprimento de onda, mostrando que parte do Fe^{3+} na estrutura da magnetita-maghemita e feroxita pode ter sido convertido à Fe^{2+} na estrutura daqueles materiais.

5.3.7 Mecanismo de degradação do azul de metileno na presença da amostra I-4 e H_2O_2

Diante das evidências experimentais descritas, sugerimos que a reação de degradação do azul de metileno ocorre via dois mecanismos competitivos, do tipo Fenton heterogêneo, em que a primeira etapa é a adsorção de H_2O_2 sobre a amostra I-4, e em seguida a reação com as espécies de Fe^{2+} e Fe^{3+} presentes na estrutura da magnetita-maghemita e feroxita (Eq. 15 e Eq. 16).



Fe_{sup}^{2+} e Fe_{sup}^{3+} correspondem ao Fe na superfície dos óxidos e oxidróxidos presentes na amostra I-4.

Na segunda etapa, dois principais caminhos competitivos podem ocorrer:

- (i) os radicais $\cdot OH$ formados podem reagir com outra molécula de H_2O_2 formando uma espécie menos reativa, o $\cdot OOH$ (Eq. 11). Entretanto, os $\cdot OOH$ formados (Eq. 16) podem reagir com H_2O_2 e regenerar os radicais $\cdot OH$ (Eq. 12);
- (ii) os $\cdot OH$ e $\cdot OOH$ formados podem oxidar a molécula de azul de metileno, gerando novos compostos.



5.3.8 Carbono total

As análises espectrofotométricas da descoloração do azul de metileno, pelo sistema do tipo Fenton, mostraram que a remoção de cor da solução do corante, na presença da amostra não alterada, foi menor que 1%, enquanto, aproximadamente 80% de remoção foi observada na presença da amostra tratada quimicamente (I-4) (Figura 30) após 150 min de reação.

Para avaliar a eficiência dos sistemas catalíticos na mineralização do azul de metileno, medidas de carbono orgânico total foram realizadas.

Os resultados obtidos (Figura 30) mostraram que após 150 minutos de reação, aproximadamente 15% do carbono orgânico total foi mineralizado, enquanto nenhuma conversão do carbono foi observada com a amostra não alterada.

Estes resultados corroboram os descritos anteriormente, mostrando que após o tratamento químico, os sistemas catalíticos tornaram-se mais ativos, não apenas na remoção de cor, mas também, na conversão de carbono orgânico em inorgânico.

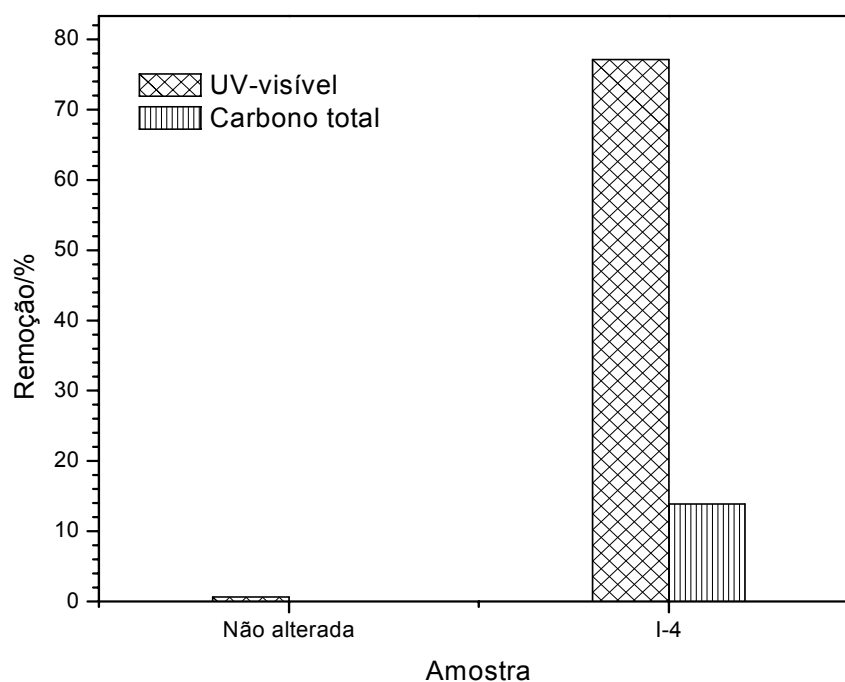


Figura 30. Remoção de cor (UV-visível) e mineralização do azul de metileno (carbono total) após 150 minutos de reação. $[\text{Azul de metileno}]_{\text{inicial}} = 0,03 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mM}$.

5.3.9 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os tratamentos químicos de solubilização dos óxidos de ferro do geomaterial, redução química parcial dos íons Fe^{3+} e precipitação das fases de ferro, na amostra de itabirito, melhoraram significativamente a atividade catalítica desses sistemas na degradação do azul de metileno, em relação à amostra não alterada.

O aumento na atividade catalítica daqueles materiais está diretamente relacionado com a presença de Fe^{2+} presente na estrutura da magnetita e, também, com feroxita, na amostra I-4, formada durante o processo de síntese.

A amostra I-4 apresentou um comportamento catalítico completamente diferenciado do das outras amostras tratadas, em virtude da presença de feroxita, que foi o principal responsável pelo aumento na área superficial daquela amostra.

Em todas as amostras tratadas houve a formação de uma solução sólida de magnetita-maghemita. Na amostra I-3 observou-se ainda ferridrita, na amostra Fe-4 lepidocrocita e na amostra I-4, feroxita. Pequenas quantidades de hematita foram identificadas nas amostras I-3 e I-6.

A cinética de degradação do azul de metileno foi de pseudo-ordem 1 em relação à quantidade de catalisador, ordem 1 em relação à concentração do azul de metileno e de ordem aproximadamente 0,5 em relação à concentração de H_2O_2 .

Testes de decomposição de H_2O_2 na presença de diferentes concentrações de fenol indicaram que o mecanismo de decomposição de H_2O_2 na presença da amostra I-4 ocorre via radicais livres.

A remoção de carbono orgânico total da solução de azul de metileno, na presença da amostra I-4, foi de 14% após 150 min de reação. Isto mostrou que parte do carbono orgânico foi convertida em carbono inorgânico.

Pela primeira vez foi relatada a utilização de feroxita em sistemas catalíticos do tipo Fenton heterogêneo. No entanto, as propriedades da feroxita precisam ser melhor compreendidas. Por apresentar diferentes propriedades dos outros oxidróxidos de ferro, o estudo de feroxita, com grande potencial catalítico, é bastante promissor.

5.4 Tratamento 2: Compósitos à base de solo/carvão

O uso de compósitos a base de carvão e óxidos de ferro como adsorventes para poluentes em água tem sido amplamente relatado na literatura (Šafařík, et al., 1997; Oliveira et al., 2002, Peng et al., 2005, Zhang et al., 2007). Entretanto, nesse processo ocorre apenas a transferência de fase do contaminante. Assim, o desenvolvimento de sistemas que possam degradar eficientemente os contaminantes em compostos menos prejudiciais ao ambiente é de grande importância.

Zazo et al. (2006) e Dantas et al. (2006) prepararam compósitos suportando hematita em carvão ativado para a degradação de contaminantes. Entretanto, a presença de apenas Fe^{3+} nos compósitos torna limitada a eficiência catalítica daqueles materiais. Recentemente, compósitos a base de óxidos de ferro/carvão, regeneráveis e altamente ativos para redução de Cr^{6+} e degradação de corantes em meio aquoso, foram desenvolvidos (Magalhães et al., 2008; Pereira et al., 2008). Esses compósitos possuem Fe principalmente nas formas de Fe_3O_4 , FeO e Fe^0 , melhorando assim sua atividade catalítica e capacidade de redução.

Aqui, nós relatamos caracterização e utilização de compósitos de solo/carvão como catalisadores heterogêneos em processos de degradação do azul de metileno, usado como molécula modelo.

A utilização destes compósitos é interessante porque:

(i) aproveita-se de um material natural, rico em ferro (81% de Fe_2O_3) e abundante na região do Quadrilátero Ferrífero, Estado de Minas Gerais, Brasil, para uma aplicação ambiental;

(ii) os compósitos podem ser facilmente preparados por simples impregnação de sacarose sobre amostra natural seguido de tratamento térmico;

(iii) após desativação, os compósitos podem ser regenerados e reutilizados.

5.4.1 Influência da temperatura de aquecimento

Os compósitos de solo/carvão contendo aproximadamente 29% de Fe, obtidos a partir da impregnação de sacarose sobre a amostra de itabirito, foram aquecidos a 400, 600, 700 e 800 °C em atmosfera de ar durante 30 min. A atividade catalítica dos materiais, na descoloração do azul de metileno, foi comparada a da amostra natural não alterada.

5.4.1.1 Atividade catalítica dos compósitos

Os resultados obtidos (Figura 31a e b) indicaram que os tratamentos realizados a partir de 600 °C melhoraram significativamente a atividade catalítica dos compósitos em relação à amostra não alterada. A partir da Figura 31b, observou-se um ligeiro aumento na constante de velocidade de degradação do corante, após o tratamento do compósito a 400 °C, indicando que fases mais ativas começaram a ser formadas. Após o tratamento a 600 °C, a constante de velocidade de pseudo primeira ordem em relação a concentração de azul de metileno aumentou aproximadamente 5 vezes em relação à amostra não alterada. Entretanto, após o tratamento a 700 °C, a constante de velocidade permaneceu aproximadamente constante e decaiu ligeiramente após o tratamento realizado a 800 °C, em relação à amostra tratada a 600 °C, indicando que o aumento da temperatura a partir de 600 °C não melhoraram a atividade daqueles materiais.

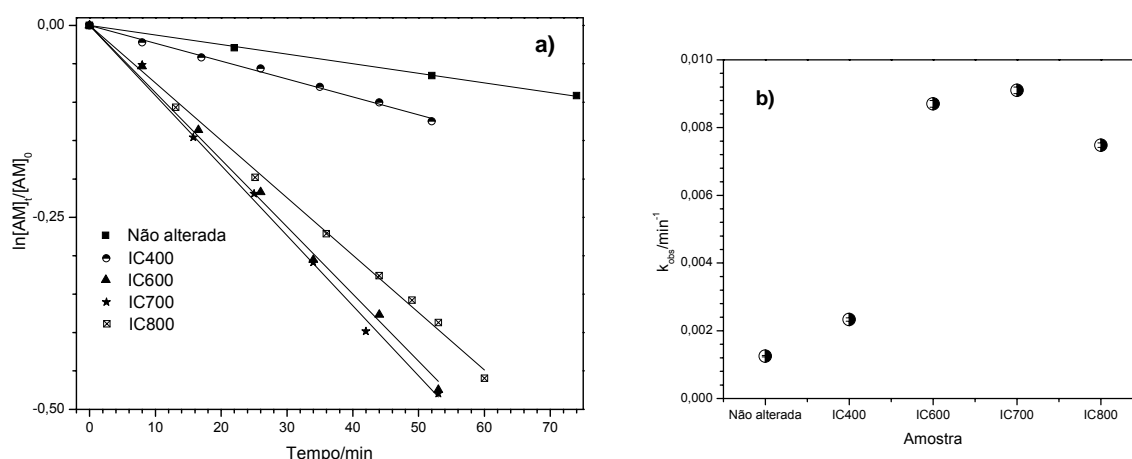
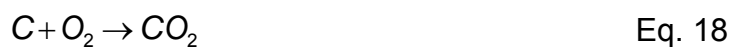
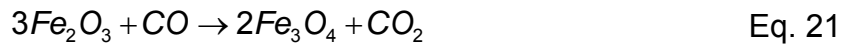


Figura 31. a) Cinética de degradação de azul de metileno na presença dos compósitos de ferro/carvão aquecidos a 400, 600, 700 e 800 °C em ar durante 30 minutos. $[AM]_{\text{inicial}} = 0,1 \text{ mM}$, $[H_2O_2] = 0,55 \text{ M}$, $\text{pH}_{\text{inicial}} = 6$, massa de catalisador = 30 mg. b) constantes de velocidade obtidas a partir da inclinação das retas mostradas na figura a.

A atividade catalítica dos compósitos deve estar intimamente relacionada com a presença de minerais contendo Fe^{2+} , obtidos durante o processo de redução química das fases de ferro presente na amostra de itabirito pelo carvão, de acordo com as Eq. 18-Eq. 23.





Observa-se nas Eq. 21- Eq. 23 que o principal redutor das fases de Fe é o monóxido de carbono. Ainda de acordo com as equações acima, é possível verificar que as fases reduzidas de ferro formadas durante a redução química devem ser magnetita (Fe_3O_4), wustita (FeO) e Fe^0 .

5.4.1.2 Caracterização

Com o objetivo de verificar as possíveis fases reduzidas formadas e a relação entre as fases de Fe^{2+} e o aumento na eficiência catalítica, os compósitos foram caracterizados através de análises químicas de Fe^{2+} , Fe total, espectroscopia Mössbauer, difratometria de raios X e área superficial.

A análise química de Fe total (Figura 32a) indicou cerca de 28 - 29% de Fe nos compósitos. Aproximadamente a metade do teor de Fe total encontrado na amostra não alterada. A (Figura 32b) mostra a razão entre Fe^{2+}/Fe^{3+} . Observou-se que a 400 °C, uma pequena parte do Fe^{3+} presente no compósito é reduzida a Fe^{2+} (1,4%). A 600 °C o teor de Fe^{2+} atingiu um máximo (8,1%) e diminuiu ligeiramente a 700 °C (6,6%) e 800 °C (6,1%).

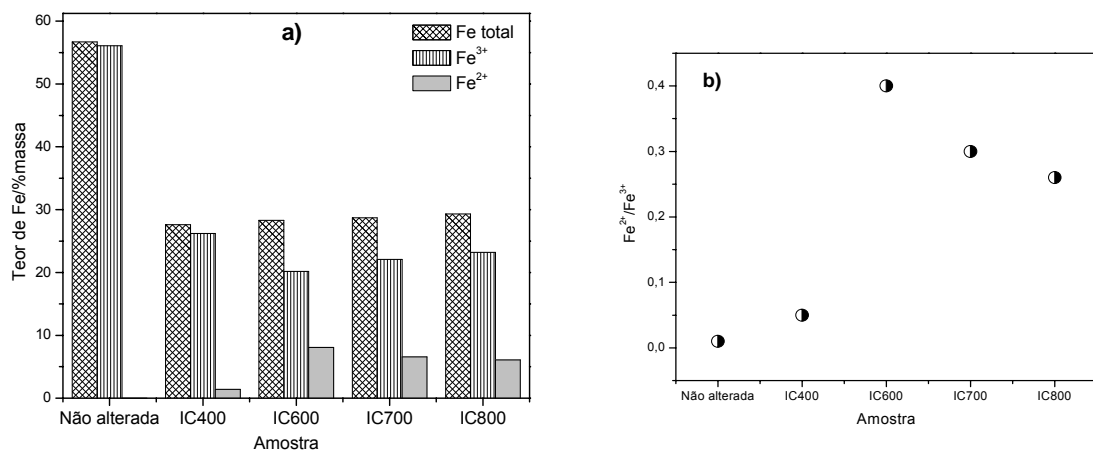


Figura 32. a) Teor de ferro total, Fe^{2+} e Fe^{3+} encontrado nos compósitos usando o método de 1,10-fenantrolina. b) Razão Fe^{2+}/Fe^{3+} nos compósitos.

As medidas de área superficial dos compósitos sintetizados indicaram um pequeno aumento em relação à amostra devido a presença de carvão naqueles materiais (Figura 33).

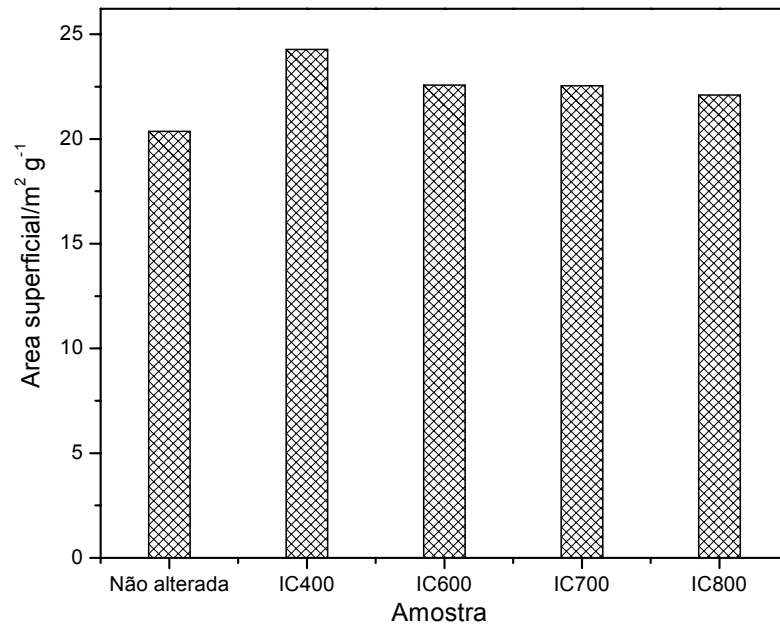


Figura 33. Área superficial dos compósitos obtida pelo método do azul de metileno.

Os difratogramas de raios X dos compósitos após o tratamento térmico (Figura 34) mostraram reflexões características de magnetita. Os valores obtidos para os parâmetros de rede cúbicos da magnetita (Tabela 9) nos compósitos aquecidos a 600, 700 e 800 °C foram menores que os parâmetros descritos para a magnetita pura ($a = 8,3960 \text{ \AA}$), indicando a oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} na estrutura da magnetita, e/ou a substituição isomórfica daqueles cátions por outro cátion com raio iônico menor, como por exemplo, o Al^{3+} , que foi identificado na estrutura da hematita na amostra não alterada.

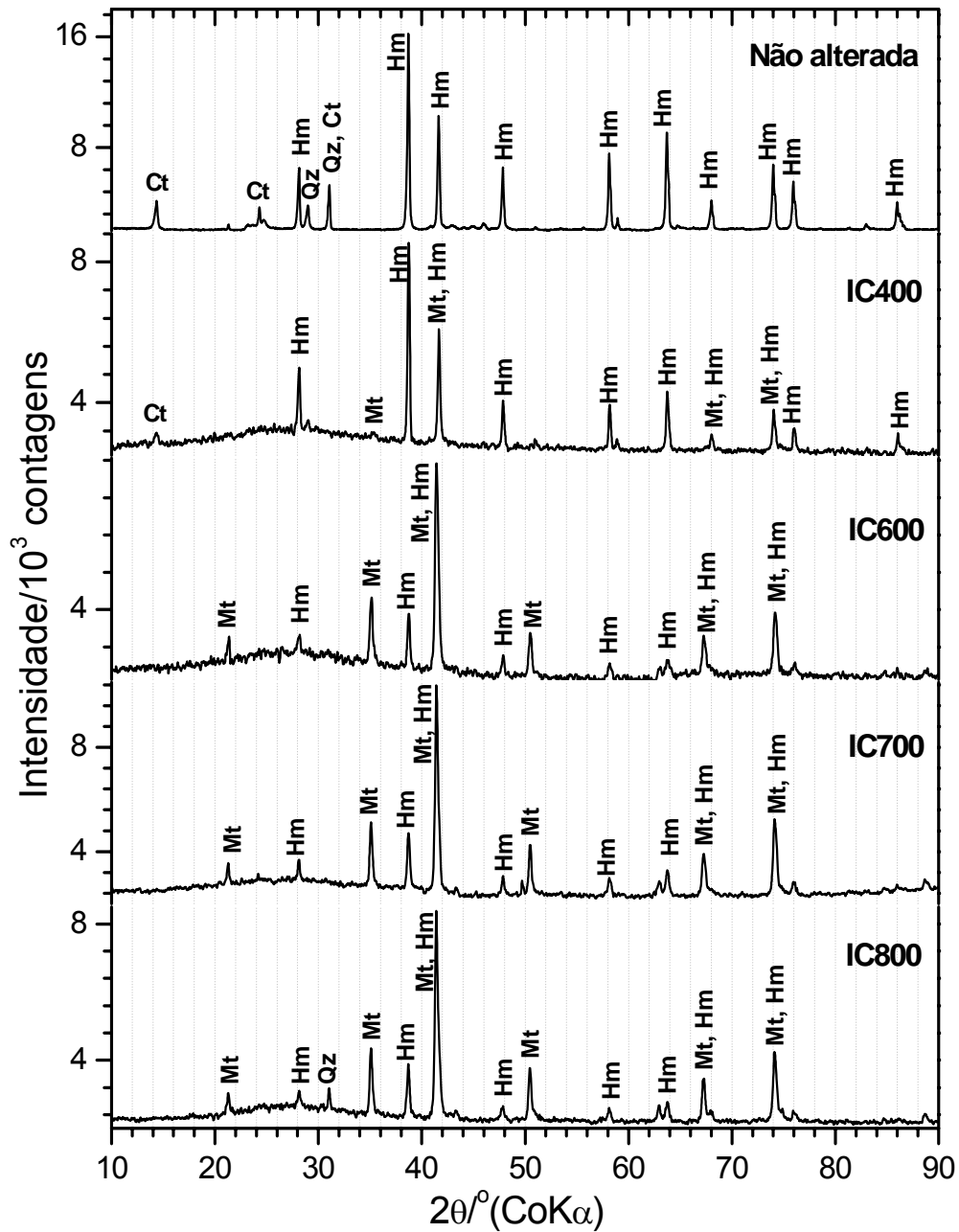


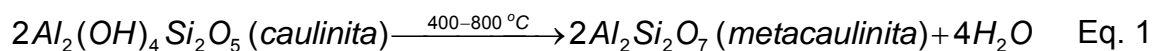
Figura 34. Difratogramas de raios X (método do pó) da amostra não alterada e dos compósitos de solo/carvão aquecidos a 400, 600, 700 e 800 °C em atmosfera de ar durante 30 minutos.

Tabela 9. Parâmetros de rede obtidos através do refinamento Rietveld.

