

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

Henrique dos Santos Oliveira

**Óxidos de ferro dopados com vanádio ou nióbio como
catalisadores em reações de oxidação.**

Belo Horizonte

2013

UFMG/ICEx/DQ. 940^a

D. 520^a

Henrique dos Santos Oliveira

Óxidos de ferro dopados com vanádio ou nióbio como catalisadores em reações de oxidação.

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química – Química Inorgânica.

Belo Horizonte

2013

Oliveira, Henrique dos Santos
048o Óxidos de ferro dopados com vanádio ou nióbio como
2013 catalisadores em reações de oxidação / Henrique dos
D Santos Oliveira. 2013.
77 f. : il.

Orientadora: Flávia Cristina Camilo Moura.
Coorientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais. Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica - Teses 2. Catalisadores -
Teses 3. Óxidos de ferro - Teses 4. Fotocatálise -
Teses 5. Oxidação - Teses 6. Vanádio - Teses 7. Nióbio -
Teses I. Moura, Flávia Cristina Camilo, Orientadora II.
Oliveira, Luiz Carlos Alves de, Coorientador III.
Título.

CDU 043

UFMG

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



"Óxidos de Ferro Dopados com Vanádio ou Nióbio como Catalisadores em
Reações de Oxidação"

Henrique dos Santos Oliveira

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Flávia Cristina Camilo Moura - Orientadora
UFMG

Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira - Co-Orientador
UFMG

Profa. Arilza de Oliveira Porto
UFMG

Profa. Hallen Daniel Rezende Calado
UFMG

Belo Horizonte, 25 de fevereiro de 2013.

Penso noventa e nove vezes e nada descubro; deixo de pensar, mergulho em profundo silêncio - e eis que a verdade se me revela.

Albert Einstein.

Agradecimentos

À Deus pela saúde que tenho e por colocar pessoas especiais e importantes em minha vida!

À minha família, em especial meus pais Hildebrando e Eliana e meus irmãos Bernardo e Artur pelo apoio. À Déborah, meu amor e minha vida.

Ao Professor Luiz Carlos pelas ótimas orientações e conselhos que foram muito importantes no desenvolvimento desse trabalho, à Professora Flávia Cristina pela orientação e por permitir que eu pudesse fazer parte desse grupo que muito contribuiu para meu aprendizado durante esse tempo.

Aos Professores JD Fabris, JD Ardisson, Patterson Patrício, Patricia Patrício pelas análises e discussões desse trabalho.

Ao Professor Karim Sapag pelas aulas de adsorção de N_2 a 77K.

À futura Professora Diana, ao Prof. Márcio César (Xupisco) pela parceria e pelos ajustes Mössbauer valeu! Ao Prof. João Paulo por tornar o lab mais mineiro e interiorano.

Às meninas do lab. 153 JACKS, Priks Priks, Poly, Nath, Gabi, Marinex e Jo-Jo que deixaram o meu trabalho mais divertido e agradável, e ao Zeólita (Adilson) com suas conversas engraçadas pra lá de doidas e suas bagunças.

Ao meu oficial Cumpadre Demétrio pela companhia especial, um irmão de coração. Fé NE!

Ao pessoal do lab. 141, Professores Rochel e Mari. Ao Marcelo por ser guardião e herói desse laboratório, uma pessoa que muitos deviam seguir seu exemplo de relacionamento! À galera toda Ana Paula, Bruno, Kim, Juan, Ivo, Juliana, Fernandinha, Jamerson, Júber, Aline, Thais, Camila Zanini, Camila de Paula, Ana Luisa, Evelyse, Alex, Lilian, Virginia, Weverson; às secretárias mais químicas Alice & Renata; Leandro, Igor, Tailine, Izadora, Jhonny, Patrícia, Raquel e Aluir.

Aos companheiros de algumas poucas vezes de bandeijão Jefferson, Fabrício e Angel.

Ao Marcos Roberto por ceder gentilmente às chaves do IV.

Aos funcionários da pós graduação Humberto, Lilian, Tatiane e Paulete; porteiros Luiz, Paulo, Carlos, Edson e Ailson; serviços gerais, laboratórios de análise e biblioteca Sonia e Sérgio.

Àqueles que de alguma forma ajudaram nesse trabalho, ou na minha caminhada acadêmica.

À bolsa concedida pela Capes.

Ao Departamento de Química.

Lista de Figuras

Figura 1.1. Foto do mineral pirocloro.

Figura 1.2. Reatividade geral dos radicais hidroxil.

Figura 1.3. Modelo energético de Orbital Molecular para o crescimento das partículas de N unidades monoméricas, e o correspondente espaçamento dos níveis de energia.

Figura 1.4. Diagrama de energia de banda, destino dos elétrons e lacunas em uma partícula de semicondutores, na presença de água que contém um poluente (P).

Figura 1.5. Fotografia do TFFBR (a) e CPR (b) instalado em Almeria na Espanha.

Figura 1.6. Estrutura do material impregnado e do material dopado por vanádio no óxido de ferro.

Figura 2.1. Espectro Mössbauer a 298 K de (a) óxido de ferro, (b) óxido de ferro dopado com vanádio.

Figura 2.2. Espectro Mössbauer a 80K de (a) óxido de ferro dopado com vanádio e (b) óxido de ferro dopado com vanádio tratado com H_2O_2 .

Figura 2.3. Refinamento Rietveld de (a) óxido de ferro puro (b) óxido de ferro dopado com V, e (c) óxido de ferro dopado com V e tratado com H_2O_2 .

Figura 2.4. (a) Estrutura da Hematita, (b) estrutura da maghemita dopada com V e (c) estrutura da maghemita dopada com V e tratada com H_2O_2 .

Figura 2.5. Imagens de MEV de (a) óxido de ferro puro (b) óxido de ferro dopado com vanádio e (c) óxido de ferro dopado com V após tratamento com H_2O_2 .

Figura 2.6. Imagens de MET e análise EDS de (a) óxido de ferro puro, (b) óxido de ferro dopado com V, e (c) óxido dopado com vanádio após tratamento com H_2O_2 .

Figura 2.7. Distribuição de tamanho de partícula do (a) óxido de ferro, (b) óxido de ferro dopado com vanádio, (c) óxido de ferro dopado com vanádio tratado com H_2O_2 .

Figura 2.8. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 de (a) óxido de ferro, (b) óxido de ferro dopado-V e (c) óxido de ferro dopado-V// H_2O_2 . Em detalhe distribuição de poros BJH.

Figura 2.9. Espectro de absorção no UV-vis considerando função de reemissão de Kubelka-Munk em (a) para as amostras S1, S2 e S2-H. (b) Energia do *band gap* pelo formalismo de Tauc.

Figura 2.10. Descoloração do azul de metileno em sistema heterogêneo utilizando os óxidos de ferro e H_2O_2 .

Figura 2.11. Análise de carbono orgânico total para o AM com os catalisadores S1, S2 e S2-H.

Figura 2.12. Espectro de massas com ionização via electrospray (ESI-MS) no modo íon positivo para monitoramento das reações de oxidação do AM com emprego dos catalisadores S2 e S2-H por processo Fenton.

Figura 2.13. Esquema de fragmentação do AM com formação de possíveis intermediários através das reações com o emprego de S2 e S2-H.

Figura 2.14. Descoloração do azul de metileno com utilização de luz UV e os óxidos de ferro S1, S2 e S2-H.

Figura 2.15. Espectro de massas com ionização via electrospray (ESI-MS) no modo íon positivo para monitoramento das reações de oxidação do AM com emprego dos catalisadores S2 e S2-H por processo fotocatalítico.

Figura 3.1. Espectro Mössbauer de ^{57}Fe a 298 K para os materiais (a) óxido de ferro, S1 (b) óxido de ferro dopado com Nb, S3.

Figura 3.2. Espectro de Mössbauer de ^{57}Fe obtido a 298 K para (S3) óxido de ferro dopado com nióbio e (S3-H) óxido de ferro dopado com nióbio tratado com peróxido.

Figura 3.3. DRX para (S1) óxido ferro, (S3) óxido de ferro dopado com nióbio e (S3-H) óxido de ferro dopado com nióbio e tratado com H_2O_2 . Em detalhe, ampliação de 2θ 30-40°.

Figura 3.4. Imagens de MEV (S3) óxido de ferro com Nb (S3-H) óxido de ferro com Nb tratado com H_2O_2 .

Figura 3.5. Imagens de MET e análise EDS (S3) óxido de ferro dopado com Nb e (S3-H) óxido de ferro dopado com Nb tratado com H_2O_2 .

Figura 3.6. Distribuição de tamanho de partícula dos óxidos com nióbio por MET.

Figura 3.7. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 de (S3) óxido de ferro dopado com Nb, (S3-H) óxido de ferro dopado com Nb. Em detalhe distribuição de poros por BJH.

Figura 3.8. Espectro de absorção no UV-vis considerando função de reemissão de Kubelka-Munk em (a) para (S1), (S3) e (S3-H). (b) Energia do *band gap* pelo formalismo de Tauc.

Figura 3.9. Oxidação do AM em sistema heterogêneo com os óxidos de ferro dopados com Nb em presença de H_2O_2 .

Figura 3.10. Espectro de massas com ionização via electrospray (ESI-MS) no modo íon positivo para monitoramento das reações de oxidação do AM com emprego dos catalisadores S3 e S3-H por processo Fenton.

Figura 3.11. Esquema de fragmentação do AM com formação de possíveis intermediários através das reações com o emprego de S3 e S3-H.

Figura 3.12. Fotocatálise do AM com emprego dos catalisadores S1, S3 e S3-H.