Amostra	Fase cristalina	Parâmetro de rede/Å		
Não alterada	Caulinita	a = 5,156(2)	b = 8,923(3)	c = 7,421(1)
		$\alpha = 91,93(2)$	$\beta = 104,95(3)$	$\gamma = 89,90(3)$
	Hematita	a = 5,0363(1)	b = 5,0363(1)	c = 13,74543(3)
	Hematita	a = 5,0411(2)	b = 5,0411(2)	c = 13,7807(7)
IC400	Quartzo	a = 4,9113(5)	b = 4,9113(5)	c = 5,4169(8)
	Caulinita	a = 5,173(6)	b = 8,89(1)	c = 7,423(6)
		$\alpha = 92,8(1)$	$\beta = 104,9(1)$	$\gamma = 88,7(1)$
	Hematita	a = 5,0346(2)	b = 5,0346(2)	c = 13,7505(6)
IC600	Hematita	a = 5,0322(4)	b = 5,0322(4)	c = 13,753(2)
	Magnetita	a = 8,3940(5)	b = 8,3940(5)	c = 8,3940(5)
IC700	Hematita	a = 5,0345(3)	b = 5,0322(3)	c = 13,758(1)
	Magnetita	a = 8,3945(3)	b = 8,3945(3)	c = 8,3945(3)
IC800	Hematita	a = 5,0316(3)	b = 5,0316(3)	c = 13,774(1)
	Magnetita	a = 8,3934(3)	b = 8,3934(3)	c = 8,3934(3)

O DRX dos compósitos aquecidos a 600, 700 e 800 °C mostraram claramente a transformação de hematita em magnetita, através da diminuição da reflexão mais intensa da hematita (1 0 4), situada em torno de 38,8° 2 θ e o aparecimento de uma reflexão em torno de 35,1° 2 θ , correspondendo à reflexão (2 2 0) da magnetita.

O DRX do compósito tratado a 400 °C mostrou uma diminuição da intensidade da reflexão (0 0 1) da caulinita situada em torno de 14,4° 2 θ , reflexão esta que não foi observada nas amostras aquecidas a 600, 700 e 800° 2 θ . Isso se deve a desidroxilação de caulinita para formação de metacaulinita de acordo com a Eq. 1 (Holm, 2001; Lambert, 1989).



A fase amorfa que aparece nas amostras tratadas muito provavelmente está relacionada com a metacaulinita e com o carvão presente nesse material.

A goethita presente na amostra não alterada também foi desidroxilada para formar hematita, de acordo com a Eq. 24.



O tamanho médio de cristalito calculado para magnetita e hematita nos compósitos foi da ordem de 40 nm. Nenhuma diferença significativa foi observada com o aumento da temperatura de aquecimento (Tabela 10).

Tabela 10. Dimensão média de cristalitos (DMC) obtida através da equação de Scherrer.

Amostra	Fase cristalina	DMC/nm
IC400	Hematita	48(4)
IC600	Hematita	43(3)
	Magnetita	36(3)
IC700	Hematita	41(5)
	Magnetita	41(4)
IC800	Hematita	36(2)
	Magnetita	39(2)

Os parâmetros hiperfinos (Tabela 11) obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer à 298 K confirmaram a presença de magnetita. Os espectros dos compósitos tratados a 600, 700 e 800 °C (Figura 35) mostraram claramente a diminuição do sexteto relativo à hematita ($B_{hf} \approx 51,7$) e o aparecimento de dois novos sextetos relativos ao sítio tetraédrico (ocupado por Fe^{3+}) e octaédrico (ocupado por Fe^{2+} e Fe^{3+}) da magnetita. No compósito tratado a 400 °C, além de magnetita e hematita, observou-se à presença de pequena quantidade de maghemita e um duplete bem incipiente que pode ser atribuído à hematita com pequeno tamanho de partícula. Dois outros dupletos de Fe^{3+} em coordenação octaédrica foram observados nos compósitos aquecidos a 600, 700 e 800 °C. Esses dupletos podem ser devido à hematita com tamanho de partícula muito pequeno, a qual pode ter sido formada a partir da dissolução de pequenas quantidades de óxido de ferro por H_2SO_4 , usado para acelerar a formação de carvão. Entretanto, nenhuma tentativa de medidas em baixas temperaturas foi realizada.

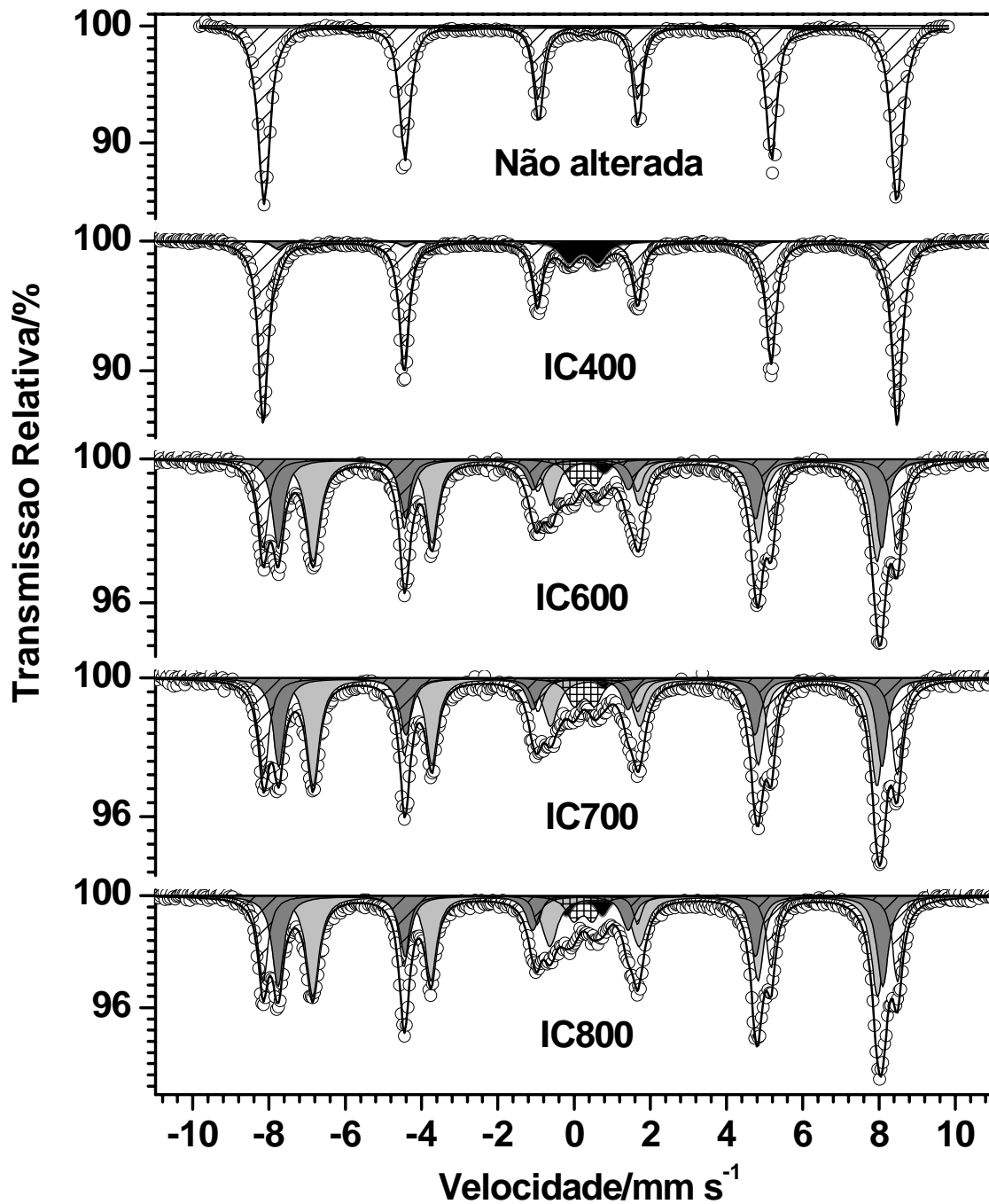


Figura 35. Espectros Mössbauer, obtidos a 298 K, da amostra de itabirito não alterada e dos compósitos de solo/carvão aquecidos a 400, 600, 700 e 800 °C durante 30 minutos em atmosfera de ar.

Para a magnetita pura, a razão de ocupação iônica é $\frac{\{Fe^{2,5+}\}}{[Fe^{3+}]} = 2$. A

fração livre de recuo, f , para o sítio octaédrico à temperatura do ambiente é 6 %

menor que a do sítio tetraédrico (Sawatzky, 1996), $\frac{f_{\{Fe^{2,5+}\}}}{f_{[Fe^{3+}]}} = 0,94$. Dividindo as áreas

relativas de ambos os sítios, octaédrico e tetraédrico, pelas respectivas frações

livres de recuo, temos: $\frac{AR_{\{Fe^{2,5}\}} / f_{\{Fe^{2,5}\}}}{AR_{[Fe^{3+}]} / f_{[Fe^{3+}]}} = \frac{\{Fe^{2,5}\}}{[Fe^{3+}]}$. Desse modo, a razão entre áreas

subespectrais relativa esperada para a magnetita pura e estequiométrica é

$\frac{AR_{\{Fe^{2,5}\}}}{AR_{[Fe^{3+}]}} = 2 \times 0,94 = 1,88$. Seguindo esse raciocínio, nós calculamos a razão de área

entre o sítio octaédrico e tetraédrico da magnetita para os compósitos sintetizados (Tabela 12).

Tabela 11. Parâmetros hiperfinos obtidos a partir do ajuste dos espectros Mössbauer mostrados na Figura 35.

Amostra	Sítio de ^{57}Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	AR/%
Não alterada	Hematita	0,36(2)	-0,20(1)	51,5(1)	0,28(1)	90,0(8)
	Fe ³⁺	0,40(3)	0,39(3)		0,30(2)	1,0(2)
	Goethita	0,37(1)	-0,28(2)	36,2(4)	0,50(2)	9,0(6)
IC400	Fe ³⁺	0,36(2)	0,78(3)		0,55(3)	7,0(5)
	{Magnetita}	0,60(1)	-0,01(1)	45,5(2)	0,40(2)	4,0(3)
	[Magnetita]	0,28(2)	-0,01(1)	49,0(1)	0,35(1)	4,0(5)
	Maghemita	0,35(1)	0,01(1)	49,9(2)	0,35(2)	4,0(2)
	Hematita	0,38(2)	-0,19(2)	51,6(1)	0,31(1)	81(1)
IC600	Fe ³⁺	0,36(3)	1,06(3)		0,45(1)	3,0(2)
	Fe ³⁺	0,37(2)	0,55(2)		0,45(2)	4,0(4)
	{Magnetita}	0,66(2)	0,00(1)	45,9(2)	0,43(2)	39(1)
	[Magnetita]	0,27(3)	-0,02(1)	49,1(1)	0,43(3)	28(2)
	Hematita	0,36(1)	-0,20(2)	51,6(2)	0,37(3)	26(1)
IC700	Fe ³⁺	0,34(2)	1,12(3)		0,45(2)	2,0(4)
	Fe ³⁺	0,38(3)	0,54(2)		0,45(2)	5,0(7)
	{Magnetita}	0,67(2)	0,00(1)	45,9(1)	0,47(3)	39(2)
	[Magnetita]	0,28(2)	0,00(1)	49,1(2)	0,39(2)	27(1)
	Hematita	0,38(3)	-0,19(1)	51,5(1)	0,36(1)	28(1)
IC800	Fe ³⁺	0,38(3)	0,96(2)		0,45(2)	4,0(3)
	Fe ³⁺	0,35(4)	0,50(3)		0,45(2)	4,0(4)
	{Magnetita}	0,66(2)	0,02(1)	46,0(1)	0,50(4)	40(2)
	[Magnetita]	0,28(1)	0,00(1)	49,2(2)	0,40(2)	29(1)
	Hematita	0,37(2)	-0,19(2)	51,6(2)	0,26(1)	23(1)

Tabela 12. Razão entre as áreas relativas do octaédrico e tetraédrico da magnetita, corrigida pela fração livre de recuo de ambos os sítios.

Amostra	$AR_{\{Fe^{2.5+}\}} / AR_{[Fe^{3+}]}$
IC400	0,94
IC600	1,31
IC700	1,36
IC800	1,30

A diminuição da razão entre as áreas relativas do octaedro e tetraedro da magnetita (Tabela 12), em relação à magnetita pura e estequiométrica, indicaram que o Fe^{2+} pode ter sido parcialmente oxidado a Fe^{3+} . A fim de estabilizar a estrutura após a oxidação do Fe^{2+} , parte dos núcleos de ferro é ejetada do sítio octaédrico gerando vacâncias e por isso a razão de ocupação iônica diminui. A diminuição da ocupação iônica de ferro na estrutura pode ainda ser devido à substituição isomórfica do ferro pelo alumínio na estrutura da magnetita.

Utilizando as frações livre de recuo 1, 0,90 e 0,74 para hematita, magnetita e maghemita (Oh, 1998) respectivamente, e considerando o teor de Fe total encontrado na análise química, foi possível quantificar o teor em massa das fases de ferro nos compósitos.

A Figura 36 mostrou claramente a diminuição do teor de hematita e aumento do teor de magnetita nos compósitos devido a redução química. Entretanto, os teores de magnetita e hematita praticamente não alteraram com o aumento da temperatura após 600 °C.

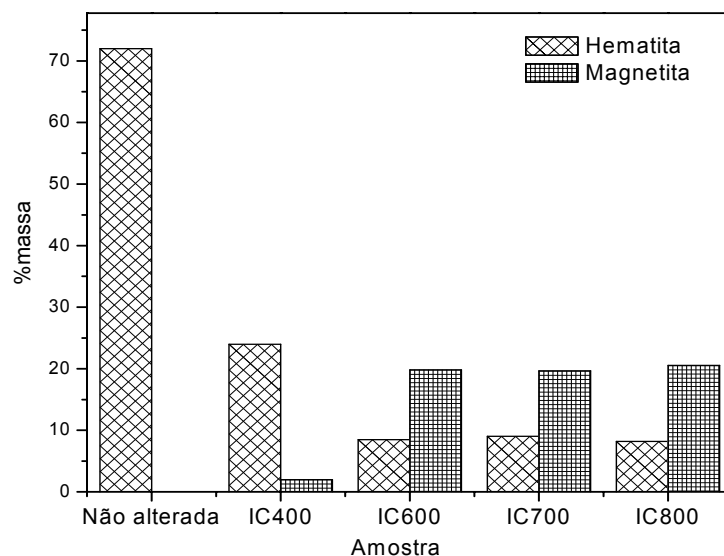


Figura 36. Teor, em massa, de magnetita e hematita nos compósitos.

A alta atividade catalítica dos compósitos aquecidos a 600, 700 e 800 °C é resultado da quantidade de Fe^{2+} produzida durante a redução de hematita para formar magnetita. Uma boa correlação linear ($R^2 = 0,98$) foi obtida entre a constante de pseudo primeira ordem em relação a concentração de azul de metileno e o teor de Fe^{2+} nos compósitos (Figura 37). Uma vez que o Fe^{2+} nos compósitos é devido à magnetita, podemos atribuir a atividade catalítica observada nos compósitos àquela fase.

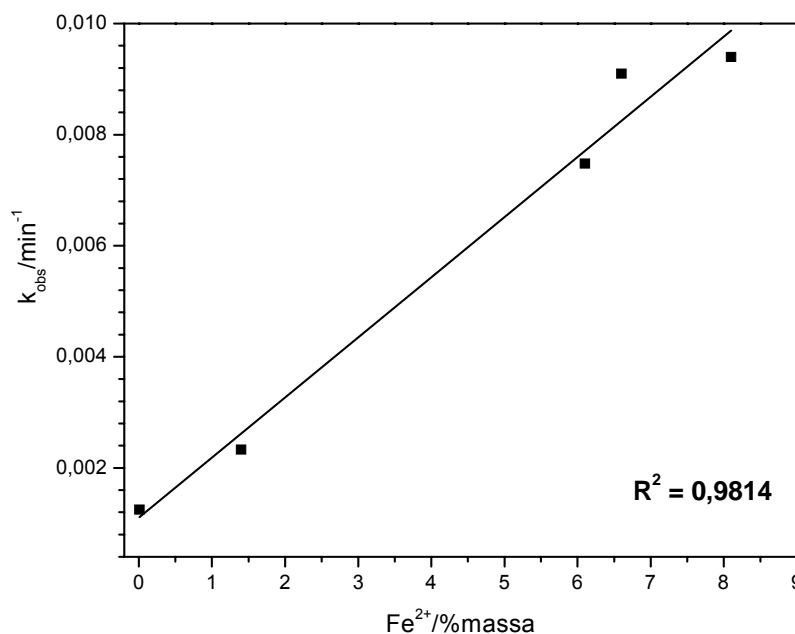


Figura 37. Constante de velocidade de degradação do azul de metileno em função do teor de Fe^{2+} .

5.4.2 Influência da razão Fe/carvão

A influência do teor de ferro na atividade catalítica dos compósitos foi estudada. Compósitos contendo 29, 20 e 14% de ferro foram preparados impregnando diferentes concentrações de sacarose na amostra de itabirito e aquecendo os mesmos a 800 °C durante 30 minutos em atmosfera de ar.

Os testes de degradação do azul de metileno (Figura 38a) indicaram uma significativa melhora na atividade catalítica dos compósitos em relação à amostra não alterada. Estes resultados sugerem a formação espécies mais reativas formadas a partir da redução química dos óxidos de ferro na amostra de solo pelo carvão. Após 60 minutos de reação o percentual de remoção de cor da solução de azul de metileno foi de 0,6, 13, 88, 94 e 100% para a amostra não alterada, carvão, ICFe29%, ICFe14% e ICFe20% respectivamente.

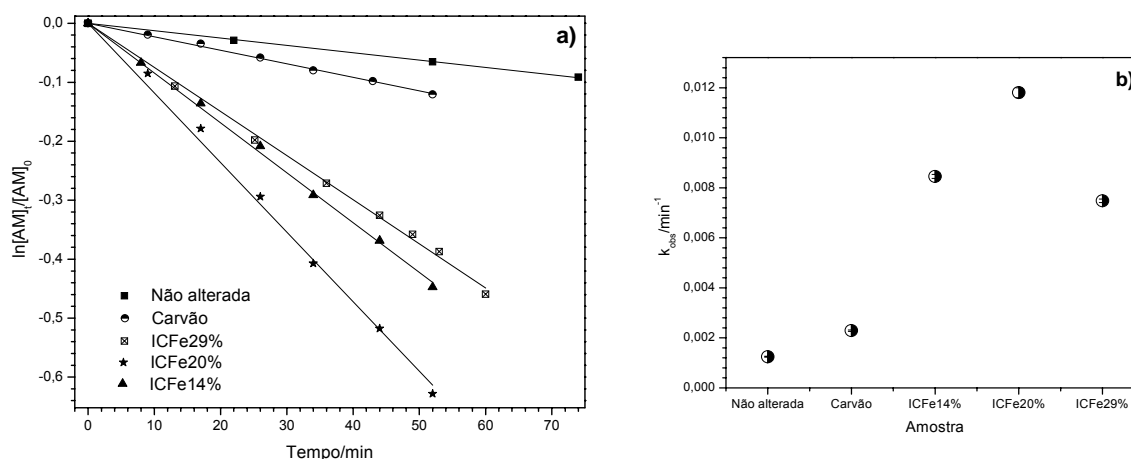
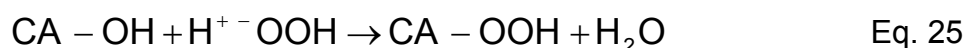


Figura 38. a) Cinética de degradação de azul de metileno na presença dos compósitos de ferro/carvão com diferentes teores de ferro, aquecidos a 800 °C em ar durante 30 minutos. $[AM]_{\text{inicial}} = 0,1 \text{ mM}$, $[H_2O_2] = 0,55 \text{ M}$, $\text{pH}_{\text{inicial}} = 6$, massa de catalisador = 30 mg. b) constantes de velocidade obtidas a partir da inclinação das retas mostradas na figura a.

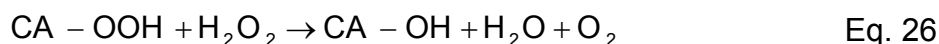
O gráfico da constante de pseudo primeira ordem em função das amostras (Figura 38b) mostrou que a atividade catalítica dos compósitos aumentou com o aumento do teor de Fe de 14 para 20%, mas diminuiu com o aumento para 29%. Essa diminuição da atividade catalítica do compósito contendo 29% de Fe pode ser devido à diminuição da área superficial (Figura 40) e do teor das fases reduzidas nos compósitos, como será discutido posteriormente.

Uma ligeira descoloração do azul de metileno na presença de carvão puro, aquecido a 800 °C, pôde ser observada. A primeira hipótese seria a adsorção de azul de metileno na superfície do carvão. No entanto, todos os materiais utilizados foram saturados com azul de metileno antes da adição de H_2O_2 . A segunda hipótese seria a redução direta do azul de metileno pelo carvão, formando intermediários incolores. Entretanto, durante os experimentos realizados foi possível observar a decomposição do H_2O_2 na presença do carvão, com conseqüente liberação de O_2 .

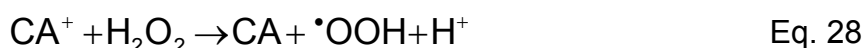
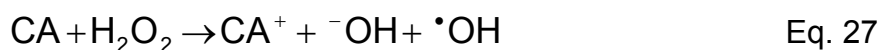
Bansal et al. (1988) sugeriu que o mecanismo de decomposição de H_2O_2 na presença de carvão ativado envolve a troca de um grupo hidroxila da superfície do carvão por um ânion do H_2O_2 (Eq. 25).



O peróxido formado na superfície do carvão aumenta o potencial padrão de redução do carvão, facilitando assim a decomposição de outra molécula de H_2O_2 com liberação de O_2 e regeneração da superfície do carvão (Eq. 26).



Além desse mecanismo de decomposição do H_2O_2 , outro mecanismo foi sugerido por Kimura et al. (1994) em que o carvão ativado transfere elétrons para o H_2O_2 em um mecanismo similar ao proposto por Haber-Weiss para a reação de Fenton (Haber and Weiss, 1934) para formar radicais hidroxila de acordo com a Eq. 27 e Eq. 28.



Assim, os radicais $^\bullet\text{OH}$ formados podem atacar a molécula de azul de metileno para formar intermediários incolores, explicando assim a atividade catalítica apresentada pelo carvão.

5.4.2.1 Caracterização

5.4.2.1.1 Análises Químicas

O teor de Fe^{2+} encontrado nos compósitos ICFe14%, ICFe20% e ICFe29% (Figura 39a) foi cerca de 5,8, 5,2 e 6,1% respectivamente. Nenhum ferro foi detectado no carvão puro. A maior razão entre os teores de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (Figura 39b) observada no compósito ICFe14% é resultado da maior proporção de carvão no compósito, o que leva a uma maior eficiência na redução dos óxidos de ferro presente na amostra de itabirito. A diminuição do teor de carvão nos compósitos produziu a uma menor razão entre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ nos compósitos ICFe20% e ICFe29%.

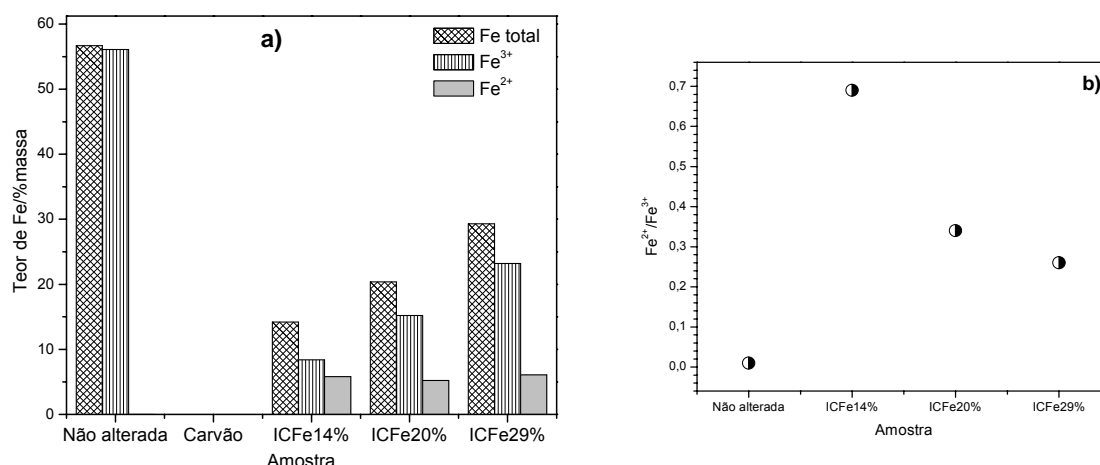


Figura 39. a) Teor de ferro total, Fe^{2+} e Fe^{3+} encontrado nos compósitos. b) Razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ nos compósitos.

5.4.2.1.2 Área superficial

A área superficial dos compósitos aumentou, em relação à amostra não alterada (Figura 40a), devido à presença de carvão. Entretanto, estes valores diminuem com o aumento do teor de Fe nos compósitos (Figura 40b). Essa diminuição da área superficial está diretamente relacionada com a ocupação dos poros do carvão pelos óxidos de ferro, naqueles compósitos.

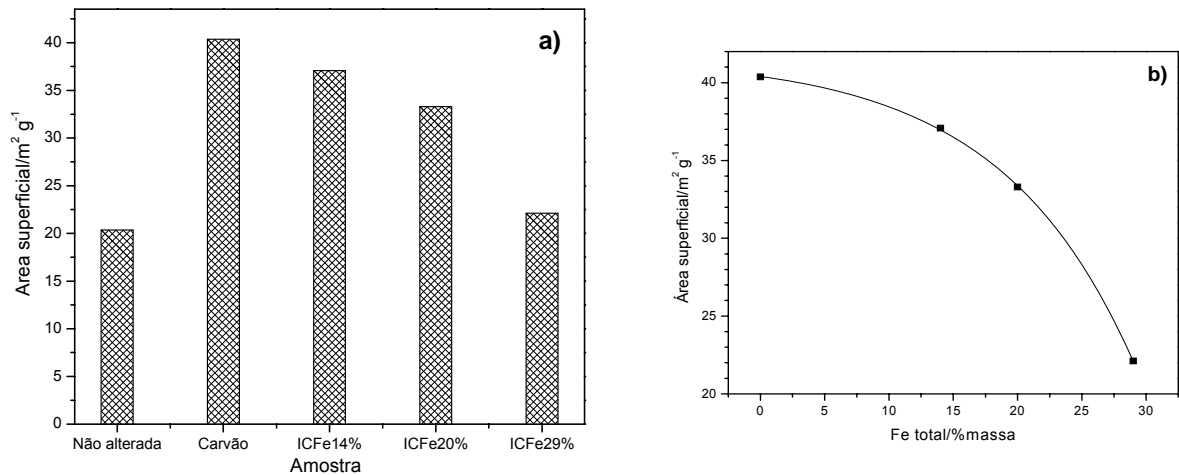


Figura 40. Área superficial dos compósitos obtida pelo método do azul de metileno.

5.4.2.1.3 Difratometria de raios X

A análise dos difratogramas de raios X (Figura 41) indicou que após o tratamento químico de redução da amostra não alterada com carvão, magnetita foi formada. Além disso, foi possível observar uma diminuição na intensidade relativa da reflexão (1 0 4), em $2\theta = 38,7^\circ$, da hematita quando o teor de ferro nos compósitos diminuiu, indicando que a redução química de hematita foi melhorada na presença de maiores quantidades de carvão. Além de magnetita e hematita, wustita (FeO) pôde ser diagnosticada nos compósitos ICFe14% e ICFe20% através das reflexões (2 0 0) e (2 2 0) centradas em $49,4$ e $72,6^\circ 2\theta$ respectivamente. O difratograma do carvão puro apresentou uma intensa banda alargada entre $15,7 - 43,4^\circ 2\theta$ e uma banda menos intensa entre $45,0 - 60,0$, indicando a natureza amorfa do carvão.

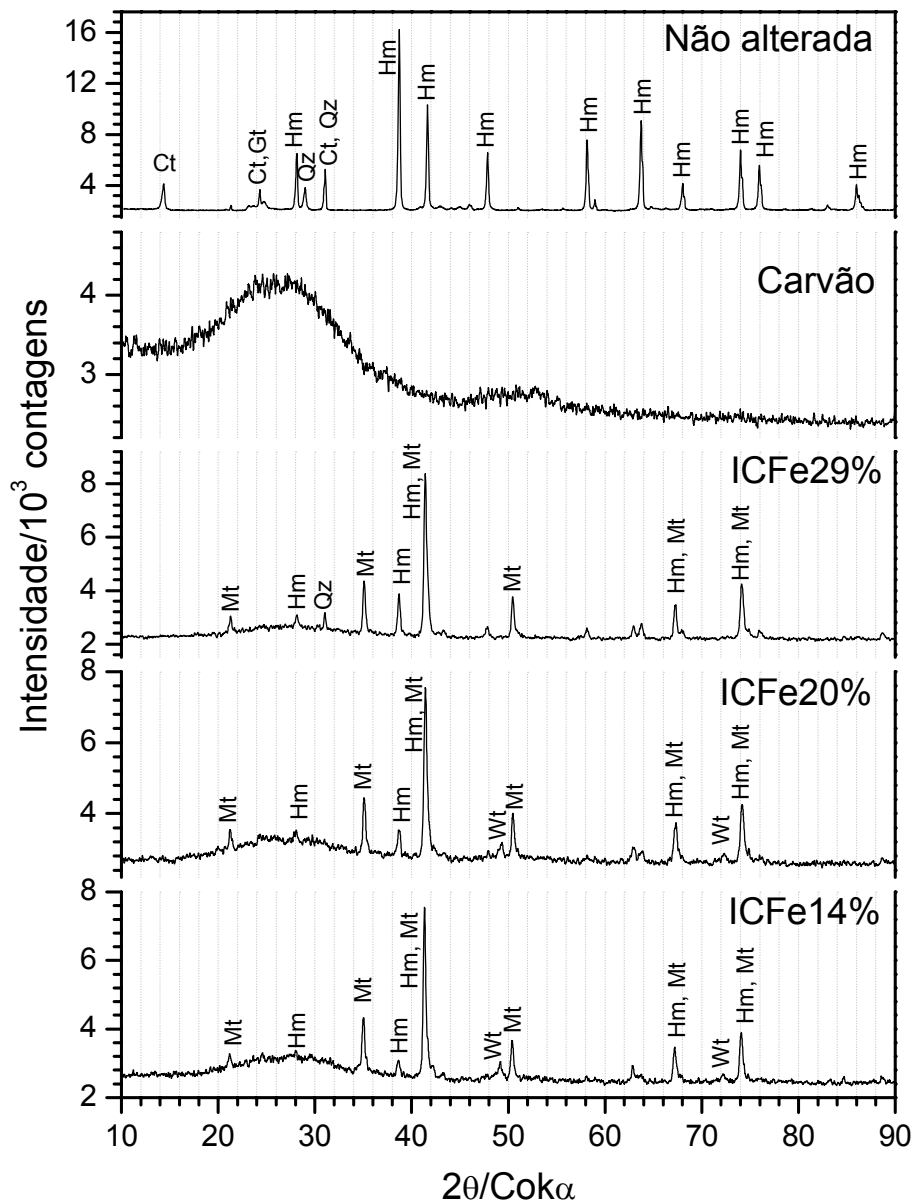


Figura 41. Difratomogramas de raios X da amostra não alterada, do carvão puro aquecido a 800 °C e dos compósitos contendo diferentes teores de ferro.

Os parâmetros hiperfinos (Tabela 14) obtidos do ajustes dos espectros Mössbauer a 298 K (Figura 42) confirmaram a formação de magnetita em todos os compósitos de acordo com os resultados obtidos através do DRX. A razão entre as áreas relativas do octaedro e tetraedro da magnetita (Tabela 13), indicaram que o ICFe29% possui a maior proporção de ferro no sítio octaédrico do que os outros compósitos. É provável, baseando-se na análise química de Fe^{2+} , que a substituição isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} seja a principal responsável pela diminuição da ocupação iônica de cátions de ferro na estrutura da magnetita presente nos

compósitos e esta substituição foi mais intensa nos compósitos contendo 20 e 14% de Fe. Nos compósitos contendo 14% e 20% de ferro observou-se ainda a presença de wüstita. Hematita ainda pôde ser observada em todos os espectros indicando que ela não foi completamente reduzida ou foi novamente formada devido à oxidação de magnetita pelo oxigênio do ar, de acordo com a Eq. 29.



Tabela 13. Razão entre as áreas relativas do octaédrico e tetraédrico da magnetita, corrigida pela fração livre de recuo de ambos os sítios.

Amostra	$AR_{\{Fe^{2,5+}\}} / AR_{[Fe^{3+}]}$
Fe ₃ O ₄ ideal	1,88
ICFe14%	1,14
ICFe20%	1,12
ICFe29%	1,30

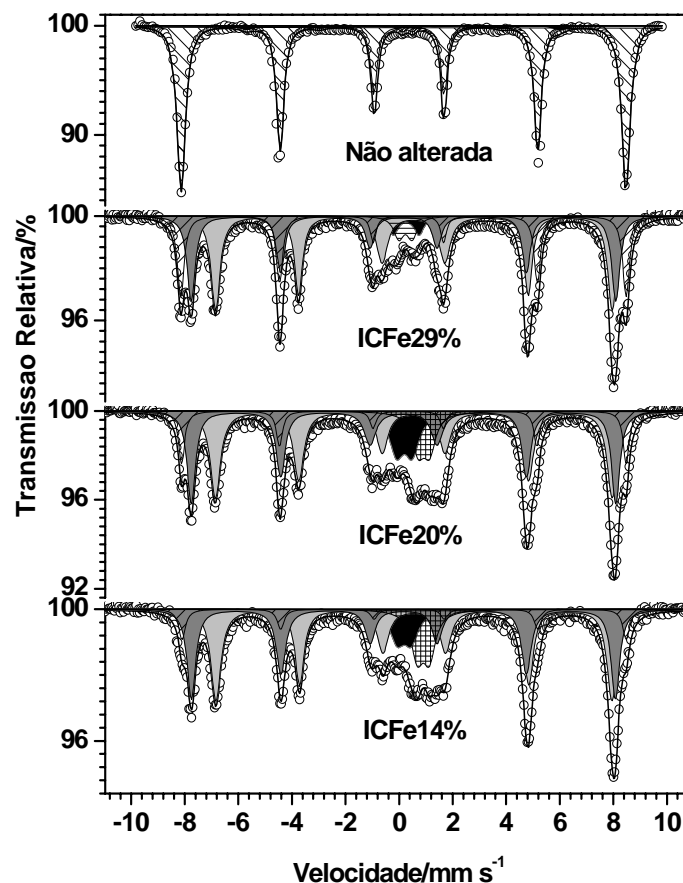


Figura 42. Espectros Mössbauer, obtidos a 298 K, da amostra de Itabirito não alterada e dos compósitos com diferentes teores de ferro/carvão aquecidos a 800 °C durante 30 minutos em atmosfera de ar.

Tabela 14. Parâmetros hiperfinos obtidos a partir do ajuste dos espectros Mössbauer mostrados na Figura 42.

Amostra	Sítio de ^{57}Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	AR/%
Não alterada	Hematita	0,36(2)	-0,20(1)	51,5(1)	0,28(1)	90,0(8)
	Goethita	0,37(1)	-0,28(2)	36,2(4)	0,50(2)	9,0(6)
	Fe^{3+}	0,40(3)	0,39(3)		0,30(2)	1,0(2)
ICFe14%	Fe^{3+}	0,31(2)	0,52(2)		0,65(4)	8(1)
	Wustita	1,01(2)	0,45(2)		0,55(3)	11(1)
	{Magnetita}	0,66(3)	-0,01(1)	45,8(2)	0,50(4)	40(1)
	[Magnetita]	0,27(2)	-0,01(1)	49,1(1)	0,44(3)	33(1)
	Hematita	0,38(1)	-0,19(1)	51,4(3)	0,31(1)	8,0(5)
ICFe20%	Fe^{3+}	0,32(1)	0,59(2)		0,65(4)	10(1)
	Wustita	1,05(2)	0,42(1)		0,55(4)	8,0(4)
	{Magnetita}	0,66(3)	0,00(1)	45,9(1)	0,50(2)	38(1)
	[Magnetita]	0,28(2)	0,00(1)	49,1(2)	0,52(3)	32(1)
	Hematita	0,38(1)	-0,16(1)	51,5(2)	0,27(1)	12,0(5)
ICFe29%	Fe^{3+}	0,38(3)	0,96(2)		0,45(2)	4,0(3)
	Fe^{3+}	0,35(4)	0,50(3)		0,45(2)	4,0(4)
	{Magnetita}	0,66(2)	0,02(1)	46,0(1)	0,50(4)	40(2)
	[Magnetita]	0,28(1)	0,00(1)	49,2(2)	0,40(2)	29(1)
	Hematita	0,37(2)	-0,19(2)	51,6(2)	0,26(1)	23(1)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo magnético hiperfino; Γ = largura de linha a meia altura; AR = área subspectral. { } = sítio octaédrico, [] = sítio tetraédrico

As proporções aproximadas, dadas em %massa, das fases contendo ferro são mostradas na Figura 43. Observou-se que a amostra ICFE29% possui o maior teor de magnetita. No entanto, a sua atividade catalítica foi a menor entre os compósitos aqui analisados. Embora, a quantidade de magnetita varie nos compósitos, a quantidade de Fe^{2+} total foi praticamente constante (Figura 39a). Assim, a influência de Fe^{2+} sozinha não é suficiente para explicar maior atividade catalítica apresentada pela amostra ICFE20% (Figura 38).

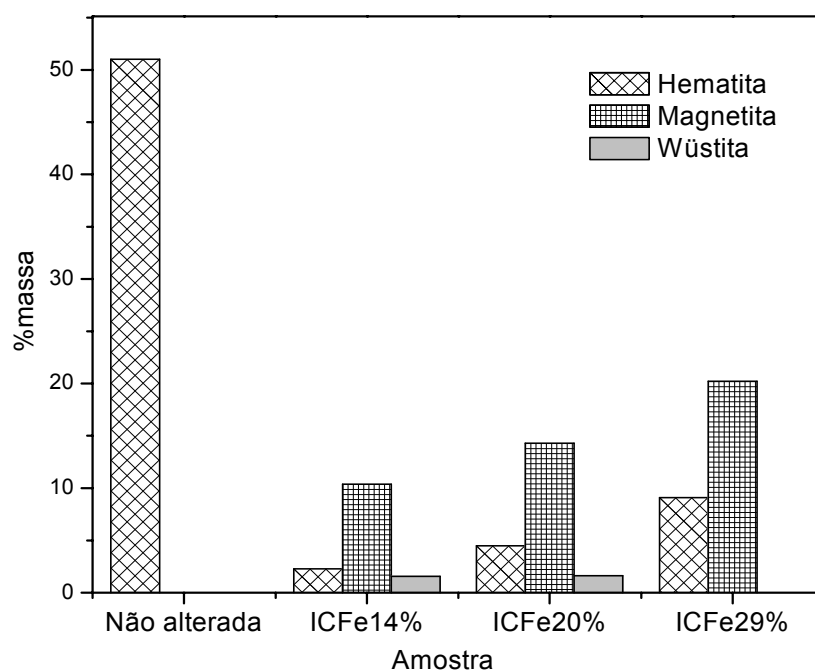


Figura 43. Proporção em massa das fases de ferro obtidas através das áreas Mössbauer e da análise de Fe total. As frações livres de recuo de cada óxido não foram levadas em consideração no cálculo, portanto essas proporções são aproximadas.

A Figura 44 mostrou que o valor da constante de velocidade de degradação do azul de metileno aumentou com o aumento da área superficial. Além disso, é possível que a wüstita participe de processos de transferência de elétrons com a magnetita, melhorando assim a atividade catalítica dos compósitos, similarmente ao papel do Fe metálico no sistema $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (Costa et al. (2008); Moura, et al. (2005)), ou que participe diretamente da ativação do H_2O_2 para formar radicais hidroxila. Todos esses fatores combinados fazem com que a amostra ICFe20%, seja mais ativa que os outros compósitos dentro dessa série.

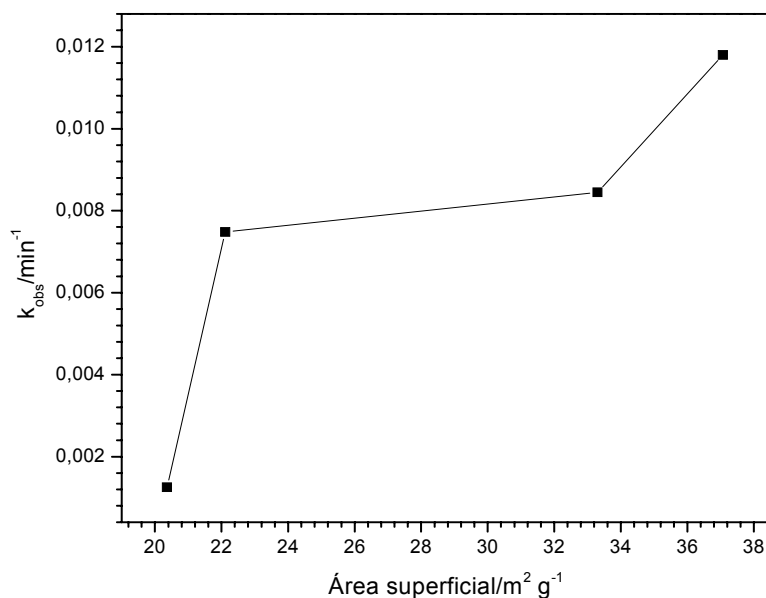


Figura 44. Constante de velocidade de degradação do azul de metileno em função da área superficial dos compósitos.

5.4.3 Influência do tempo de aquecimento dos compósitos

A influência do tempo de aquecimento dos compósitos foi estudada. O compósito contendo 29% de Fe total, foi aquecido a 800 °C durante 30, 60, 90 e 120 minutos. A atividade catalítica dos compósitos obtidos foi testada na reação de descoloração do azul de metileno (Figura 45a).

Os resultados obtidos indicaram que a eficiência catalítica dos compósitos aumentou com o tempo de aquecimento até 90 min. Após esse tempo a atividade catalítica foi significativamente diminuída (Figura 45b), devido à oxidação da fase ativa.

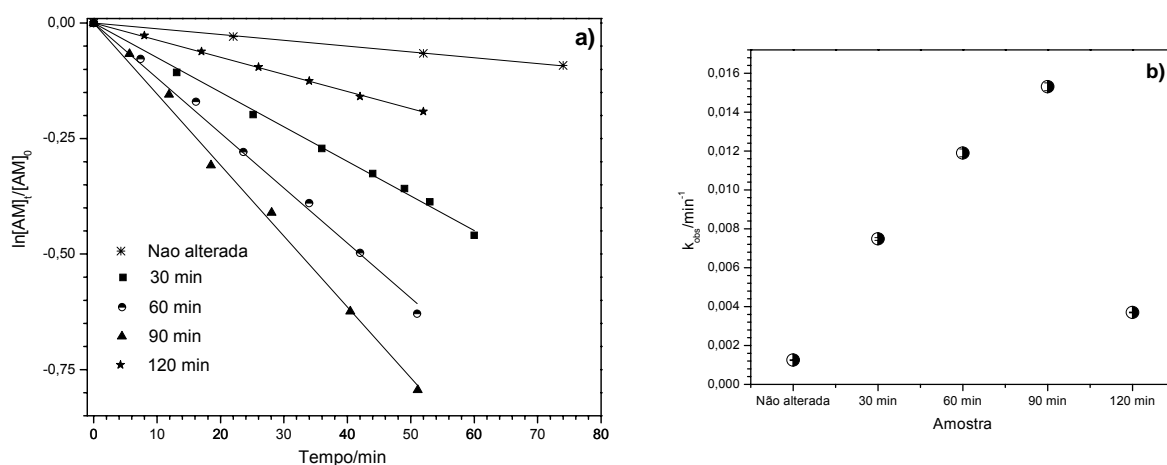


Figura 45. a) Cinética de degradação de azul de metileno na presença dos compósitos ferro/carvão aquecidos a 800 °C em atmosfera de ar durante 30, 60, 90 e 120 minutos. [AM]_{inicial} = 0,1 mM, [H₂O₂] = 0,55 M, pH_{inicial} = 6, massa de catalisador = 30 mg. b) constantes de velocidade obtidas a partir da inclinação das retas mostradas na figura (a).