Figura 3.13. Espectro de massas com ionização via electrospray (ESI-MS) no modo íon positivo para monitoramento das reações de oxidação do AM com emprego dos catalisadores S3 e S3-H por processo fotocatalítico.

Lista de Tabelas

Tabela 1. Potencial de oxidação eletroquímica de diferentes oxidantes.

Tabela 2.1. Parâmetros hiperfinos obtidos por Mössbauer coletados na temperatura de 298 e 80 K.

Tabela 2.2. Teores de ferro obtidos através de dicromatometria (teor de Fe) e absorção atômica (teor de V).

Tabela 2.3. Diâmetro de partícula por MET (D_{MET}), área específica (S_{BET}), diâmetro médio de poros (D_{MP}) e volume total de poros (V_{TP}) dos materiais

Tabela 3.1. Parâmetros hiperfinos de Mössbauer obtidos a 298K.

Tabela 3.2. Parâmetros de Mössbauer coletados a 298K.

Tabela 3.3. Área específica (S_{BET}), diâmetro de partícula (D_{MET}) e volume total de poros (V_{TP}).

Sumário

Resumo	11
Capítulo 1. Introdução, objetivos e metodologia	13
1. Introdução	14
1.1 Óxidos de ferro	14
1.2 Vanádio	15
1.3 Nióbio	16
1.4. Processos Oxidativos Avançados	18
1.4.1. Processo Fenton	19
1.4.2. Fotocatálise.....	21
1.5. Dopagem e Impregnação de Materiais	24
1.6. Peroxo metalatos.....	25
1.7. Objetivos.....	26
1.7.1. Objetivos gerais	26
1.7.2. Objetivos específicos	26
1.8. Materiais e métodos.....	27
1.8.1. Síntese dos óxidos de ferro	27
1.9. Caracterização dos óxidos de ferro	28
1.9.1. Espectroscopia Mössbauer	28
1.9.2. Difração de raios X (DRX).....	28
1.9.3. Determinação de ferro por dicromatometria	29
1.9.4. Análise por Espectrometria de Absorção Atômica	29
1.9.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	30
1.9.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	30
1.9.7. Adsorção e dessorção de N ₂ a temperatura de 77K (BET)	30
1.9.8. Reflectância Difusa	31
1.9.9. Espectrometria de Massas.....	31

1.10. Reações de oxidação	32
1.11. Referências	33
Capítulo. 2.....	36
Estudo dos catalisadores modificados com vanádio: caracterização e testes catalíticos.....	36
2. Resultados e discussão	37
2.1. Caracterização dos óxidos de ferro dopados com vanádio	37
2.1.1. Espectroscopia Mössbauer	37
2.1.2. Difração de Raios X (DRX)	40
2.1.3. Análise elementar.....	43
2.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
2.1.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	45
2.1.6. Adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K	47
2.1.7. Reflectância difusa.....	49
2.2. Oxidação de Azul de Metileno com H ₂ O ₂ na presença dos óxidos S1, S2 e S2-H.	50
2.3. Oxidação de AM por fotocatalise com os óxidos S1, S2 e S2-H.....	54
2.4. Conclusões.....	56
2.5. Referências	58
Capítulo. 3.....	59
Estudo dos catalisadores modificados com nióbio: caracterização e testes catalíticos	59
3.1. Caracterização dos óxidos S1, S3, S3-H	60
3.1.1. Espectroscopia Mössbauer	60
3.1.2. Difração de raios X.....	64
3.1.3. Análise elementar.....	65
3.1.4. MEV.....	65
3.1.5. MET.....	67
3.1.6. Adsorção e dessorção de N ₂ a 77K	69
3.1.7. Reflectância difusa.....	70
3.2 Oxidação de Azul de Metileno com H ₂ O ₂ na presença dos óxidos S1, S3 e S3-H.....	71

3.3. Oxidação de AM via fotocatalise com os óxidos S1, S3 e S3-H.....	74
3.4. Conclusões	76
3.5. Referências	78
<i>Artigos publicados:</i>	79
<i>Artigo submetido:</i>	79

Resumo

Óxidos de ferro dopados com vanádio ou nióbio foram obtidos pelo método de coprecipitação em solução de hidróxido de sódio. Os óxidos foram submetidos a um tratamento com H_2O_2 de forma a gerar grupos “peroxos” superficiais altamente oxidantes, o que permitiu a aplicação como catalisadores heterogêneos em reações de oxidação. Resultados de difração de raio X (DRX) mostraram que tanto o nióbio como o vanádio foram introduzidos na estrutura do óxido de ferro gerado. Os óxidos também foram caracterizados utilizando espectroscopia Mössbauer, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) ambas acopladas ao detector de energia dispersiva de raios X (EDS), e adsorção/dessorção de N_2 . As técnicas de caracterização indicaram a formação das fases cristalinas hematita e maghemita, sendo que o elemento dopante influenciou tanto no tipo de óxido formado como na área específica dos materiais. Após a incorporação de V, a área específica passou de $75\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (hematita pura) para $104\text{ m}^2/\text{g}$, sendo que a presença do Nb formou um material com $117\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Os óxidos foram avaliados como catalisadores nos processos oxidativos avançados através de processos do tipo Fenton heterogêneo e fotocatalise utilizando como modelo de poluente o corante orgânico Azul de Metileno. A presença de Nb ou V influenciou significativamente a remoção do corante do meio reacional (aproximadamente 70%), sendo que o tratamento prévio com H_2O_2 melhorou a capacidade de remoção do corante pelo catalisador contendo Nb, provavelmente devido aos grupos “peroxos” oxidantes formados na superfície do catalisador.