5.4.3.1 Caracterização

A análise química de Fe total (Figura 46a) mostrou um aumento sistemático de Fe total com o aumento do tempo de aquecimento, indicando que o carvão está sendo consumido no processo de redução das de ferro presentes na amostra de itabirito. A Figura 46b mostra que a razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ nos compósitos aumenta nos primeiros 30 minutos de aquecimento e então diminui ligeiramente após 60 min, volta a aumentar ligeiramente em 90 min e diminui drasticamente após 120 min, indicando que praticamente nenhum Fe^{2+} deve estar presente naquele compósito.

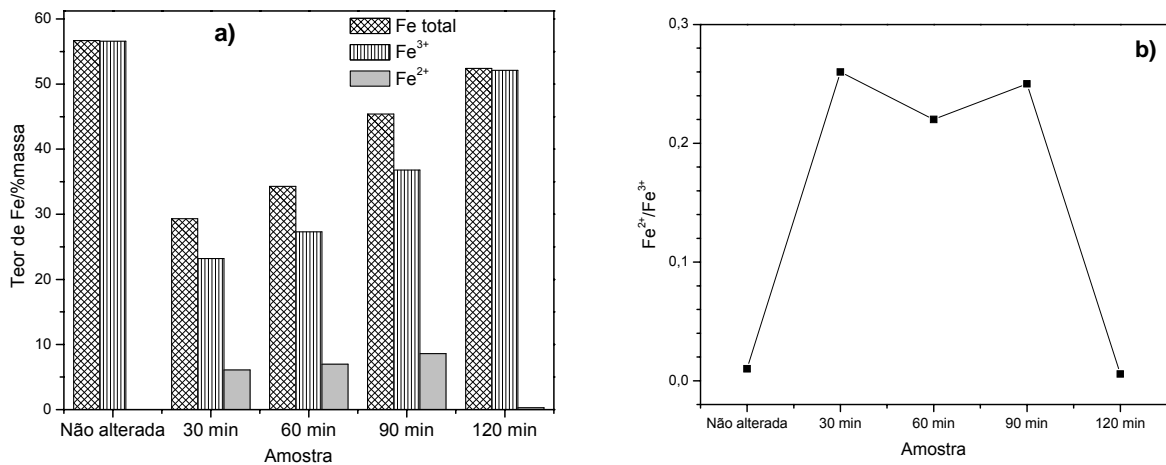


Figura 46. a) Teor de ferro total, Fe^{2+} e Fe^{3+} encontrado nos compósitos. B) Razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ nos compósitos.

A área superficial dos compósitos aquecidos a 60 e 90 min aumenta de 22 para 30 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ após 60 e 90 min de aquecimento e então volta a diminuir para 21 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ após o tratamento térmico durante 120 min.

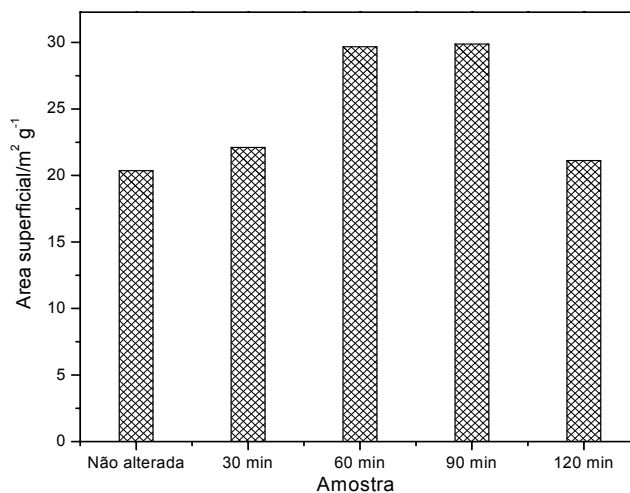


Figura 47. Área superficial dos compósitos obtida pelo método do azul de metileno.

Os difratogramas de raios X dos compósitos (Figura 48) mostraram que as principais fases cristalinas presentes foram magnetita e hematita, confirmadas através dos parâmetros de rede mostrados na Tabela 15. Observou-se nos difratogramas que nos primeiros 30 minutos de aquecimento houve uma forte diminuição da intensidade da reflexão (1 0 4) da hematita ($38,7^\circ 2\theta$) e o aparecimento de magnetita, que pode ser facilmente visualizado no difratograma através da reflexão (2 2 0), $2\theta = 35,1^\circ$. Isto indica a redução química da hematita para formar magnetita como já foi mostrado anteriormente. Após 60 minutos de reação, observou-se que a intensidade da reflexão (1 0 4) da hematita aumentou em relação à reflexão (2 2 0) da magnetita. Isto mostra claramente que após 60 minutos de aquecimento parte da magnetita obtida anteriormente foi oxidada para formar hematita. Isto se deve a diminuição da quantidade de carvão no compósito com o aumento do tempo de aquecimento. Após 90 minutos de aquecimento, a magnetita foi quase completamente oxidada, como pode ser observado através da baixa intensidade da reflexão 2 2 0 ($35,1^\circ 2\theta$). E finalmente após 120 minutos de aquecimento dos compósitos, a magnetita foi completamente oxidada a hematita e, desse modo, nenhuma reflexão de magnetita pôde ser observada no difratograma.

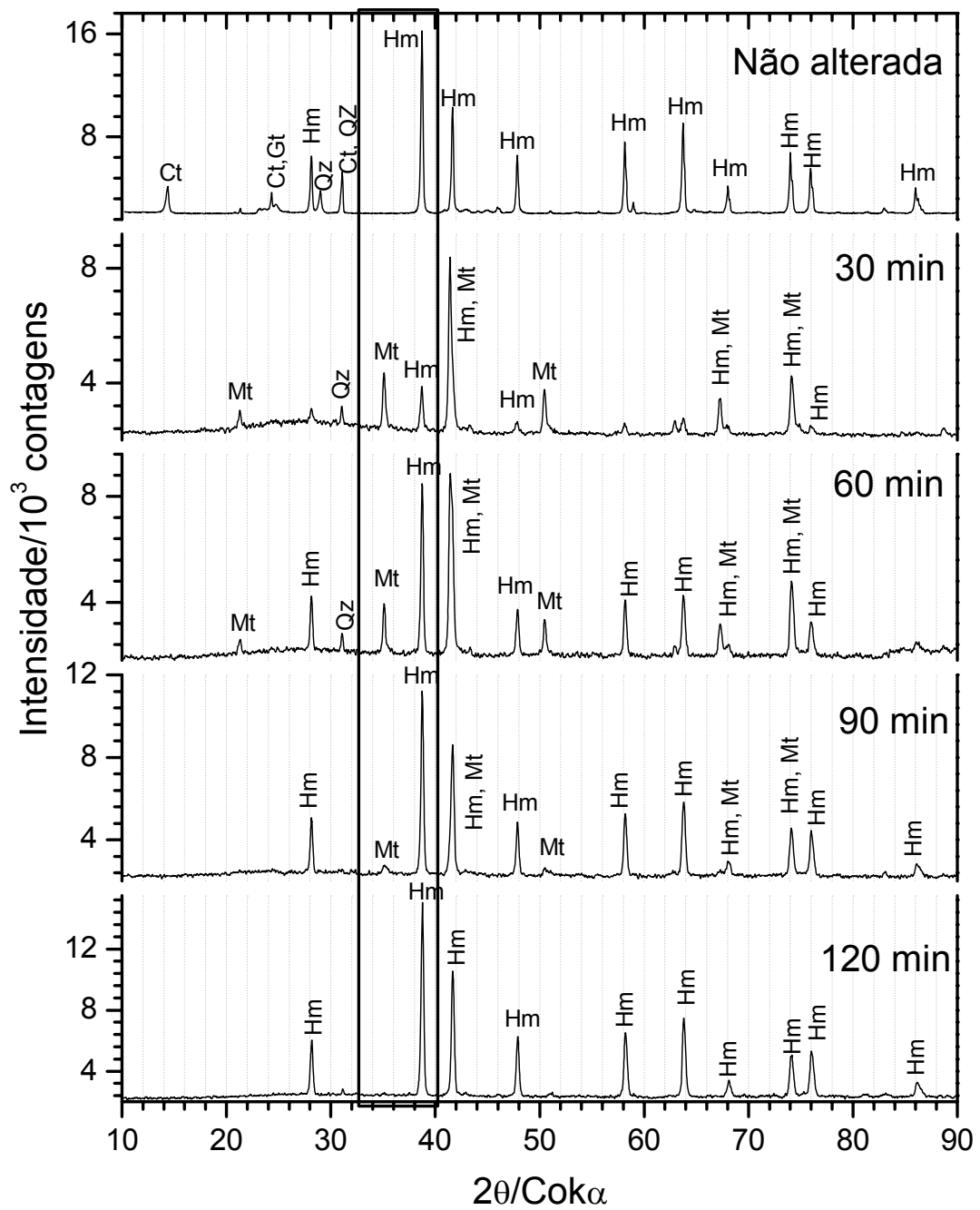
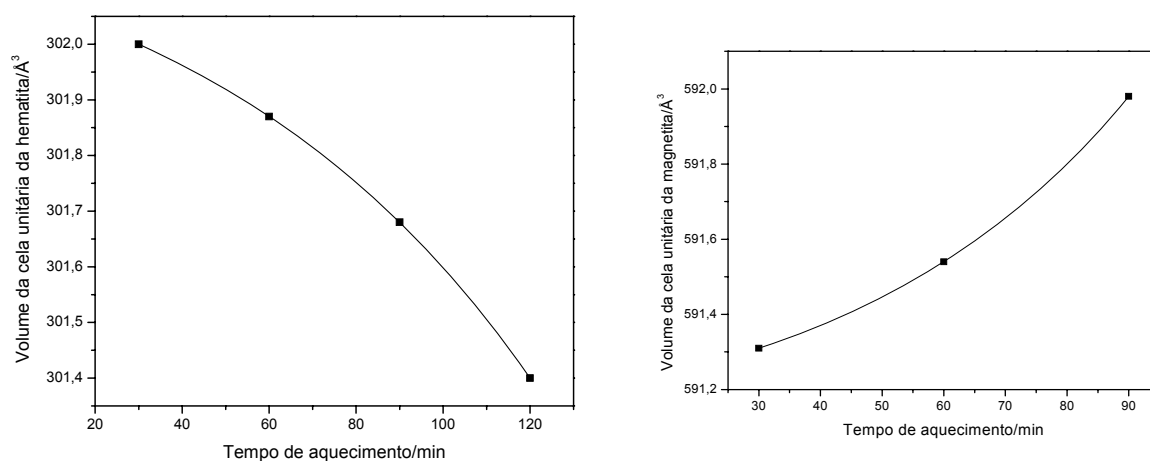


Figura 48. Difratoograma de raios X (método do pó) da amostra não alterada e dos compósitos aquecidos durante 30, 60, 90 e 120 min.

Tabela 15. Parâmetros de rede obtidos através do refinamento Rietveld.

Amostra	Fase cristalina	Parâmetro de rede/Å		
Não alterada	Hematita-1	a = 5,0363(1)	b = 5,0363(1)	c = 13,74543(3)
	Hematita-2	a = 5,0411(2)	b = 5,0411(2)	c = 13,7807(7)
30 min	Hematita	a = 5,0316(3)	b = 5,0316(3)	c = 13,774(1)
	Magnetita	a = 8,3934(3)	b = 8,3934(3)	c = 8,3934(3)
60 min	Hematita	a = 5,0350(2)	b = 5,0350(3)	c = 13,7492(8)
	Magnetita	a = 8,3945(3)	b = 8,3945(3)	c = 8,3945(3)
90 min	Hematita	a = 5,0343(2)	b = 5,0343(2)	c = 13,7447(6)
	Magnetita	a = 8,3966(7)	b = 8,3966(7)	c = 8,3966(7)
120 min	Hematita	a = 5,0330(1)	b = 5,0330(1)	c = 13,7390(5)

Observou-se ainda, a partir do refinamento dos difratogramas, uma diminuição no volume da cela unitária da hematita com o aumento do tempo de aquecimento (Figura 49). É possível que essa diminuição seja devido a reações de estado sólido com algum óxido de alumínio que possa ter sido formado durante a transformação de gibbsita ou até mesmo devido ao processo metacaulinização da caulinita presente na amostra não alterada. Por outro lado, observou-se um aumento no volume da cela unitária da magnetita com o aumento do tempo de aquecimento, indicando que o Fe^{2+} presente no sítio octaédrico aumentou com o aumento da temperatura de aquecimento até 90 min. Isso está em perfeito acordo com o teor de Fe^{2+} encontrado na análise química e com razão de áreas relativas da magnetita obtidas através dos ajustes dos espectros Mössbauer (Tabela 17), que mostrou que com o aumento da temperatura, aumenta a ocupação do sítio octaédrico, ou seja, a quantidade de Fe^{2+} .

**Figura 49.** Variação do volume da cela unitária da hematita.

O tamanho médio de cristalito (Tabela 16) obtido para magnetita e hematita nos compósitos não apresentou nenhuma mudança significativa com o aumento do tempo de aquecimento.

Tabela 16. Dimensão média de cristalitos (DMC) obtida através da equação de Scherrer.

Amostra	Fase cristalina	DMC/nm
30 min	Hematita	36(2)
	Magnetita	39(2)
60 min	Hematita	41(2)
	Magnetita	42(2)
90 min	Hematita	37(1)
	Magnetita	32(3)
120 min	Hematita	36(1)

Os parâmetros hiperfinos (Tabela 18) obtidos através do ajuste dos espectros Mössbauer (Figura 50) confirmaram a presença de magnetita e hematita, já observadas no DRX. A diminuição do teor de magnetita nos compósitos em função do tempo de aquecimento foi facilmente observada através dos espectros (Figura 50). As setas apontam apenas para o sítio octaédrico, mas observem que a intensidade do sítio tetraédrico também diminui. A Figura 51 mostra os teores de magnetita e hematita, já corrigidos pela fração livre de recuo de cada óxido. É possível observar claramente um aumento sistemático de hematita e uma diminuição nos teores de magnetita com o tempo de aquecimento dos compósitos após 30 minutos de aquecimento.

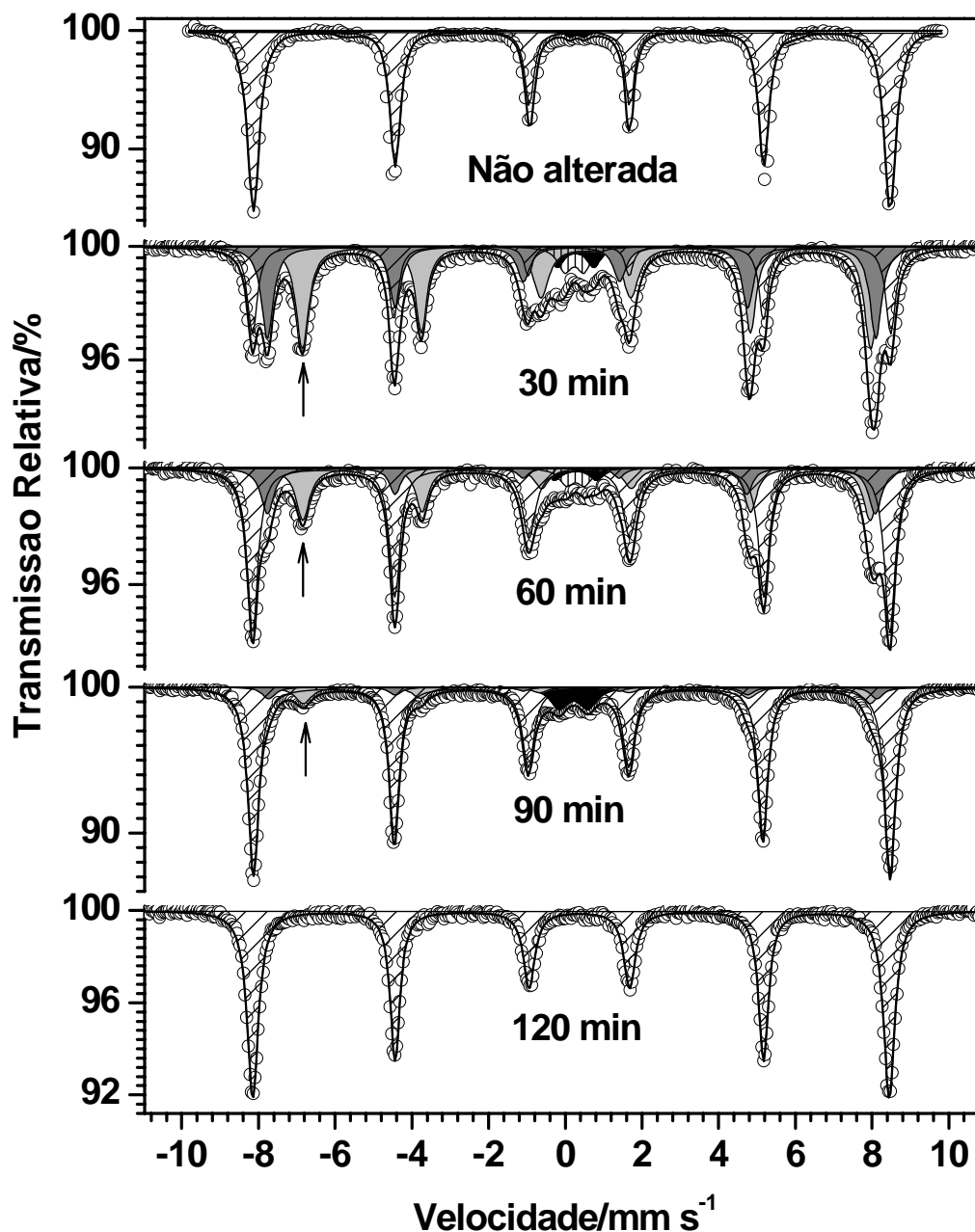


Figura 50. Espectros Mössbauer, obtidos a 298 K, da amostra de Itabirito não alterada e dos compósitos, a base de ferro/carvão, aquecidos a 800 °C em atmosfera de ar durante 30, 60, 90 e 120 minutos.

Tabela 17. Razão entre as áreas relativas do sítio octaédrico e tetraédrico da magnetita, corrigida pela fração livre de recuo de ambos os sítios.

Amostra	$AR_{\{Fe^{2,5+}\}} / AR_{[Fe^{3+}]}$
Fe ₃ O ₄ ideal	1,88
30 min	1,30
60 min	1,57
90 min	1,80
120 min	-

Tabela 18. Parâmetros hiperfinos obtidos a partir do ajuste dos espectros Mössbauer mostrados na Figura 50.

Amostra	Sítio de ^{57}Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	AR/%
Não alterada	Hematita	0,36(2)	-0,20(1)	51,5(1)	0,28(1)	90,0(8)
	Goethita	0,37(1)	-0,28(2)	36,2(4)	0,50(2)	9,0(6)
	Fe^{3+}	0,40(3)	0,39(3)		0,30(2)	1,0(2)
30 min	Fe^{3+}	0,38(3)	0,96(2)		0,45(2)	4,0(3)
	Fe^{3+}	0,35(4)	0,50(3)		0,45(2)	4,0(4)
	{Magnetita}	0,66(2)	0,02(1)	46,0(1)	0,50(4)	40(2)
	[Magnetita]	0,28(1)	0,00(1)	49,2(2)	0,40(2)	29(1)
	Hematita	0,37(2)	-0,19(2)	51,6(2)	0,26(1)	23(1)
60 min	Fe^{3+}	0,37(2)	1,09(2)		0,45(2)	2,0(3)
	Fe^{3+}	0,37(2)	0,47(2)		0,45(2)	3,0(4)
	{Magnetita}	0,65(3)	0,00(1)	45,9(1)	0,46(1)	22,0(9)
	[Magnetita]	0,25(1)	0,00(1)	49,1(1)	0,35(2)	14,0(5)
	Hematita	0,36(1)	-0,21(2)	51,5(2)	0,42(2)	58(2)
90 min	Fe^{3+}	0,34(2)	0,75(1)		0,55(3)	6,0(5)
	{Magnetita}	0,65(3)	0,06(1)	45,8(2)	0,50(2)	9,0(8)
	[Magnetita]	0,30(1)	0,04(2)	49,2(2)	0,40(1)	5,0(4)
	Hematita	0,38(2)	-0,18(1)	51,5(2)	0,37(2)	79(2)
120 min	Hematita	0,36(1)	-0,22(2)	51,5(1)	0,37(2)	100,0(3)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo magnético hiperfino; Γ = largura de linha a meia altura; AR = área subespectral. { } = sítio octaédrico, [] = sítio tetraédrico. Mt = magnetita, Hm = hematita.