Abstract

Iron oxides doped with vanadium or niobium were obtained by coprecipitation method in a solution of sodium hydroxide. The oxides were subjected to a treatment with H_2O_2 to generate "peroxos" groups on their surface, highly oxidizing, allowing the application as heterogeneous catalysts in oxidation reactions. Results of X ray diffraction (XRD) showed that both niobium and vanadium were introduced into the structure of the iron oxide. The oxides were also characterized using Mössbauer spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and transmission (TEM) both coupled to the detector of energy dispersive of X-ray (EDS), and adsorption / desorption of N_2 . The characterization techniques indicate the formation of hematite and maghemite as crystalline phases, while the doping element influence both the type of oxide formed as the specific area of the material. After incorporation of V, the specific area increased from $75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (pure hematite) to $104 \text{ m}^2 / \text{g}$, and the presence of Nb resulted in a material $117 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. The oxides were evaluated as catalysts in advanced oxidation processes such as heterogeneous Fenton and photocatalysis, using the pollutant organic methylene blue dye as template. The presence of Nb or V affect significantly influenced the removal the dye (approximately 70%), whereas the pretreatment with H_2O_2 improved the removal capacity of the dye by the catalyst containing Nb, probably due to the oxidant "peroxos" groups formed on the catalyst surface.

Capítulo 1. Introdução, objetivos e metodologia

1. Introdução

1.1 Óxidos de ferro

O ferro e seus compostos podem ser encontrados nos mais variados processos industriais. O seu estudo e aplicação podem ser facilmente percebidos em diversas áreas de conhecimento, tais como geologia, biomédica, engenharias, física e química. A química do ferro é interessante uma vez que permite uma vasta possibilidade de aplicações, inclusive sendo muito estudado nos processos oxidativos avançados para o tratamento de efluentes contaminados com poluentes orgânicos. Os compostos de Fe apresentam ainda a importante vantagem de serem muito abundantes e amplamente distribuídos sobre a crosta terrestre, e em sua maior extensão os óxidos de ferro possuem baixa toxicidade [1].

Os óxidos de ferro, devido à sua ampla disponibilidade e propriedades químicas e físicas, são utilizados como catalisadores ou promotores na indústria química, tais como, na síntese de amônia, reação de desidrogenação de etilbenzeno a estireno e síntese de Fischer-Tropsch [1-4]. Além disso, apresentam um grande interesse no emprego dos compostos de ferro para o tratamento de efluentes industriais uma vez que é de ampla disponibilidade natural, baixa toxicidade e tem um custo relativamente baixo. Além da indústria, muitos pesquisadores têm investigado o uso de compostos de ferro para a remoção de compostos orgânicos em água [5-6]. A habilidade que o ferro possui de ativar peróxido de hidrogênio para gerar radicais HO•, *in situ*, (reação de Fenton), faz com que os óxidos de ferro apresentem grande potencial como catalisador na oxidação de compostos orgânicos em meio aquoso. O processo de geração de HO• é bastante conhecido e largamente empregado em sistemas homogêneos, onde o H₂O₂ é decomposto pelo Fe²⁺_(aq), proveniente da dissolução de sulfato ferroso em água. Esse processo apresenta alguns inconvenientes, tais como: (i) necessidade grandes quantidades de peróxido de hidrogênio e quantidades estequiométricas de ferro, (ii) utilização de pH muito baixos, (iii) necessidade de posterior neutralização do efluente a ser descartado, e (iv) geração de grandes quantidades de lodo [7,8]. Um processo similar, conhecido como Fenton heterogêneo, que emprega compostos de ferro como óxidos, tem apresentado resultados promissores no tratamento de efluentes. Além disso, os óxidos de ferro apresentam propriedades semicondutoras, e por este motivo têm sido também amplamente utilizados como catalisadores em reações de fotodegradação em meio aquoso, que ocorrem *via* geração de radicais hidroxilas [9-11]. Os processos de oxidação envolvendo a formação de radicais são comumente conhecidos como processos avançados de oxidação. Dentre os óxidos de ferro comumente empregados em processos de

descontaminação ambiental destaca-se a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetita (Fe_3O_4) e goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$)[12-15].