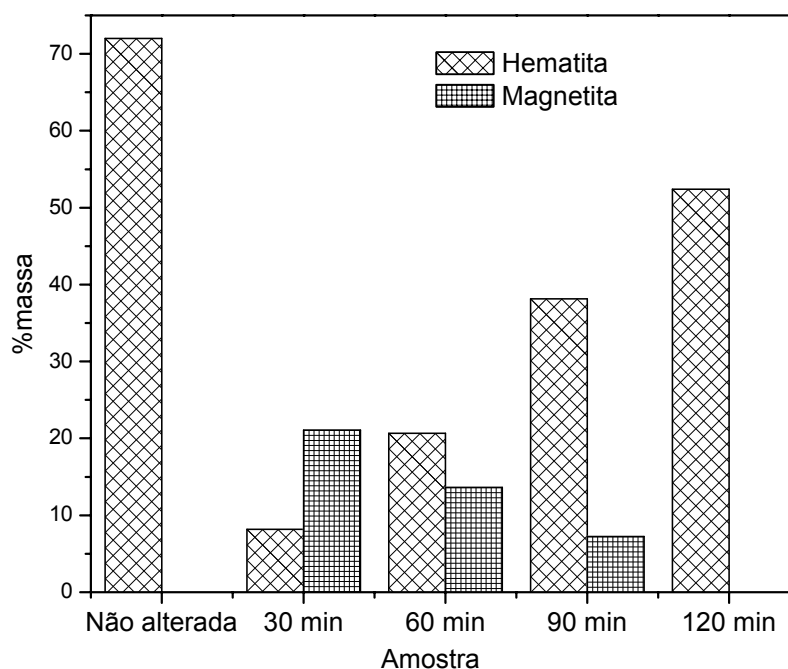


Figura 51. Teores de hematita e magnetita nos compósitos aquecidos a 800 °C durante 30, 60, 90 e 120 minutos.

O aumento da constante de velocidade de degradação do azul de metileno em função do tempo de aquecimento até 90 minutos mostrou mais uma vez a importância de Fe^{2+} para um sistema Fenton ativo.

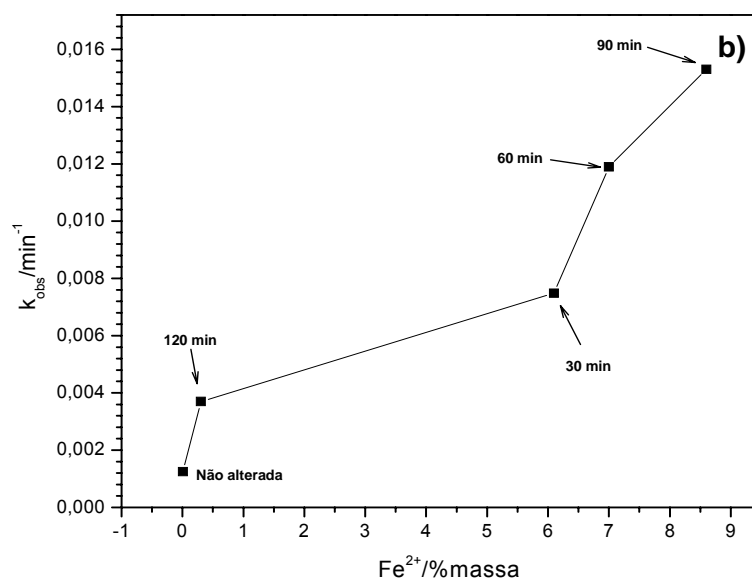


Figura 52. Constante de velocidade de degradação do azul de metileno em função do teor de Fe^{2+} nos compósitos.

5.4.4 Influência do teor de Co nos compósitos

Os metais de transição, especialmente Co e Mn, têm sido usados para melhorar a eficiência catalítica de óxidos de ferro puros, como por exemplo, a

magnetita (Costa et al., 2003; Costa et al., 2006). Aqui, nós preparamos compósitos impregnando sacarose e diferentes quantidades de cobalto na amostra de itabirito que foi posteriormente aquecida a 800 °C durante 30 minutos em atmosfera de ar. Os compósitos obtidos foram rotulados de acordo com o seu teor de cobalto.

A eficiência catalítica na reação de degradação do azul de metileno foi estudada (Figura 53). Os resultados obtidos indicaram que as pequenas quantidades de cobalto nos compósitos foram suficientes para aumentar significativamente a atividade catalítica daqueles materiais. Nos primeiros 16 minutos a cor da solução de azul de metileno foi 100% removida ao usar o compósito contendo 2% de Co. Ao usar os compósitos contendo 0, 0,5 e 1% de Co o percentual de remoção de cor foi igual a 4, 23 e 71% respectivamente, nos primeiros 16 min de reação. Apenas 2% da descoloração do corante foi conseguida ao usar Co_3O_4 /carvão aquecido a 800°C nos primeiros 16 minutos de reação. Observou-se na Figura 53b que a constante de velocidade de degradação do corante está diretamente relacionada com a quantidade de cobalto nos compósitos, ou seja, quanto maior o teor de cobalto, maior a constante de velocidade.

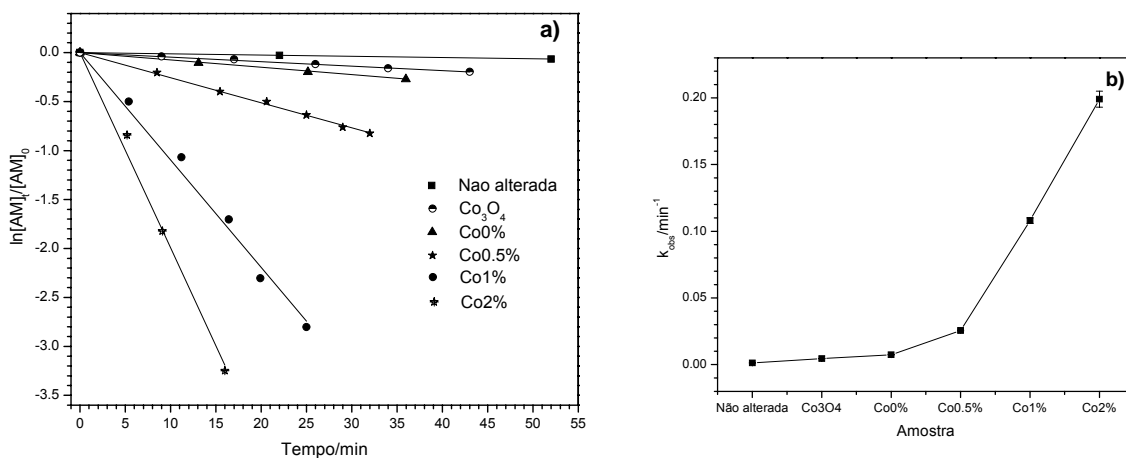


Figura 53. a) Cinética de degradação de azul de metileno na presença dos compósitos ferro/carvão contendo diferentes teores de cobalto. Os compósitos foram aquecidos a 800 °C em atmosfera de ar durante 30 minutos. $[\text{AM}]_{\text{inicial}} = 0,2$ mM, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,55$ M, $\text{pH}_{\text{inicial}} = 6$, massa de catalisador = 30 mg. b) constantes de velocidade obtidas a partir da inclinação das retas mostradas na figura a.

5.4.4.1 Caracterização

5.4.4.1.1 Análises Químicas

A análise química de Fe total (Figura 54) indicou aproximadamente 29% de Fe em todos os compósitos. Observou-se ainda um aumento no teor de Fe^{2+} a medida que o teor de Co aumenta Figura 54b. O teor de cobalto encontrado nos compósitos foi 0,5, 1 e 2%.

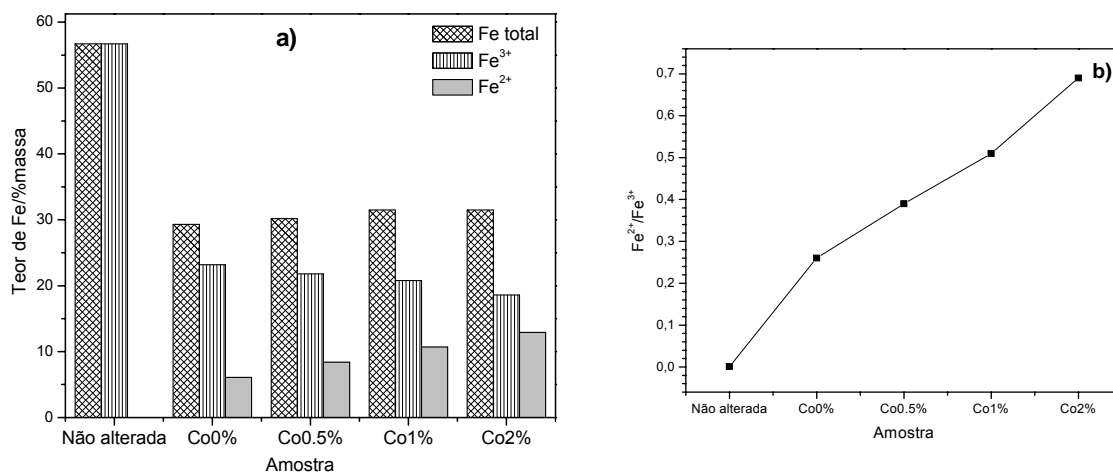


Figura 54. a) Teor de ferro total, Fe²⁺ e Fe³⁺ encontrado nos compósitos. b) Razão Fe²⁺/Fe³⁺ nos compósitos.

5.4.4.1.2 Difratomia de raios X

A análise dos difratogramas de raios X (Figura 55) indicou a presença de magnetita e hematita em todos os compósitos. Nos compósitos contendo 1 e 2% de cobalto, wustita pôde também ser observada. A amostra de Co₃O₄ foi obtida através do aquecimento de CoSO₄.7H₂O a 800°C em atmosfera de ar durante 30 min. Apenas reflexões referentes ao Co₃O₄ foram identificadas nessa amostra. A característica amorfa observada nos compósitos contendo 0, 0.5, 1 e 2% de Co foi devido ao carvão presente naqueles materiais.

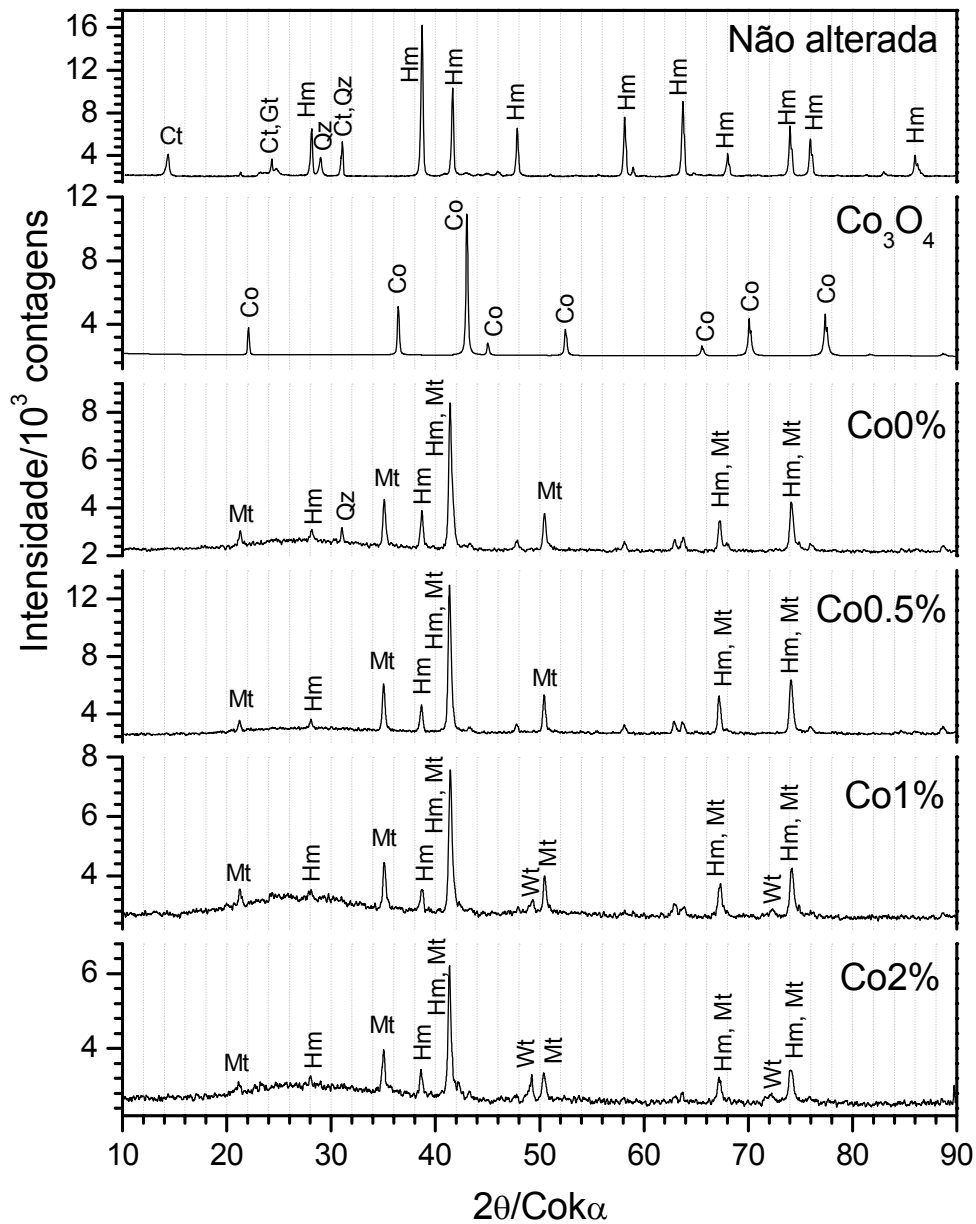


Figura 55. Difratograma de raios X (método do pó) da amostra não alterada e dos compósitos contendo diferentes teores de cobalto.

A diminuição da intensidade da reflexão (1 0 4) da hematita e o aparecimento de reflexões correspondentes à magnetita confirmaram a redução química de hematita nos compósitos. Os parâmetros de rede obtidos para a magnetita (Tabela 19) foram menores que os encontrados para a magnetita estequiométrica ($a = 8,3960 \text{ \AA}$). Entretanto, a atribuição de cobalto na estrutura da magnetita não é simples porque nos compósitos, três principais fatores podem contribuir para a diminuição do parâmetro de rede da magnetita:

- (i) oxidação parcial de Fe^{2+} (raio iônico em coordenação octaédrica = 78 pm) a Fe^{3+} (65 pm);
- (ii) substituição isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} (53 pm), devido ao alumínio presente na estrutura da hematita e/ou reações de estado sólido com Al^{3+} presente na caulinita e gibbsita;
- (iii) substituição de Fe por cobalto (Co^{2+} = 74 pm, Co^{3+} = 61 pm) na estrutura da magnetita.

A substituição de Fe^{2+} por Co^{2+} ou Co^{3+} levaria a uma diminuição nos parâmetros de rede, no entanto, a substituição de Fe^{3+} por Co^{2+} é esperado aumentar aqueles parâmetros.

A razão de ocupação iônica dos átomos de Fe nos sítios octaédrico e tetraédrico da magnetita (Tabela 20), obtida através das medidas Mössbauer, indicou que a ocupação total do Fe no sítio octaédrico foi menor que ocupação esperada para uma magnetita ideal em todos os compósitos preparados. Isso está de acordo com os a diminuição dos parâmetros de rede observada através das medidas de raios X. Entretanto, o compósito contendo 0% de Co, também apresentou uma acentuada diminuição no conteúdo de Fe presente no sítio octaédrico da magnetita e por isso, não é possível afirmar que essa diminuição tanto no parâmetro de rede, quanto na razão de ocupação iônica do Fe é devido a inserção de cobalto na estrutura da magnetita.

Tabela 19. Parâmetros de rede cúbicos da magnetita, obtidos através do refinamento Rietveld.

Amostra	Parâmetros de rede, a/Å
Co0%	8,3934(3)
Co0.5%	8,3945(3)
Co1%	8,3938(6)
Co2%	8,3920(5)

Tabela 20. Razão entre as áreas relativas do sítio octaédrico e tetraédrico da magnetita, corrigida pela fração livre de recuo de ambos os sítios.

Amostra	$AR_{\{\text{Fe}^{2,5+\}}}/AR_{[\text{Fe}^{3+}]}$
Fe_3O_4 ideal	1,88
Co0%	1,30
Co0,5%	1,39
Co1%	1,38
Co2%	1,27

5.4.4.1.3 Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe

Os espectros Mössbauer dos compósitos obtidos a 298 K (Figura 56) mostraram claramente a redução química do Fe^{3+} estrutural para formar magnetita. Podemos observar ainda a partir dos espectros Mössbauer, a formação de wüstita nos compósitos contendo 1 e 2% de Co, a qual não pôde ser observada nos compósitos contendo 0 e 0.5% de Co. Darken e Gurry (1945 e 1946) mostraram que a wüstita é instável em temperaturas menores que 843 K e desproporciona em Fe metálico e magnetita. Li et al. (2004) mostraram que a presença de cálcio pode estabilizar a estrutura da wüstita prevenindo assim o desproporcionamento. Dentro deste contexto, os altos valores de desdobramento quadrupolar ($\Delta = 0,43$ e $0,51$) encontrado nos compósitos contendo 1 e 2% de Co respectivamente (Tabela 21), indicando o desvio da simetria cúbica da estrutura da wüstita pode ser devido à presença de cobalto em sua estrutura.

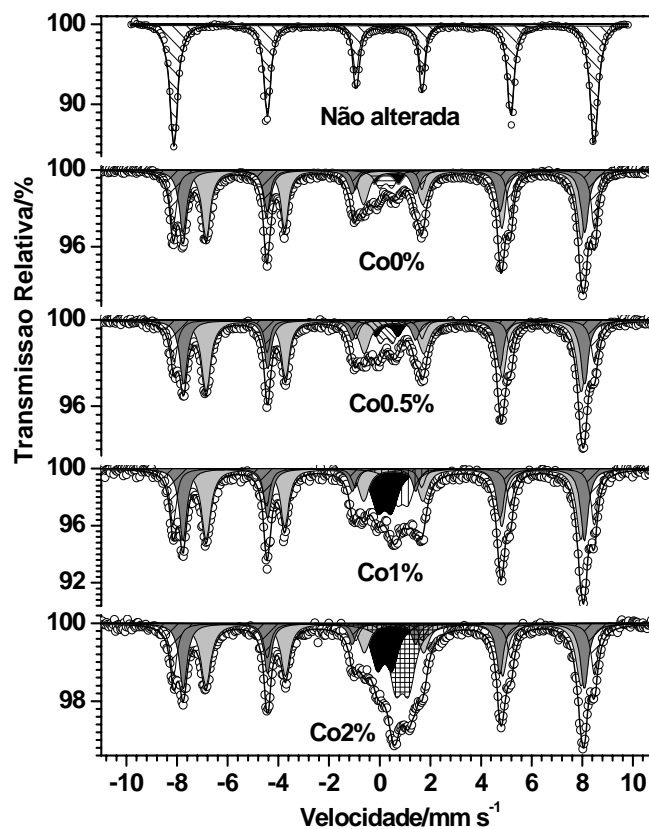


Figura 56. Espectros Mössbauer, obtidos à 298 K, da amostra de Itabirito não alterada e dos compósitos solo/carvão contendo diferentes teores de cobalto. Os compósitos foram aquecidos a 800 °C em atmosfera de ar durante 30 minutos.

Tabela 21. Parâmetros hiperfinos obtidos a partir do ajuste dos espectros Mössbauer mostrados na Figura 56.

Amostra	Sítio de ^{57}Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	AR/%
Não alterada	Hematita	0,36(2)	-0,20(1)	51,5(1)	0,28(1)	90,0(8)
	Goethita	0,37(1)	-0,28(2)	36,2(4)	0,50(2)	9,0(6)
	Fe^{3+}	0,40(3)	0,39(3)		0,30(2)	1,0(2)
Co0%	Fe^{3+}	0,38(3)	0,96(2)		0,45(2)	4,0(3)
	Fe^{3+}	0,35(4)	0,50(3)		0,45(2)	4,0(4)
	{Magnetita}	0,66(2)	0,02(1)	46,0(1)	0,50(4)	40(2)
	[Magnetita]	0,28(1)	0,00(1)	49,2(2)	0,40(2)	29(1)
	Hematita	0,37(2)	-0,19(2)	51,6(2)	0,26(1)	23(1)
Co0.5%	Fe^{3+}	0,40(1)	0,86(2)		0,45(2)	4,0(6)
	Fe^{3+}	0,38(2)	0,50(2)		0,45(1)	6,0(5)
	{Magnetita}	0,67(1)	-0,02(1)	45,9(2)	0,53(2)	43(2)
	[Magnetita]	0,28(1)	0,00(1)	49,1(2)	0,36(2)	29(1)
	Hematita	0,39(2)	-0,19(1)	51,5(2)	0,32(1)	18(1)
Co1%	Fe^{3+}	0,31(1)	0,54(2)		0,65(1)	12,0(5)
	Wüstita	1,02(2)	0,43(1)		0,55(2)	8,0(4)
	{Magnetita}	0,66(2)	0,01(1)	45,9(2)	0,55(2)	36(1)
	[Magnetita]	0,28(1)	-0,01(2)	49,2(1)	0,34(1)	26(1)
	Hematita	0,37(2)	-0,19(2)	51,6(2)	0,32(1)	18(1)
Co2%	Fe^{3+}	0,31(2)	0,58(2)		0,60(3)	11,0(4)
	Wüstita	1,00(2)	0,51(1)		0,65(4)	17(1)
	$\text{Fe}^{2,5+}$	0,74(1)	0,95(2)		0,45(2)	2,0(2)
	{Magnetita}	0,67(3)	-0,02(1)	46,0(1)	0,50(3)	31(2)
	[Magnetita]	0,28(1)	0,00(1)	49,1(1)	0,34(1)	23(1)
	Hematita	0,38(2)	-0,20(1)	51,6(2)	0,34(1)	16(1)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo magnético hiperfino; Γ = largura de linha a meia altura; AR = área subspectral. { } = sítio octaédrico, [] = sítio tetraédrico.

A Figura 57 mostra o teor de magnetita, hematita e wüstita obtidos através do Mössbauer e das análises químicas. É possível observar claramente a

redução no teor de hematita, em relação à amostra não alterada, após o tratamento químico de redução na presença de carvão. Além disso, observou-se que o aumento do teor de cobalto nos compósitos tem um importante papel na estabilidade da estrutura da wüstita.

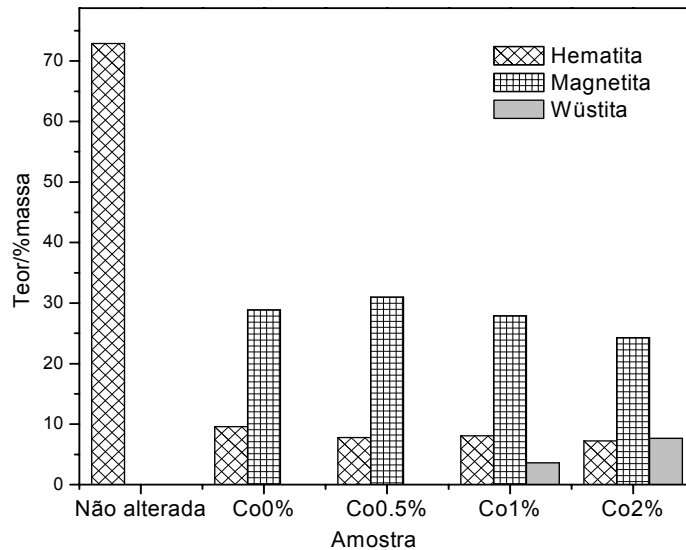


Figura 57. Teor de magnetita, hematita e wüstita obtidos através das áreas relativas Mössbauer e das análises química de Fe total.

A significativa atividade catalítica apresentada pelos materiais contendo cobalto foi altamente dependente da quantidade de cobalto nos materiais estudados (Figura 53). Apesar de óxido de cobalto puro (Co_3O_4) ser ativo cataliticamente na degradação do azul de metileno, a presença de cobalto nos compósitos foi significativamente mais eficiente cataliticamente. A presença do cobalto nos compósitos parece estabilizar os compósitos, diminuindo os efeitos de sinterização dos compósitos e mantendo a área superficial obtida com a presença de carvão nos compósito (Figura 58).

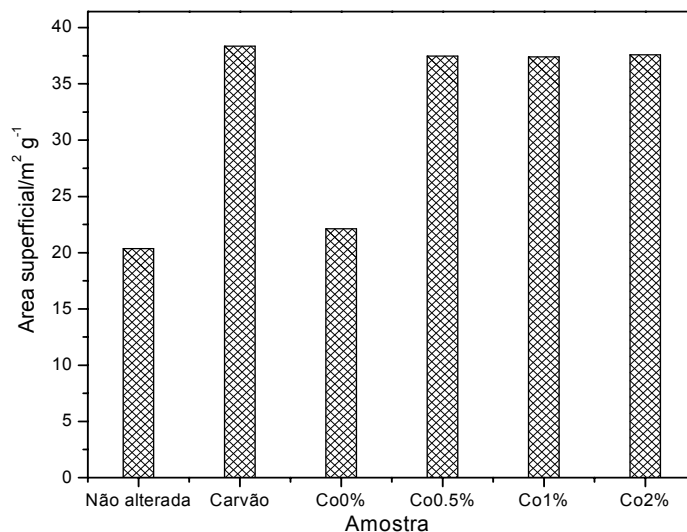


Figura 58. Área superficial dos compósitos obtida pelo método do azul de metileno.

A presença de wüstita nos compósitos tem também um papel importante na ativação da molécula de H₂O₂ para gerar radicais hidroxila. Tarr (2003) reportou que devido à maior quantidade de Fe²⁺, wüstita têm se mostrado mais ativa na reação com o H₂O₂ para degradação de contaminantes. Além disso, defeitos estruturais e o grau de substituição isomórfica na estrutura da wüstita podem melhorar a atividade catalítica dos compósitos.

Costa et al. (2003) sugeriu que a atividade de magnetitas dopadas com cobalto podem ser devida à reação entre Co³⁺ e Fe²⁺ para produzir Co²⁺ e este ativar a molécula de H₂O₂ de acordo com a Eq. 30.



Do mesmo modo, o Co³⁺ pode reagir com o Fe²⁺ na estrutura da wüstita para ativar o H₂O₂ e conseqüentemente degradar a molécula de azul de metileno.

5.4.5 Estudo Cinético

O compósito contendo 2% de cobalto foi selecionado para o estudo cinético. A influência da concentração inicial do azul de metileno, da quantidade de catalisador e da [H₂O₂] na velocidade de degradação do corante AM foram estudadas.

5.4.5.1 Dependência da concentração de azul de metileno

A influência da concentração de azul de metileno na velocidade de degradação foi investigada, mantendo-se a concentração de H₂O₂ e quantidade de catalisador constante. A Figura 59a mostra o gráfico da concentração de azul de

metileno em função do tempo de reação e apresenta um comportamento cinético de pseudo ordem 1, em relação à concentração do corante. A linearização (Figura 59b) dos dados mostrados na Figura 59a confirmaram a cinética de pseudo primeira ordem em relação à concentração de azul de metileno.

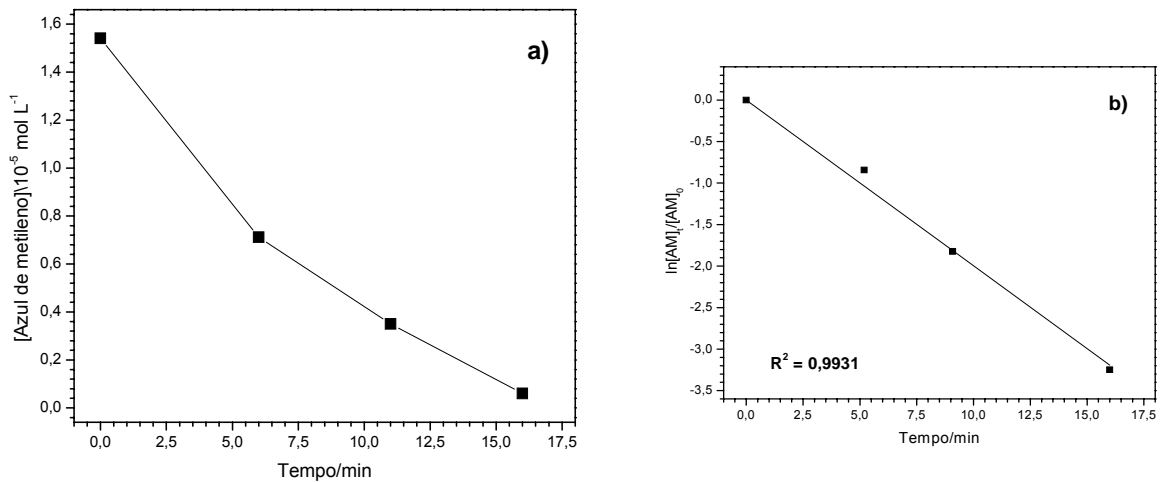


Figura 59. a) Concentração de azul de metileno em função do tempo de reação; b) $\ln[\text{AM}]_t/[\text{AM}]_0$ em função do tempo de reação.

5.4.5.2 Dependência da quantidade de catalisador

A Figura 60 mostra que o aumento na quantidade de catalisador provoca um aumento na constante de velocidade de degradação do corante. Se racionalizarmos que o aumento da quantidade de catalisador leva ao aumento do número de sítios ativos é coerente encontrar um aumento na constante de velocidade, já que mais sítios estarão disponíveis para que a reação ocorra. Sendo assim, a constante de velocidade de degradação do AM pode ser considerada como sendo de ordem 1 em relação à quantidade de catalisador (Figura 60b).

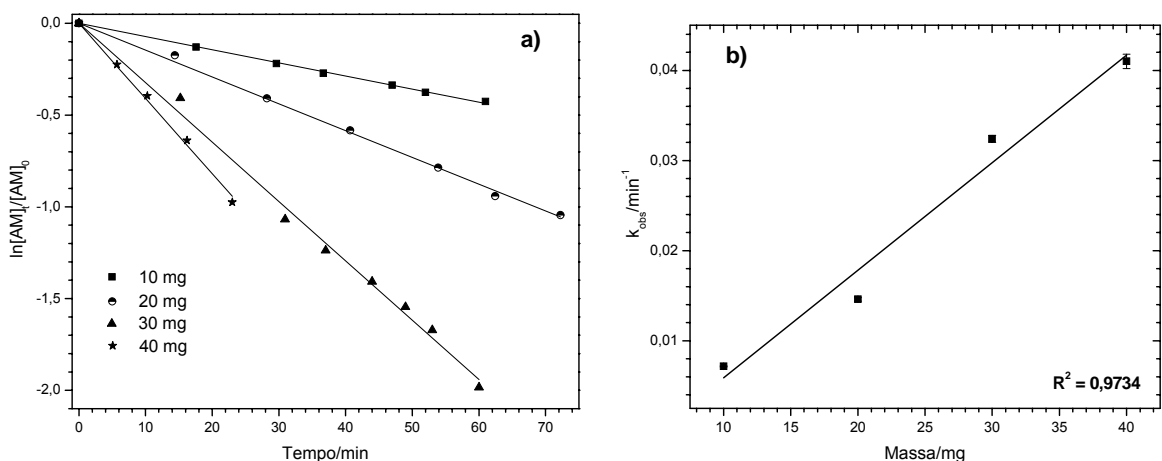


Figura 60. Dependência da constante de velocidade de degradação do azul de metileno, (k_{obs}), em relação à quantidade de catalisador utilizada. $T = 26 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1 \text{ M}$, $[\text{Azul de metileno}]_{\text{inicial}} = 0,2 \text{ mM}$, $\text{pH}_{\text{inicial}} = 6$.

5.4.5.3 Dependência da concentração de H_2O_2

A influência da concentração de H_2O_2 foi estudada e os resultados obtidos indicaram que a constante de velocidade aumenta exponencialmente em relação à $[H_2O_2]$.

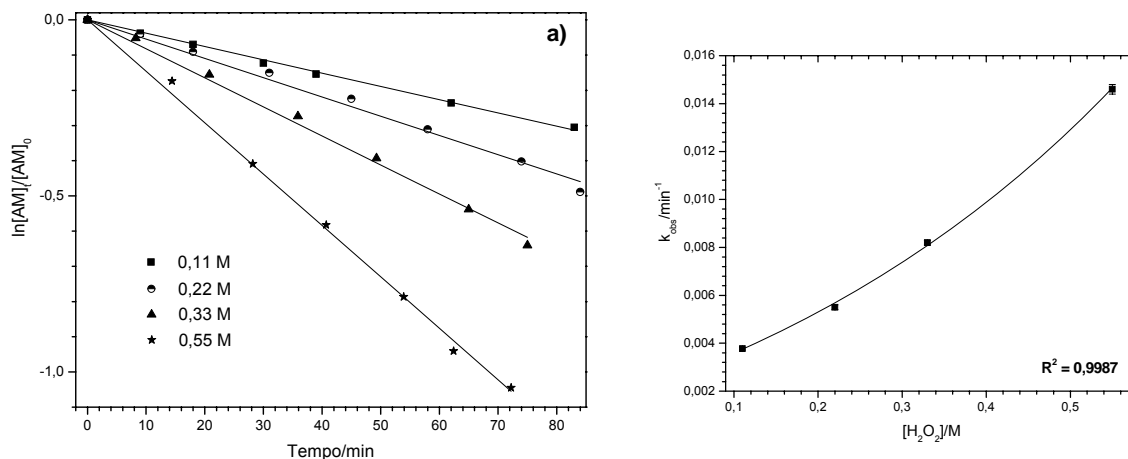


Figura 61. Dependência da constante de velocidade de degradação do azul de metileno, (k_{obs}), em relação à concentração de H_2O_2 utilizada. $T = 26\text{ }^\circ\text{C}$, $[Azul\ de\ metileno]_{inicial} = 0,2\text{ mM}$, quantidade de catalisador = 20 mg, $pH = 6$.

5.4.6 Mecanismo de degradação do azul de metileno

O mecanismo de degradação do azul de metileno na presença do compósito de solo/carvão contendo 2% de cobalto está intimamente relacionando com as espécies de Fe^{2+} e Co, como já foi discutido anteriormente.

A Figura 62 mostra evidências de um mecanismo radicalar, uma vez que na presença de diferentes concentrações de fenol a decomposição de H_2O_2 foi fortemente diminuída. Como já mostramos antes, o mecanismo de decomposição de H_2O_2 proposto por Haber e Weiss (Eq. 11- Eq. 12) envolve a produção de radicais $\cdot OH$ e $\cdot OOH$. Na presença de um composto orgânico esses radicais têm grande probabilidade de reagir com aquelas moléculas, diminuindo as reações com H_2O_2 e, conseqüentemente, o volume de O_2 liberado.

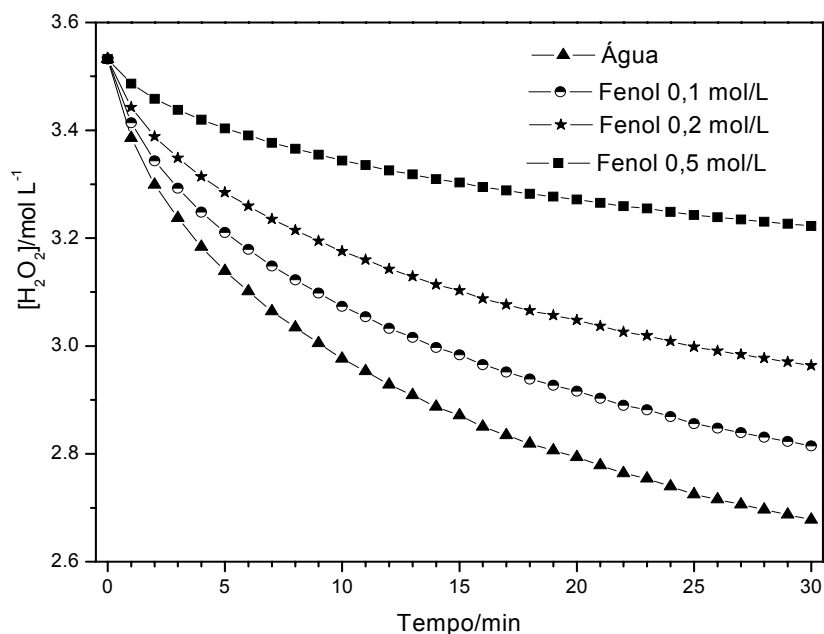
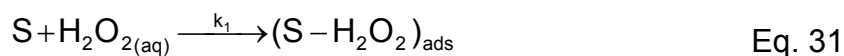


Figura 62. Decomposição de H₂O₂ na presença de água e 0,5, 0,2 e 0,1 mol/L de fenol.

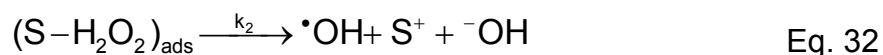
Assim, sugerimos que a reação de degradação do azul de metileno na presença do compósito sintetizado aconteça através de um mecanismo radicalar através da ativação do H₂O₂ por Fe²⁺ e/ou Co²⁺ presente na estrutura da magnetita e da wüstita.

Embora o mecanismo de degradação do azul de metileno envolva várias etapas, com várias reações paralelas podendo ocorrer, nós podemos simplificar o mecanismo de acordo com as seguintes etapas:

Etapa 1: adsorção do H₂O₂ na superfície do catalisador (Eq. 31).



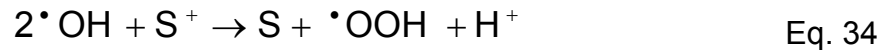
Etapa 2: As moléculas de H₂O₂ adsorvidas podem reagir com os sítios ativos, i. e. magnetita e wüstita, para formar radicais [•]OH e espécies oxidadas na superfície do catalisador (Eq. 32).



Etapa 3: Os radicais hidroxila formados podem então atacar a molécula de azul de metileno para formar intermediários oxidados (Eq. 33).



Etapa 4: As espécies ativas de Fe^{2+} e Co^{2+} podem ser regeneradas através da reação entre as espécies superficiais oxidadas e os radicais hidroxila (Eq. 34).



Outra reação que pode regenerar a espécie ativa de Co^{2+} , é a reação entre Fe^{2+} e Co^{3+} (Eq. 35)



Através desse mecanismo, a velocidade de degradação do azul de metileno depende da velocidade de formação de $\cdot \text{OH}$ e da concentração de azul de metileno. Por outro lado, a velocidade de formação de radicais $\cdot \text{OH}$ depende da quantidade de sítios ativos e da quantidade de H_2O_2 adsorvida naqueles sítios. Assim, a equação da velocidade de degradação do azul de metileno pode ser escrita de acordo com a (Eq. 36).

$$V_{\text{AM}} = k[\text{AM}][\cdot \text{OH}] = k[\text{AM}][\text{S} - \text{H}_2\text{O}_{2(\text{ads})}] \quad \text{Eq. 36}$$

No equilíbrio, a adsorção de H_2O_2 sobre o compósito pode ser escrita de acordo com o modelo proposto por Langmuir (Eq. 37).

$$[\text{S} - \text{H}_2\text{O}_{2(\text{ads})}] = [\text{S}]_{\text{total}} \frac{k_{\text{ads}}[\text{H}_2\text{O}_2]}{1 + k_{\text{ads}}[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad \text{Eq. 37}$$

A $[\text{S}]_{\text{total}}$ é igual a concentração de sítios ocupados e não ocupados.

Substituindo a Eq. 37 na equação de velocidade de degradação do azul de metileno (Eq. 38) temos:

$$V_{\text{AM}} = k[\text{AM}][\cdot \text{OH}] = k[\text{AM}][\text{S}]_{\text{total}} \frac{k_{\text{ads}}[\text{H}_2\text{O}_2]}{1 + k_{\text{ads}}[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad \text{Eq. 38}$$

Os resultados experimentais da cinética de degradação do azul de metileno indicaram que a ordem da reação é 1 em relação a concentração do catalisador $[\text{S}]$ e da $[\text{AM}]$. No entanto, a ordem da reação em relação ao H_2O_2 é fracionária, de acordo com a Eq. 38. Assim, duas possibilidades são possíveis, dependendo da concentração de H_2O_2 :

- 1)- Em baixas concentrações, a ordem é 1
- 2)- Em altas concentrações, a ordem é 0.

Os resultados experimentais obtidos indicaram que ordem da reação em relação ao H_2O_2 foi aproximadamente igual a 0,5.

5.4.7 Estudo do mecanismo de degradação do azul de metileno por ESI-MS

O mecanismo proposto foi estudado através de ESI-MS e os resultados obtidos são mostrados na Figura 63. Os resultados indicaram uma forte degradação do azul de metileno que pôde ser observada através dos vários fragmentos que apareceram no espectro de massas.

De acordo com o mecanismo proposto, os radicais $\cdot\text{OH}$ formados na superfície do catalisador podem oxidar a molécula de azul por abstração de hidrogênio e/ou por adição ao anel aromático. Os radicais $\cdot\text{OH}$ são altamente reativos ($E^\circ = 2,80\text{ V}$) e não seletivos e, por isso, podem atacar a molécula de azul de metileno em várias posições.

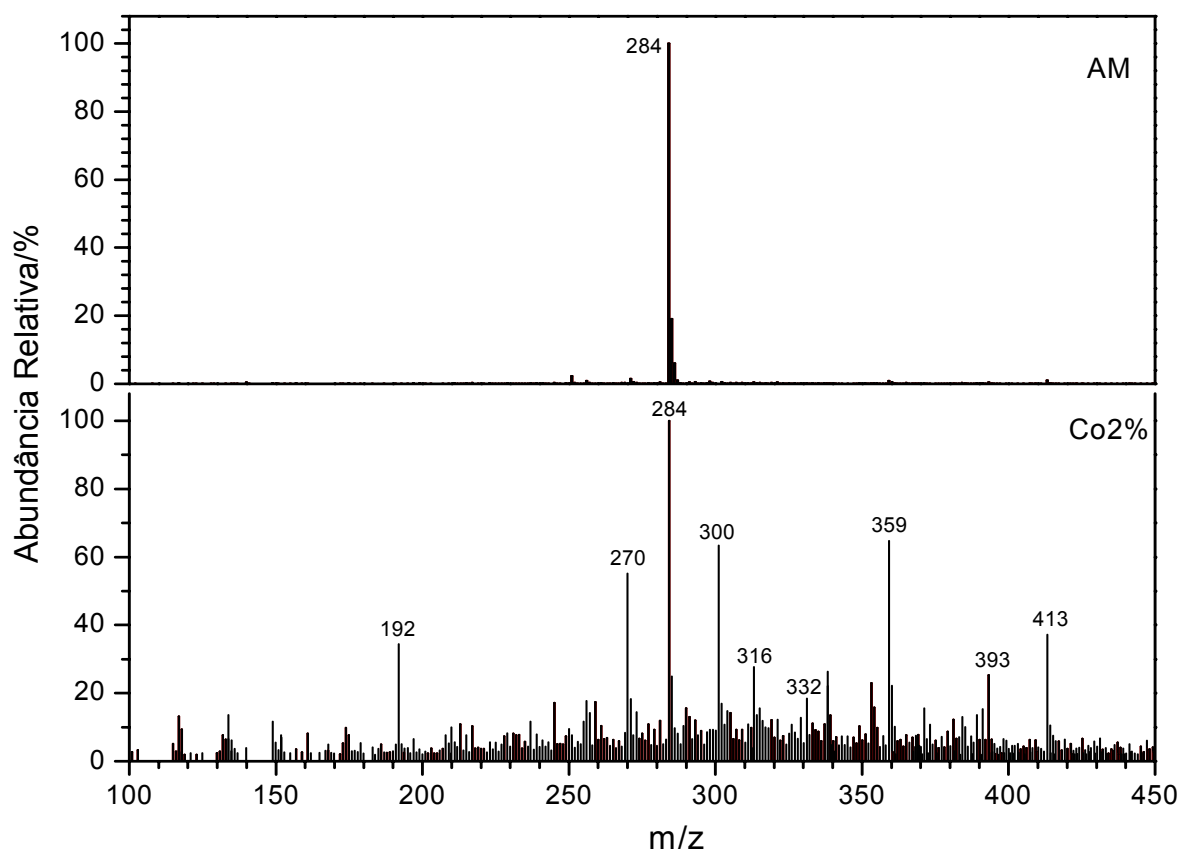


Figura 63. Espectros de massas (ESI-MS) da oxidação do corante azul de metileno (AM) na presença de H_2O_2 e catalisador. Tempo de reação = 150 minutos.