1.2 Vanádio

O vanádio Foi descoberto pelo mineralogista espanhol Andrés Manuel del Río, no México, em 1801, num mineral de chumbo. Em 1830, o sueco Nils Gabriel Sefström descobriu o elemento num óxido que encontrou, enquanto trabalhava numa mina de ferro e deu-lhe o nome pelo qual é conhecido atualmente. A razão de o vanádio formar tão poucos minerais reside no fato de o íon V^{3+} ser geoquimicamente semelhante ao íon Fe^{3+} , um íon abundante e constituinte de muitos minerais. Assim, o íon V^{3+} geralmente substitui o Fe^{3+} nos minerais, mais comumente na goetita [1].

As reservas lavráveis brasileiras de vanádio (V), em metal contido, correspondem a 175 mil toneladas de V_2O_5 , com teor médio de 1,34%. O município de Maracás no Estado da Bahia concentra a principal reserva de vanádio no Brasil, a qual ocorre associado a ferro e titânio. Em 2011, as reservas mundiais, em termos de metal contido, corresponderam a 13,8 milhões de toneladas (Mt), sendo que as reservas brasileiras representaram 1,27% deste total. As maiores reservas no mundo, que estão sendo lavradas, estão localizadas na China (5,1 Mt), Rússia (5,0 Mt) e África do Sul (3,5 Mt). Em 2011, a produção mundial de minério, em que o vanádio ocorre como coproduto ou subproduto, atingiu 59,5 mil t, representando um crescimento de 3,30% em relação ao ano anterior [16].

O vanádio é muito utilizado como elemento substituinte em ligas metálicas por melhorar as propriedades mecânicas de aços-liga, é capaz de diminuir a densidade em materiais tipo titânio-alumínio-vanádio o que é interessante na indústria naval e aeroespacial [17-18]. Apresenta aplicações no setor de energia para armazenamento de hidrogênio [18], além do mais, pode ser aplicado em dispositivos eletrônicos, pigmentos cerâmicos [19] e em catálise [19-21].

Sob o foco da catálise, na confecção de materiais utilizando vanádio surge os estudos de redução e oxidação, por exemplo, na preparação de catalisadores por diferentes métodos tais como a dopagem, impregnação dos óxidos de vanádio sobre metais nobres do tipo Rh, Pd e o respectivo estudo termodinâmico em reações redutivas de CO, complexos metálicos de vanádio (V) e vanádio (IV) na oxidação de alcanos assistida por H_2O_2 [22,23]. Os *Metal Organic Frameworks (MOFs)* com vanádio, cuja porosidade uniforme e alta área específica,

podem ser aplicados na conversão de metano a ácido acético [24]. Compostos sintéticos e naturais de óxidos de ferro dopados com vanádio são relatados na oxidação de moléculas modelo do tipo corantes têxteis [25-27]. O emprego de muitas técnicas químicas para síntese de nanomateriais tem sido destacada, dentre elas: métodos de co-precipitação, tratamento hidrotérmico, processo sol-gel, síntese em microondas, e finalmente, agentes direcionadores como surfactantes e *templates* tem fornecido excelentes materiais [28-33].

A superfície dos catalisadores é um parâmetro de interesse na área de materiais, uma vez que aspectos texturais de área específica (BET) e alta porosidade se tornam relevantes no processo catalítico.

1.3 Nióbio

O nióbio é um elemento metálico de número atômico 41, sua massa específica é de 8,57 g/cm³, e seu ponto de fusão é de 2.468 °C. Possui certa resistência à oxidação e tem a propriedade da supercondutividade em temperaturas inferiores à -264 °C. Devido a essas propriedades, o nióbio começou a ser utilizado por volta de 1925, principalmente na substituição do tungstênio na produção de ferramentas de aço [34].

O elemento 41 foi descoberto na Inglaterra em 1802 por Charles Hatchett, que na época o denominou de Columbium em homenagem à América, de onde proveio o mineral. Posteriormente, o químico alemão Heinrich Rose, em 1844, pensando haver encontrado um novo elemento ao separá-lo do metal tântalo, deu-lhe o nome de Niobium em homenagem a Níobe, filha do mitológico rei Tântalo [35]. A ocorrência de nióbio na natureza provém do mineral denominado pirocloro [36]. Até a descoberta de depósitos de pirocloro (Figura 1.1) no Canadá e no Brasil (Araxá), na década de 1950, o uso do nióbio era restrito pela oferta limitada (era um subproduto do tântalo) e custo elevado. Com a produção primária de nióbio, o metal tornou-se abundante e ganhou importância no desenvolvimento de diversos materiais.



Figura 1.1. Foto do mineral pirocloro $(\text{Na,Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F})$ [37].

Atualmente a aplicação mais importante do nióbio é como elemento de liga para conferir melhoria de propriedades em produtos de aço, especialmente nos aços de alta resistência usado na fabricação de automóveis e de tubulações para transmissão de gás sob alta pressão. Tem sido também bastante empregado em superligas que operam a altas temperaturas em turbinas das aeronaves a jato. O nióbio é também adicionado ao aço inoxidável utilizado em sistema de escapamento dos automóveis, e ainda na produção de ligas supercondutoras de nióbio-titânio usadas na fabricação de magnetos para tomógrafos de ressonância magnética [36].