Os intenso fragmento com $m/z = 300$ que aparece no espectro de massas (Figura 63) sugere a hidroxilação do anel aromático na molécula de azul de metileno de acordo com o mecanismo mostrado na Figura 64. Outros fragmentos com $m/z = 316$ e 332 sugerem novas hidroxilações no anel como pode ser verificado através do mecanismo. Essas hidroxilações no anel aromático do azul de metileno,

observadas no espectro de massas, corroboram com o mecanismo radicalar proposto.

Fragmentos com $m/z = 359$, 393 e 413 podem ser devido à condensação de moléculas menores, geradas a partir do próprio azul de metileno ou outros fragmentos.

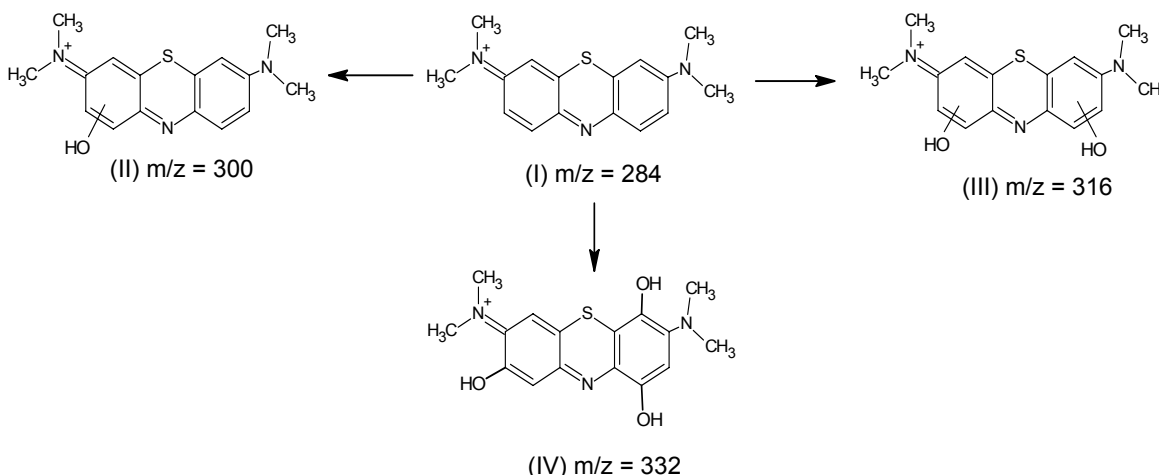


Figura 64. Esquema da possível rota de degradação do azul de metileno por H_2O_2 na presença do compósito itabirito/carvão contendo 2% de cobalto.

5.4.8 Carbono Orgânico Total

A análise espectrofotométrica do teor de cor removida da solução de azul de metileno (Figura 65) indicou que na presença do compósito contendo 2% de cobalto, cerca de 90% da cor do corante foi removida, enquanto que, menos que 1% foi removida na presença da amostra não alterada.

A análise de carbono total (Figura 65) revelou cerca de 40% de mineralização do carbono orgânico total da solução de azul de metileno e 0%, usando a amostra não alterada.

Estes resultados mostraram que os catalisadores sintetizados possuem um grande potencial para limpeza ambiental, não só em termos de descoloração, mas também de conversão de matéria orgânica em matéria mineralizada.

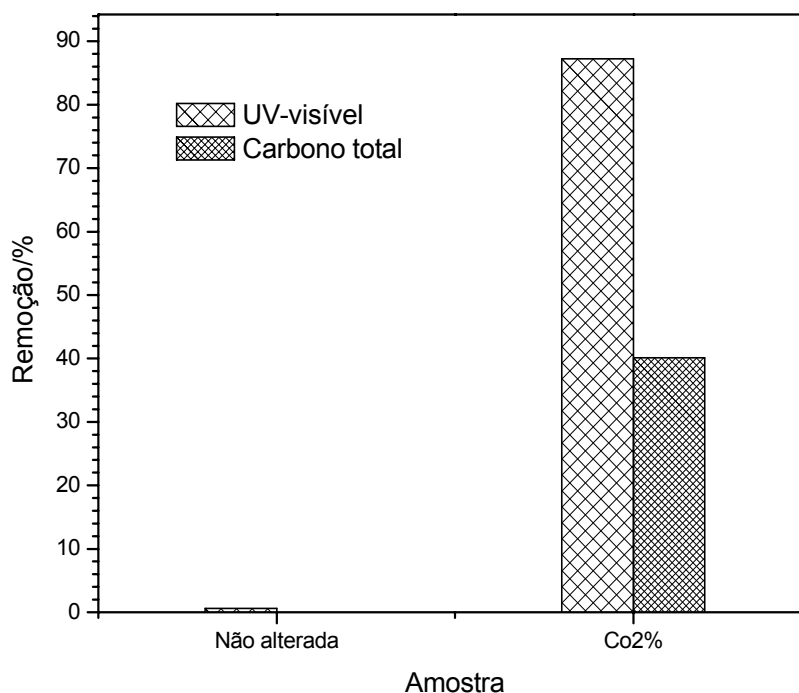


Figura 65. Remoção de cor (UV-visível) e mineralização do azul de metileno (carbono total) após 150 minutos de reação. $[\text{Azul de metileno}]_{\text{inicial}} = 0,03 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mM}$.

5.4.9 Estudo de desativação e regeneração do catalisador

Com o objetivo de avaliar a capacidade de regeneração do catalisador, o compósito contendo 2% de Co foi deixado em contato com H_2O_2 30% (v/v) durante 48 horas. Após a secagem da amostra, uma parte da amostra, rotulada aqui como desativada, foi usada na degradação do azul de metileno e outra parte foi aquecida a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos para reativação do compósito e posteriormente sua atividade catalítica foi estudada.

Os resultados obtidos (Figura 66) indicaram que a amostra desativada teve sua eficiência catalítica ligeiramente diminuída em relação à amostra ativada. No entanto, após a reativação do compósito, um ligeiro aumento na atividade catalítica do compósito foi observado, indicando que as fases ativas na decomposição de H_2O_2 foram regeneradas pela redução química das fases anteriormente oxidadas na superfície do compósito.

Os catalisadores foram então caracterizados através de espectroscopia Mössbauer à 298 K a fim de verificar as possíveis alterações sofridas pelas fases ativas presentes nos compósitos após a desativação e regeneração.

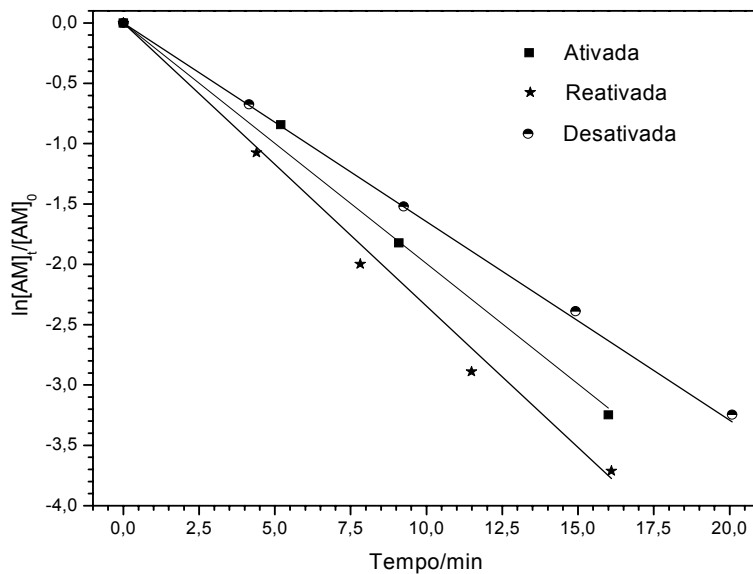
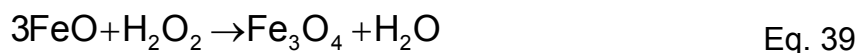


Figura 66. Cinética de degradação do azul de metileno na presença da amostra não usada anteriormente (ativada), amostra após 48 horas em contato com H₂O₂ e azul de metileno (desativada) e amostra reativada aquecida a 600 °C durante 15 minutos (reativada).

Os resultados obtidos (Figura 67, Tabela 22) indicaram que após a desativação do compósito, o teor de wüstita diminuiu aproximadamente 50% em relação ao compósito não alterado enquanto o teor de magnetita aumentou. O teor de hematita no compósito permaneceu praticamente constante após a desativação (Figura 68). Isto sugere que após a desativação a wüstita foi oxidada pelo H₂O₂ para formar magnetita de acordo com a Eq. 39.



Após a reativação do compósito desativado, observou-se que o teor de wüstita praticamente não se alterou em relação à amostra desativada, mas o de hematita diminuiu e o de magnetita aumentou, sugerindo que parte da hematita foi convertida em magnetita de acordo com a Eq. 40.



A diminuição na atividade catalítica do compósito desativado pode ser explicada através da oxidação da fase ativa no compósito, i. e. wüstita, pelo H₂O₂. Estes resultados sugerem, mais uma vez, a importância da wüstita no processo de ativação da molécula de H₂O₂. Por outro lado, após a regeneração, apesar do teor de wüstita permanecer constante em relação à amostra desativada, a superfície oxidada da wüstita pode ter sido novamente reduzida pelo aquecimento dos

compósitos na presença do carvão, restaurando assim a atividade catalítica do compósito.

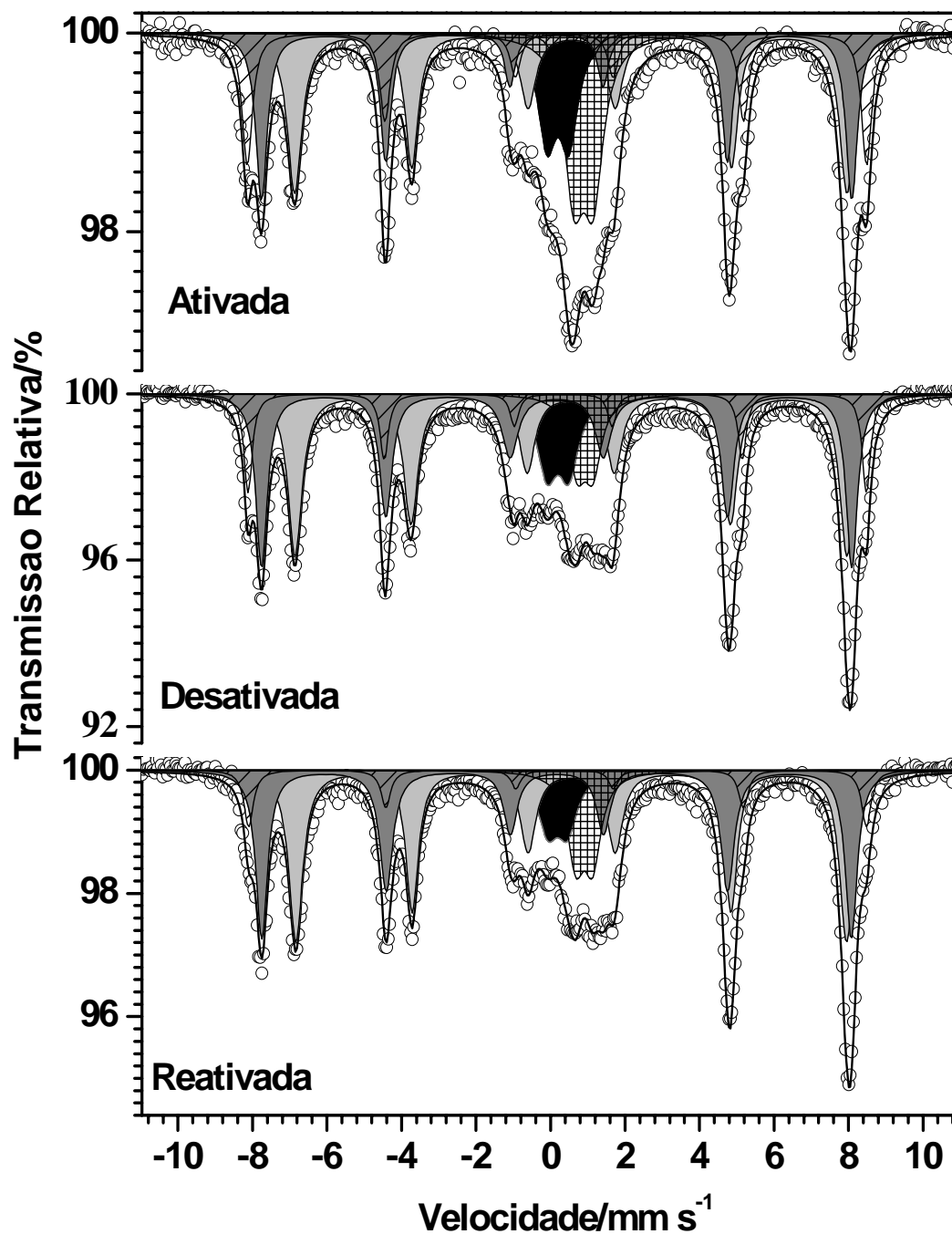


Figura 67. Espectros Mössbauer, obtidos a 298 K, da amostra Co2% ativada, desativada e reativada.

Tabela 22. Parâmetros hiperfinos obtidos a partir do ajuste dos espectros Mössbauer mostrados na Figura 42.

Amostra	Sítio de ^{57}Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	AR/%
Ativada	Fe^{3+}	0,31(2)	0,58(2)		0,60(3)	11,0(4)
	Wüstita	1,00(2)	0,51(1)		0,65(4)	17(1)
	{ $\text{Fe}^{2,5+}$ }	0,74(1)	0,95(2)		0,45(2)	2,0(2)
	{Magnetita}	0,67(3)	-0,02(1)	46,0(1)	0,50(3)	31(2)
	[Magnetita]	0,28(1)	0,00(1)	49,1(1)	0,34(1)	23(1)
	Hematita	0,38(2)	-0,20(1)	51,6(2)	0,34(1)	16(1)
Desativada	Fe^{3+}	0,34(2)	0,62(3)		0,62(3)	13(1)
	Wüstita	1,10(3)	0,45(2)		0,50(2)	8,0(4)
	{Magnetita}	0,66(1)	-0,02(1)	45,9(2)	0,50(3)	32(2)
	[Magnetita]	0,27(2)	0,00(1)	49,0(2)	0,50(3)	30(2)
	Hematita	0,36(2)	-0,17(1)	51,7(1)	0,29(1)	17(1)
Reativada	Fe^{3+}	0,35(2)	0,55(3)		0,62(3)	7(1)
	Wüstita	1,07(2)	0,49(2)		0,50(2)	9,0(6)
	{Magnetita}	0,66(1)	0,00(1)	46,0(1)	0,52(2)	43(2)
	[Magnetita]	0,27(2)	0,00(1)	49,2(1)	0,41(1)	30(1)
	Hm	0,38(1)	-0,20(1)	51,5(2)	0,32(1)	11(1)

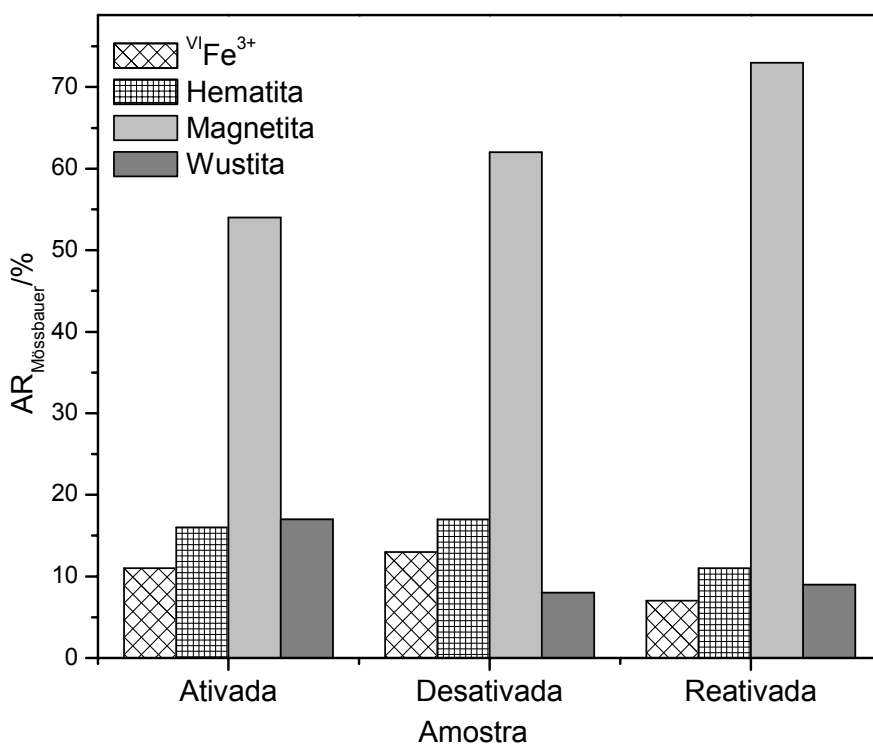


Figura 68. Área relativa das amostras ativada, desativada e reativada obtida através do ajuste dos espectros Mössbauer.

5.4.10 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os compósitos preparados a partir de solo e carvão melhoraram significativamente a atividade catalítica para degradação do azul de metileno em relação à amostra não alterada. Esse aumento na atividade catalítica esteve diretamente relacionado com a formação de fases reduzidas nos compósito, i. e. magnetita e wüstita, devido a reações químicas de hematita e goethita com os produtos de oxidação do carvão, mais precisamente o CO.

O aquecimento dos compósitos em temperaturas maiores que 600 °C não melhoraram a atividade catalítica em relação ao compósito aquecido a 600 °C.

O aumento do teor de carvão nos compósitos induz à formação de wüstita e melhora a atividade catalítica dos materiais.

A atividade catalítica dos compósitos melhorou sistematicamente com o aumento do tempo de aquecimento dos compósitos durante 30, 60 e 90 min. No entanto, o tempo de aquecimento superior a 90 minutos causou a completa oxidação das fases ativas, diminuindo fortemente a atividade catalítica dos compósitos.

A presença de cobalto nos compósitos aumentou fortemente sua atividade catalítica em relação à degradação do azul de metileno. A atividade catalítica esteve diretamente associada à quantidade de cobalto nos compósitos. Compósitos contendo 1 e 2% de cobalto foram capazes de estabilizar a formação de wüstita, que teve seu teor aumentando com o aumento do teor de Co. A wüstita, possivelmente dopada com cobalto, foi o principal responsável pelo aumento da atividade catalítica daqueles materiais.

A velocidade de degradação catalítica do azul de metileno foi de pseudo-primeira ordem em relação à concentração do azul de metileno, primeira ordem em relação à quantidade de catalisador e ordem 0,5 em relação à concentração de H₂O₂.

O mecanismo de degradação do azul de metileno ocorre via radicais [•]OH formados na superfície dos compósitos através da reação entre as fases reduzidas de ferro, i. e. magnetita e/ou wüstita, e H₂O₂. Esse mecanismo foi suportado por ESI-MS que mostrou as várias hidroxilações sofridas pela molécula de azul de metileno. Sucessivos ataques de [•]OH àquelas moléculas levaram a mineralização de 40% do azul de metileno em 150 min de reações, mostrando o

grande potencial daqueles compósitos para converter poluentes orgânicos em compostos menos nocivos como CO₂ e H₂O.

A atividade catalítica dos compósitos pode ser reestabelecida por simples aquecimento do compósito desativado a 600 °C durante 15 min.

6 REFERÊNCIAS

- Amin, N. and Araj, S. Morin temperature of annealed submicronic $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ particles. *Physical Review B* 35(10), **1987**, 4810-4811.
- Arnepalli, D. N.; Shanthakumar, S.; Hanumantha Rao, B. and Singh, D. N. Comparison of methods for determining specific-surface area of fine-grained soils. *Geotechnical and Geological Engineering* 26, **2008**, 121-132.
- Bansal, R. C.; Donnet, J. B.; Stoeckli, F. Active Carbon, Marcel Dekker, New York, **1988**, p. 441.
- Barron, V. and Torrent, J. Evidence for a simple pathway to maghemite in Earth and Mars soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66(15), **2002**, 2801-2806.
- Bautista, P.; Mohedano, A. F.; Gilarranz, M. A.; Casas, J. A.; Rodríguez, J. J. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials* 143, **2007**, 128–134.
- Belver, C.; Muñoz, M. A. B.; Vicente, M. A. Chemical activation of a kaolinite under acid and alkaline conditions. *Chemistry of Materials*. 14, **2002**, 2033-2043.
- Betterton, E. A. On the pH-dependent formation constants of iron(III)-sulfur(IV) transient complexes. *Journal of Atmospheric Chemistry* 17, **1993**, 307-324.
- Carlson, L.; Schwertmann, U. Natural occurrence of ferrihydrite (δFeOOH). *Clays and Clay Minerals* 28(4), **1980**, 272-280.
- Carpenter, H. C. H. The oxidation of sulfurous acid to dithionic acid by metallic oxides. *Journal of the Chemical Society* 81, **1902**, 1-14.
- Chan, K. H.; Chu, W.; *The dose ratio effects of Fe(II) and H₂O₂ in Fenton's process on the removal of atrazine*. *Environmental Technology* 24(6), **2003**, 703-710.
- Cloutis, E. A.; McCormack, K. A.; Bell III, J. F.; Hendrix, A. R.; Bailey, D. T.; Craig, M. A.; Mertzman, S. A.; Robinson, M. S.; Riner, M. A. Ultraviolet spectral reflectance properties of common planetary minerals. *Icarus* 197, **2008**, 321-347.
- Costa, R. C. C.; Lelis, M. F. F.; Oliveira, L. C. A.; Fabris, J. D.; Ardisson, J. D.; Rios, R. R. V. A.; Silva, C. N.; Lago, R. M. Novel active heterogeneous Fenton system based on $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (Fe, Co, Mn, Ni): the role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions. *Journal of Hazardous Materials B* 129, **2006**, 171-178.
- Costa, R. C. C.; Lelis, M. F. F.; Oliveira, L. C. A.; Fabris, J. D.; Ardisson, J. D.; Rios, R. R. V. A.; Silva, C. N.; Lago, R. M. Remarkable effect of Co and Mn on the activity of $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with H_2O_2 . *Catalysis Communication* 4, **2003**, 525-529.
- Costa, R. C. C.; Moura, F. C. C.; Ardisson, J. D.; Fabris, J. D.; Lago, R. M. Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composites prepared

by controlled reduction of iron oxides. *Applied Catalysis B: Environmental* 83, **2008**, 131-139.

Cuzzola, A.; Bernini, M.; Salvadori, P. A preliminary study on iron species as heterogeneous catalyst for the degradation of linear alkylbenzene sulphonic acids by H₂O₂. *Applied Catalysis B: Environmental* 36, **2002**, 231-237.

Dantas, T. L. P.; Mendonça, V. P.; José, H. J.; Rodrigues, A. E.; Moreira, R. F. P. M. Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe₂O₃/carbon. *Chemical engineering Journal* 118, **2006**, 77-82.

Darken, L.S.; Gurry, R.W. The system iron-oxygen. I. The wustite field and related equilibria. *Journal of the American Chemical Society* 67, **1945**, 1398-1412.

Darken, L.S.; Gurry, R.W. The system iron-oxygen. II. Equilibrium and thermodynamics of liquid oxide and other phases. *Journal of the American Chemical Society* 68, **1946**, 798-816.

de Souza, K. V.; Peralta-Zamora, P.; Zawadzki, S. F. Immobilization of iron (II) in alginate matrix and its use in textile dye degradation by Fenton processes. *Quimica Nova* 31(5), **2008**, 1145-1149.

Farre, M. J.; Maldonado, M. I.; Gernjak, W.; Oller, I.; Malato, S.; Domènech, X.; Peral, J. Coupled solar photo-Fenton and biological treatment for the degradation of diuron and linuron herbicides at pilot scale. *Chemosphere* 72(4), **2008**, 622-629.

Fenton, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society* 65, **1894**, 899-910.

Gao, Y.; Yang, M.; Hu, J.; Zhang, Y. Fenton's process for simultaneous removal of TOC and Fe²⁺ from acidic waste liquor. *Desalination* 160, **2004**, 123-130.

Garcia-Ripoll, A.; Arques, A.; Vicente, R.; Domenech, A.; Amat, A. M. Treatment of aqueous solutions containing four commercial pesticides by means of TiO₂ solar photocatalysis. *Journal of Solar Energy Engineering-Transactions of the Asme* 130(4), **2008**, 041011-1-5.

Guimarães, I. R.; Oliveira, L. C. A.; Queiroz, P. F.; Ramalho, T. C.; Pereira, M. C.; Fabris, J. D.; Ardisson, J. D. Modified goethites as catalyst for oxidation of quinoline: Evidence of heterogeneous Fenton process. *Applied Catalysis A-General* 347(1), **2008**, 89-93.

Haber, F.; Weiss, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proceedings of the Royal Society of London A* 147, **1934**, 332-351.

Holm, J. L. Kaolinites-mullite transformation in different Al₂O₃-SiO₂ systems: thermo-analytical studies. *Physical Chemistry Chemical Physics* 3, **2001**, 1362-1365.

Huang, H. H.; Lu, M. C.; Chen, J. N.; Lee, C. T. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol in the presence of modified activated carbons. *Chemosphere* 51, **2003**, 935.

InfoEscola. Navegando e Aprendendo. Recursos minerais do Brasil. <http://www.infoescola.com/geografia/recursos-minerais-do-brasil>. acesso em 27 de novembro de **2008**.

Jeffery, P. G.; Hutchison, D. *Chemical methods of rock analysis*. Pergamons: London, **1981**.

Joint Committee on Powder Diffraction Standards – JCPDS. Mineral Powder Diffraction Files Data Book, Swarthmore, Pennsylvania, **1980**.

Kanel, S. R.; Neppolian, B.; Choi, H.; Yang, Ji-Won. Heterogeneous catalytic oxidation of phenanthrene by hydrogen peroxide in soil slurry: Kinetics, mechanism, and implication. *Soil & Sediment Contamination* 12 (1), **2003**, 101-117.

Kimura, M.; Miyamoto, I. Discovery of the Activated-Carbon Radical AC⁺ and the Novel Oxidation-Reactions Comprising the AC/AC⁺ Cycle as a Catalyst in an Aqueous Solution. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 67(9), **1994**, 2357-2360.

Kubelka, P.; Munk, F. Ein beitrag zur optic der farbanstriche. *Z. Tech. Phys.* 12, **1931**, 593-620.

Lambert, J. F.; Millman, W. S.; Fripiat, J. J. Revisiting kaolinite dehydroxylation: A ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR study. *Journal of the American Chemical Society* 111(10), **1989**, 3517-3522.

Lee, S.; Oh, J.; Park, Y. Degradation of phenol with fenton-like treatment by using heterogeneous catalyst (modified iron oxide) and hydrogen peroxide. *Bulletin of the Korean Chemical Society* 27(4), **2006**, 489-494.

Lei, L. C.; Hao, X. L.; Zhang, X. W.; Zhou, M. Wastewater treatment using a heterogeneous magnetite (Fe₃O₄) non-thermal plasma process. *Plasma Processes and Polymers* 4(4), **2007**, 455-462.

Li, X.; Cen, Y.; Liu, H.; Xu, Y.; Lv, G. Thermal stability of wüstite structure modified with calcium cations. *Reactions Kinetics and Catalysis Letters* 81(2), **2004**, 313-320.

Liou, R. M.; Chen, S. H.; Hung, M. Y.; Hsu, C. S.; Lai, J. Y. Fe(III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution. *Chemosphere* 59, **2005**, 117-125.

Mørup, S.; Topsøe, H.; Lipka, J. Modified theory for Mössbauer spectra of superparamagnetic particles: application to Fe₃O₄. *Journal de Physique* 37(12), C6, **1976**, 287-290.

Madsen, M. B.; Mørup, S.; Koch, C. J. W.; Borggaard, O. K. A study of microcrystals of synthetic ferroxite (δ-FeOOH). *Surface Science* 156, **1985**, 328-334.

Magalhães, F.; Pereira, M. C.; Fabris, J. D.; Bottrel, S. E. C.; Sansivieiro, M. T. C.; Amaya, A.; Tancredi, N.; Lago, R. M. Novel highly reactive and regenerable carbon/iron composites prepared from tar and hematite for the reduction of Cr(VI) contaminant. *Journal of Hazardous Materials*, **2008**. (artigo in press).

- Martinez, F.; Melero, J. A.; Botas, J. A.; Pariente, M. I.; Molina, R. Treatment of phenolic effluents by catalytic wet hydrogen peroxide oxidation over Fe₂O₃/SBA-15 extruded catalyst in a fixed-bed reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 46, **2007**, 4396–4405.
- Martínez, N. S. S.; Fernández, J. F.; Segura, X. F.; Ferrer, A. S. Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials B* 101, **2003**, 315-322.
- Masomboon, N.; Lu, M. C.; Ratanatamskul, C. Effect of hydrogen peroxide on the degradation of 2,6-dimethylaniline by Fenton processes. *Fresenius Environmental Bulletin* 17(8A), **2008**, 1073-1081.
- Matta, R.; Hanna, K.; Chiron, S. Oxidation of phenol by green rust and hydrogen peroxide at neutral pH. *Separation and Purification Technology* 61(3), **2008**, 442-446.
- Matta, R.; Hanna, K.; Chiron, S.; Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals. *Science of the Total Environment* 385(1-3), **2007**, 242-251.
- Monteagudo, J. M.; Duran, A.; Lopez-Almodovar, C. Homogeneous ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II aqueous solutions. *Applied Catalysis B-Environmental* 83, **2008**, 46-55.
- Morin, F. J. Magnetic Susceptibility of α -Fe₂O₃ and α -Fe₂O₃ with added titanium. *Physical Review* 78 (6), **1950**, 819-820.
- Morrish, A. H.; Johnston, G. B.; Curry, N. A. Magnetic transition in pure and Ga doped α -Fe₂O₃. *Physics Letters* 7 (3), **1963**, 177-178.
- Moura F. C. C.; Araújo, M. H.; Dalmázio, I.; Alves, T. M. A.; Santos, L. S.; Eberlin, M. N.; Augusti, R.; Lago, R. M. Investigation of reaction mechanisms by electrospray ionization mass spectrometry: characterization of intermediates in the degradation of phenol by a novel iron/magnetite/hydrogen peroxide heterogeneous oxidation system *Rapid Communications In Mass Spectrometry* 20(12), **2006**, 1859-1863.
- Moura, C. S.; Fabris, J. D.; Mussel, W. N.; Rosière, C. A. *Iron oxides of a magnetic soil derived from dolomitic itabirite*. *Hyperfine Interaction (C)* 4, **1999**, 17-23.
- Moura, F. C. C.; Araújo, M. H.; Costa, R. C. C.; Fabris, J. D.; Ardisson, J. D.; Macedo, W. A. A., Lago, R. M. Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites. *Chemosphere* 60, **2005**, 1118-1123.
- Neves, A. A.; Goulart, A. T.; Garotti, F. V. *Química Nova* 8, **1985**, 152.
- Neyens, E.; Baeyens, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials B* 98, **2003**, 33-50.
- Oh, S. J.; Cook, D. C.; Townsend, H. E. Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel. *Hyperfine Interactions* 112, **1998**, 59-66.

Oliveira, L. C. A.; Gonçalves, M.; Oliveira, D. Q. L.; Guarieiro, A. L. N.; Pereira, M. C. Síntese e propriedades catalíticas em reações de goethita contendo nióbio. *Química Nova* 30(4), **2007**, 925-929.

Oliveira, L. C. A.; Ramalho, T. C.; Souza, E. F.; Gonçalves, M.; Oliveira, D. Q. L.; Pereira, M. C.; Fabris, J. D. Catalytic properties of goethite prepared in the presence of Nb on oxidation reactions in water: Computational and experimental studies. *Applied Catalysis B: Environmental* 83, **2008**, 169-176.

Oliveira, L. C. A.; Rios, R. R. A., Fabris, J. D.; Garg, V.; Sapag, K.; Lago, R. M. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon* 40, **2002**, 2177-2183.

Oturan, M. A.; Guivarch, E.; Oturan, N.; Sirés, I.; Oxidation pathways of malachite green by Fe^{3+} -catalyzed electro-Fenton process. *Applied Catalysis B-Environmental* 82, **2008**, 244-254.

Pailhé, N.; Wattiaux, A.; Gaudon, M.; Demourgues, A. Correlation between structural features and vis-NIR spectra of $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ hematite and AFe_2O_4 spinel oxides (A = Mg, Zn). *Journal of Solid State chemistry* 181, **2008**, 1040-1047.

Patterson, A. L. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical Review* 56(10), **1939**, 978-972.

Peng, X. J.; Luan, Z. K.; Di, Z. C.; Zhang, Z. G.; Zhu, C. L. Carbon nanotubes-iron oxides magnetic composites as adsorbent for removal of Pb(II) and Cu(II) from water. *Carbon* 43, **2005**, 855-894.

Pereira, M. C.; Coelho, F. S.; Nascentes, C. C.; Fabris, J. D.; Araújo, M. H.; Sapag, K.; Oliveira, L. C. A.; Lago, R. M. Highly active-regenerable reduction system for environmental remediations based on iron/carbon composites. *Carbon*, **2008** (submitted).

Qu, S.; Yang, H.; Ren, D.; Kan, S.; Zou, G.; Li, D.; Li, M. Magnetite nanoparticles prepared by precipitation from partially reduced ferric chloride aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* 215(1), **1999**, 190-192.

Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography* 2, **1969**, 65-71.

Šafařík, I., Nymburská, K. e Šafaříková, M. Adsorption of water-soluble organic dyes on magnetic charcoal, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 69, **1997**, 1-4.

Sara, J. Preparation and thermal decomposition of δFeOOH . *Chemicke Listy* 63(1), **1969**, 112-116.

Sawatzky, G. A.; Van Der Woude, F.; Morrish, A. H. Mössbauer study of several ferromagnetic spinels. *Physical Review* 187(2), **1996**.

Scheinost, A. C.; Chavernas, A.; Barrón, V. and Torrent, J. Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance in the visible to near-infrared range to identify

and quantify Fe oxide minerals in soils. *Clays and Clay Minerals* 46 (5), **1998**, 528-536.

Schwertmann, U. and Cornell, R. M. Iron oxides in the laboratory: Preparation and characterization. 2nd edition, Wiley-VCH, **2000**, 188p.

Souza, W. F.; Guimarães, I. R.; Oliveira, L. C. A.; Guerreiro, M. C.; Guarieiro, A. L. N.; Carvalho, K. T. G. Natural and H₂-reduced limonite for organic oxidation by Fenton-like system: Mechanism study via ESI-MS and theoretical calculations. *Journal of molecular Catalysis A: Chemical* 278, **2007**, 145-151.

Stucki, J. W. The quantitative assay of minerals for Fe²⁺ and Fe³⁺ using 1,10-phenanthroline. II. A photochemical method. *Soil Science Society of America Journal*, 45, **1981**, 638-641.

Tarr M.A. Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants, Routledge, New York, **2003**, pp. 165–200.

Torrent, J. and Barrón, V. Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Marcel Dekker, Inc, **2002**.

Walling, C.; Goosen, A. Mechanism of the ferric ion catalysed decomposition of hydrogen peroxide: effects of organic substrate. *Journal of the American Chemical Society* 95(9), **1973**, 2987-2991.

Watts, R. J.; Haeri-McCarroll, T. M.; Teel, A. L.; Effect of contaminant hydrophobicity in the treatment of contaminated soils by catalyzed H₂O₂ propagations (modified Fenton's reagent). *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 11(2), 2008, 354-361.

Yatmaz, M. T. H. C.; Bektas, N. Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst. *Microporous and Mesoporous Materials* 115(3), **2008**, 594-602.

Yeh, C. K. J.; Hsu, C. Y.; Chiu, C. H.; Huang, H. L. Reaction efficiencies and rate constants for the goethite-catalyzed Fenton-like reaction of NAPL-form aromatic hydrocarbons and chloroethylenes. *Journal of Hazardous Materials* 151 (2-3), **2008**, 562-569.

Zazo, J. A.; Casas, J. A.; Mohedano, A. F.; Rodríguez, J. J. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst. *Applied Catalysis B – Environmental* 65, **2006**, 261–268.

Zelmanov, G.; Semiat, R.; Phenol oxidation kinetics in water solution using iron(3)-oxide-based nano-catalysts. *Water Research* 42 (14), **2008**, 3848-3856.

Zhang, G. S.; Qu, J. H.; Liu, H. J.; Cooper, A. T.; Wu, R. C. CuFe₂O₄/activated carbon composite: A novel magnetic adsorbent for the removal of acido range II and catalytic regeneration. *Chemosphere* 68, **2007**, 1058-1066.

7 APÊNDICE I - Referências de publicações de dados deste trabalho

São relacionadas, nesta seção, as referências dos trabalhos publicados, que reportam resultados experimentais desta tese. Os artigos completos são apresentados em APÊNDICE II

7.1 Artigos publicados

1. Viana, J. H. M.; Couceiro, P. R. C.; Pereira, M. C.; Fabris, J. D.; Fernandes Filho, E. I.; Schaefer, C. E. G. R.; Rechenberg, H. R.; Abrahão, W. A. P.; Mantovani, E. C. Occurrence of magnetite in the sand fraction of na oxisol in the Brazilian savanna ecosystem, developed from a magnetite-free lithology. *Australian Journal of Soil Research* 44, **2006**, 71-83.
2. Ocampo C., L. M.; Mattos, O. R.; Margarit-Mattos, I. C. P.; Fabris, J. D.; Pereira, M. C.; Rechenberg, H. R.; de Faria, D. L. A. Influence of Cu and Ni on the morfology and composition of the rust layer of steels exposed to industrial environment. *Hyperfine Interact* 167, **2006**, 739-746.
3. Oliveira, L. C. A.; Gonçalves, M.; Guerreiro, M. C.; Ramalho, T. C.; Fabris, J. D.; Pereira, M. C.; Sapag, K. A new catalyst material base don niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanism. *Applied Catalysis A: General* 316, **2007**, 117-124.
4. Pereira, M. C.; Tavares, C. M.; Fabris, J. D.; Lago, R. M.; Murad, E.; Criscuolo, P. S. Characterization of a tropical soil and a waste from kaolin mining and their suitability as heterogeneous catalyst for Fenton and Fenton-like reactions. *Clay Minerals* 42, **2007**, 299-306.
5. Magalhães, F.; Pereira, M. C.; Botrel, S. E. C.; Fabris, J. D.; Macedo, W. A.; Mendonça, R.; Lago, R. M.; Oliveira, L. C. A. Cr-containing magnetites $Fe_{3-x}Cr_xO_4$: the role of Cr^{3+} and Fe^{2+} on the stability and reactivity towards H_2O_2 reactions. *Applied Catalysis A: General* 332, **2007**, 115-123.
6. Campoy, J. C. P.; Plaza, E. J. R.; Nascimento, F. C.; Coelho, A. A.; Pereira, M. C.; Fabris, J. D.; Raposo, M. T.; Cardoso, L. P.; Persiano, A. I. C.; Gama, S. Magnetocaloric effect and transport properties of $Gd_5Ge_2(Si_{1-x}Sn_x)_2$ ($x = 0.23$ and 0.40) compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 316, **2007**, 368-371.
7. Oliveira, L. C. A.; Gonçalves, M.; Oliveira, D. Q. L.; Guarieiro, A. L. N.; Pereira, M. C. Síntese e propriedades catalíticas em reações de oxidação de goethitas contendo nióbio. *Química Nova* 30(4), **2007**, 925-929.
8. Andrade, A. L.; Souza, D. M.; Pereira, M. C.; Fabris, J. D.; Domingues, R. Z. Catalytic effect of magnetic nanoparticles over the H_2O_2 decomposition reaction. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 8, **2008**, 1-5.

9. Oliveira, L. C. A.; Ramalho, T. C.; Souza, E. F.; Souza, E. F.; Gonçalves, M.; Oliveira, D. Q. L.; Pereira, M. C.; Fabris, J. D. Catalytic properties of goethite prepared in the presence of Nb on oxidation reactions in water: Computational and experimental studies. *Applied Catalysis B: Environmental* 83, **2008**, 169-176.
10. Menini, L.; Pereira, M. C.; Parreira, L. A.; Fabris, J. D.; Gusevskaya, E. V. Cobalt- and manganese-substituted ferrites as efficient single-site heterogeneous catalysts for aerobic oxidation of monoterpene alkenes under solvent-free conditions. *Journal of Catalysis* 254, **2008**, 355-364.
11. Tristão, J. C.; Pereira, M. C.; Moura, F. C. C.; Fabris, J. D.; Lago, R. M. Controlled reduction of $\text{LaFe}_x\text{Mn}_y\text{Mo}_z\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ composites to produce highly dispersed and stable Fe⁰ catalysts: a Mössbauer investigation. *Materials Research* 11(2), **2008**, 233-238.
12. Guimarães, I. R.; Oliveira, L. C. A.; Queiroz, P. F.; Ramalho, T. C.; Pereira, M. C.; Fabris, J. D.; Ardisson, J. D. Modified goethites as catalyst for oxidation of quinoline: evidence of heterogeneous Fenton process. *Applied Catalysis A: General* 347, **2008**, 89-93.
13. Magalhães, F.; Pereira, M. C.; Fabris, J. D.; Bottrel, S. E. C.; Sansivieiro, M. T. C.; Amaya, A.; Tancredi, N.; Lago, R. M. Novel highly reactive and regenerable carbon/iron composites prepared from tar and hematite for the reduction of Cr(VI) contaminant. *Journal of Hazardous Materials*, **2008**. (artigo in press).
14. Oliveira, L. C. A.; Pereira, E.; Guimarães, I. R.; Vallone, A.; Pereira, M. C.; Mesquita, J. P.; Sapag, K. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl_3 and ZnCl_2 as activating agents. *Journal of Hazardous Materials* **2008**. (artigo in press).

7.2 Manuscritos aceitos para publicação

1. Pereira, E. I.; Oliveira, L. C. A.; Sapag, K.; Pereira, M. C. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização: utilização de FeCl_3 como um agente ativante alternativo. *Química Nova*. **2008** Protocolo: 113/07.
2. Gravina, E. G.; Pinheiro, C. B.; Ayala, J. D.; Fabris, J. D.; Pereira, M. C.; Yoshida, M. I.; Fernandes, N. G. Cation distribution in a Ti-garnet from Brazil: spectroscopy and single crystal X-ray diffraction studies. *European Journal of Mineralogy*. **2008**.

7.3 Manuscritos submetidos

1. Oliveira, L. C. A.; Pereira, E. I.; Sapag, K.; Pereira, M. C. A comparison of the use of FeCl_3 and ZnCl_2 as activating agents for the production of activated carbon from coffee husks. *Journal of Porous Materials*, **2008**. Protocolo JOPO239.

2. Lago, R. M.; Rosmaninho, M; Araujo. G.; Ardisson, J. D.; Araujo, M. H.; Fabris, J. D.; Moura, F. C. C.; Pereira, M. C. Supported Iron Based Redox Systems for Hydrogen Production and Storage from Ethanol. *Hyperfine Interactions*. **2008**.
3. Aravena, S.; Pizarro, C.; Rubio, M. A.; Cavalcante, L. C. D.; Garg, V. K.; Pereira, M. C.; Fabris, M. C. Magnetic minerals from volcanic ultisols as heterogeneous Fenton catalyst. *Hyperfine Interactions*. **2008**.
4. Pereira, M. C.; Fabris, J. D.; M. H.; Sapag, K.; Oliveira, L. C. A.; LAGO, R. M. Use of activated carbon as a reactive support to produce highly active regenerable Fe-based reduction system for environmental remediations. *Carbon* (New York), **2008**.
5. Andrade, A. L.; Souza, D. M.; Pereira, M. C.; Fabris, J. D.; Domingues, R. Z. "Effect of HCl concentration on the synthesis of magnetite nanoparticles by chemical reduction-precipitation method. *Química Nova*, **2009**. Protocolo 034/09.

6. APÊNDICE II – Os artigos publicados