O Brasil é o principal produtor mundial de nióbio, com aproximadamente 88% da produção do mundo, o que torna justificável o grande interesse no estudo do comportamento desse material. As propriedades químicas do nióbio não são profundamente dominadas como a de outros metais comumente usados na indústria. Pesquisas recentes têm demonstrado a eficiência de catalisadores à base de nióbio na oxidação de compostos orgânicos em meio aquoso, tanto na presença de peróxido de hidrogênio como na presença de radiação visível e ultravioleta [38-39]. Com relação ao uso na catálise heterogênea, as principais características dos compostos de nióbio são como promotores e como suportes para outros metais. Óxidos de nióbio aumentam significativamente a atividade catalítica e prolongam o tempo de vida do catalisador quando pequenas quantidades são adicionadas aos diferentes catalisadores. Em geral são empregados óxidos mistos tais como, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, Nb-Zeólita, Nb-MCM-41 [40].

Apesar do contínuo aumento do interesse das aplicações de nióbio em seus vários campos, existem poucos trabalhos relatando seu uso como catalisador direto, ou seja, sem a presença de outros óxidos.

1.4. Processos Oxidativos Avançados

Existe hoje a necessidade do desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes que garantam um baixo nível de contaminantes e que sejam economicamente viáveis. Entre os novos processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os chamados “Processos Oxidativos Avançados” (POAs) se destacam como uma excelente alternativa para o tratamento de efluentes com características de promover a degradação quase total de poluentes orgânicos de difícil oxidação, os processos químicos ocorrem próximos da pressão de 1 atm e temperatura de 25°C. Na literatura são inúmeros os relatos de tratamentos de efluentes de natureza variada, como aqueles gerados pelas refinarias de petróleo, curtumes, indústrias têxteis e farmacêuticas, utilizando os POAs [41,42]. Os POAs baseiam-se na formação de radicais hidroxila (HO•), agentes altamente oxidantes como descrito na Tabela 1, que são capazes de oxidar os contaminantes formando moléculas menores ou mesmo mineralizá-los, transformando em CO₂ e água.

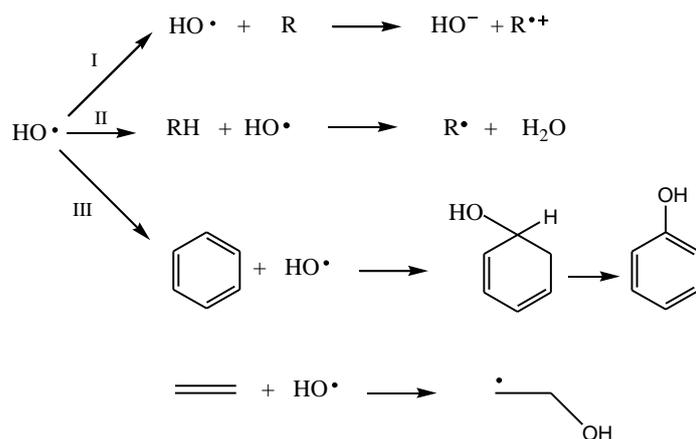
Tabela 2. Potencial de oxidação eletroquímica de diferentes oxidantes [42].

Agente oxidante	Potencial de oxidação (V)
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Os POAs podem ocorrer em dois sistemas: homogêneos e heterogêneos. No heterogêneo há a presença de um catalisador em fase sólida e o rejeito orgânico dissolvido a ser tratado, cujo processo é interessante por ser mais fácil a remoção do catalisador no fim da reação, além de não ser necessário trabalhar em pH em torno de 3,0, o baixo pH é uma situação necessária no sistema homogêneo, o que poderia comprometer uma lagoa natural e sua biota. O sistema homogêneo dispõem apenas uma fase com o sal de um metal de transição dissolvido em fase aquosa contendo o rejeito. Diferentemente do sistema heterogêneo o homogêneo além do controle mais rigoroso com o pH ao final do processo ele precisa ser corrigido e por consequência ocorre a formação de lodo [43].

1.4.1. Processo Fenton

O peróxido de hidrogênio é um eficiente oxidante químico que é amplamente utilizado na remediação de efluentes contaminados. Foi descoberto por Thernard em 1818, que teve sua primeira utilização na redução de odor em plantas de tratamento de esgoto. A geração dos radicais hidroxila provenientes da decomposição do peróxido de hidrogênio pode ser acelerada quando é empregada nos POAs, uma combinação desse oxidante com luz UV, metais de transição ou ozônio para produzir os resultados de degradação desejados. Os radicais hidroxila (Figura 1.2) podem atuar de três formas diferentes no ataque a múltiplas ligações químicas. Particularmente, HO• pode se comportar propriamente como agente oxidante, um forte eletrófilo sendo atacado pela nuvem eletrônica de compostos aromáticos, alquenos e demais compostos insaturados ou então atuar como agente de abstração de hidrogênio [43].



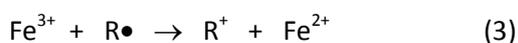
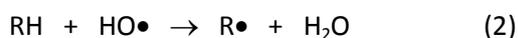
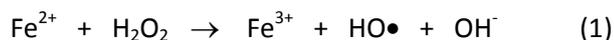
I : como um agente oxidante

II : como um agente de abstração de hidrogênio

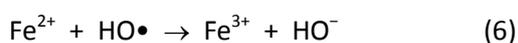
III : como um eletrófilo

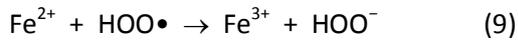
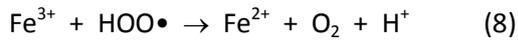
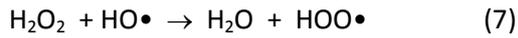
Figura 1.2. Reatividade geral dos radicais hidroxila. (Adaptado, [44])

A reação de Fenton é amplamente estudada nos processos catalíticos que envolvem transferência de elétron entre H_2O_2 e um metal, onde de longe, o mais comum é o ferro. A reatividade desse sistema foi observada pela primeira vez em 1894 por Fenton, mas sua utilidade não foi reconhecida até a década de 1930 quando pela primeira vez foi proposto seu mecanismo baseado em radicais hidroxila [45]. O reagente Fenton pode ser empregado no tratamento de uma variedade de resíduos industriais orgânicos contendo, por exemplo, fenóis, formaldeídos, pesticidas, conservantes de madeira, aditivos plásticos e corantes. As reações Fenton, Eqs. (1)-(3), utilizadas na degradação de um substrato orgânico (R) são mostradas a seguir:



Concomitantemente à reação Fenton, as reações representadas nas Eqs. (4)-(9) podem ocorrer.





Além do ferro, outros metais de transição que exibem pelo menos dois estados de oxidação, tais como cobre, rutênio, cério e manganês também podem promover a geração de radicais hidroxila a partir do H_2O_2 . Devido a fatores econômicos o ferro é o elemento mais utilizado no processo químico [44].

À luz do processo, pode-se dizer que os compostos orgânicos ao entrar no ciclo de ataque do $\text{HO}\bullet$, capturam de oxigênio e desencadeiam a quebra de algumas ligações entre C-C do substrato inicial levando a uma série de reações capazes de levar a produtos mais oxigenados e com um número menor de carbono na estrutura. Ao final da reação Fenton há apenas átomos de carbono proveniente de CO_2 e espécies como NO_x , SO_x e PO_x .

1.4.2. Fotocatálise

A fotocatalise têm se mostrado ferramenta interessante nos processos oxidativos avançados (POAs) pelo fato de poder aproveitar a luz solar como fonte de energia limpa. Mesmo diante desse potencial energético ainda existe um grande abismo quando se pensa em transposição do conhecimento científico e a maturação da tecnologia em larga escala, talvez pela dificuldade de construção de grandes coletores de luz para tratar imensos volumes de água residuária. A utilização da energia solar como via de tratamento de um efluente torna os POAs mais economicamente viáveis e além do mais produz baixo teor de resíduos após tratamento. Os materiais semicondutores, em geral, mais utilizados em fotocatalise são Fe_2O_3 , CdS , TiO_2 entre outros óxidos com valores de banda proibida entre 2,0 - 3,5 eV. O valor da lacuna energética do material (Figura 1.3) está diretamente associado com interação entre os orbitais atômicos para sistemas com aproximadamente 2000 entidades nucleares ou monoméricas que são indistinguíveis do ponto de vista de orbitais atômicos [46]. A transferência de carga nesses compostos ocorre devido à energia da luz ser maior ou igual a lacuna energética. Assim, esses valores são suficientes para que o elétron nesses materiais saia da banda de valência (BV), posição ocupada pelo elétron de mais baixa energia, até um nível de energia mais alto na banda de condução (BC), gerando o par

recombinante “elétron/buraco” (elétron que foi excitado para BC / buraco deixado pelo elétron excitado ao sair da BV).

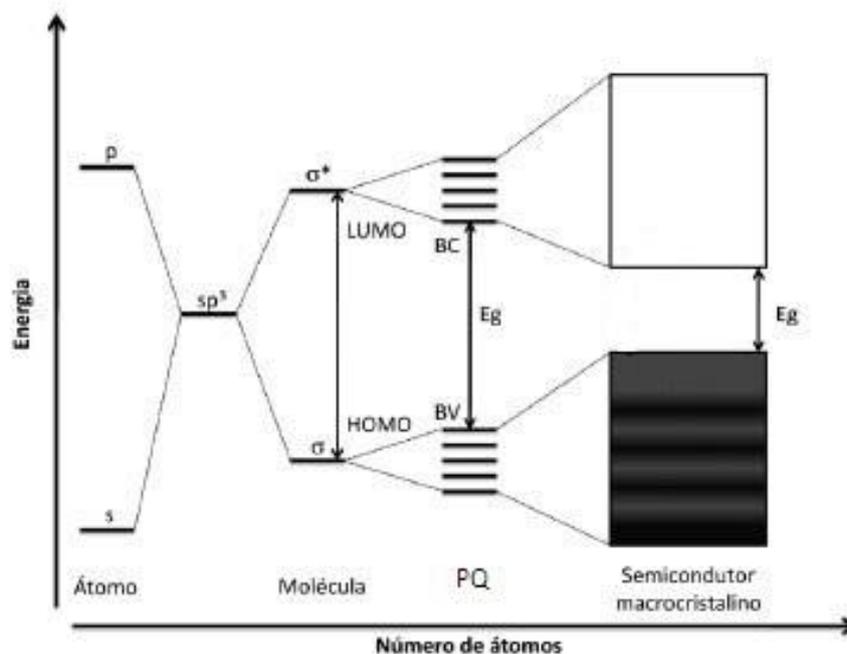


Figura 1.3. Modelo energético de Orbital Molecular para o crescimento das partículas de N unidades monoméricas, e o correspondente espaçamento dos níveis de energia [47].

Os valores do lacuna energética classificam os materiais em condutores, semicondutores e isolantes. O valor da banda proibida depende da temperatura do material, e defeitos estruturais.

Os pares recombinantes elétron/buraco, gerados por excitação eletrônica em materiais semicondutores são interessantes para os processos oxidativos avançados, em especial fotocatalise, uma vez que a ocorrência de transferência de elétrons permitir oxidar compostos orgânicos indesejáveis com energia espectral acima de 400 nm. Exemplos destes materiais são o Fe_2O_3 e CdS que possuem energia de banda proibida de 2,2 e 2,5 eV. Na figura 1.4, o modelo de recombinação entre BV e BC e o consequente mecanismo de oxidação de uma molécula orgânica (P) que posteriormente se envolve no ataque por radical hidroxila com formação de espécies hidroxiladas e provavelmente com menor número de carbonos na estrutura [48].

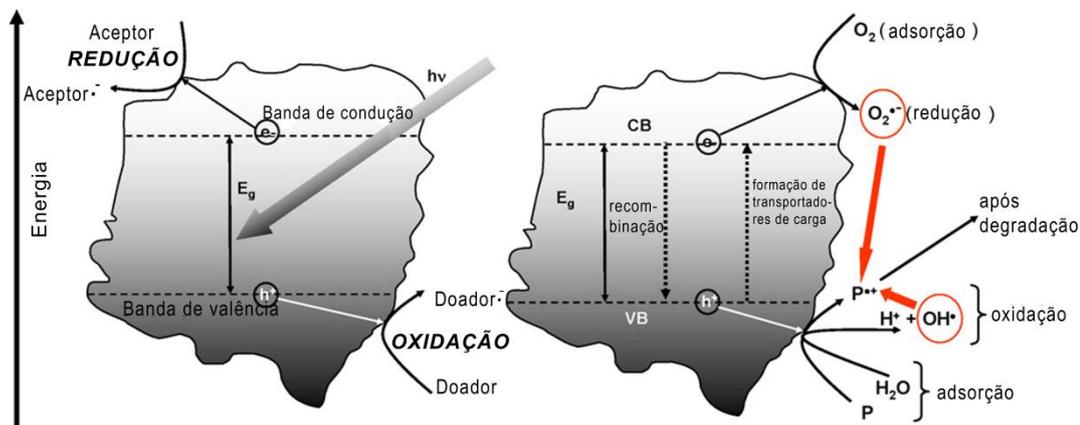
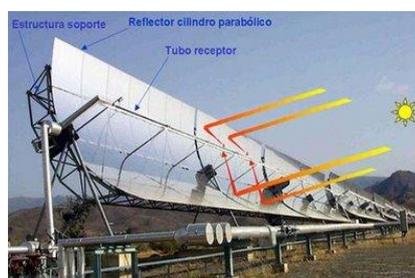


Figura 1.4. Diagrama de energia de banda, destino dos elétrons e buracos em uma partícula de semicondutores, na presença de água que contém um poluente (P) [48].

Projetos em escala piloto de fotocatalise são testados no mundo inteiro, porém essa técnica quando utilizada em larga escala apresenta um custo operacional um pouco alto em virtude das necessidades de tecnologias. Demonstrando o grande interesse mundial e a possibilidades do uso da fotocatalise em escala industrial, existem diversos estudos para otimização de *scale up* do processo. Foram desenvolvidos testes nos últimos anos utilizando vários reatores fotocatalíticos com o uso da energia solar, sendo que os quatro tipos de reatores mais utilizados foram: reator parabólico (PTR), reator em leito de filme fino (TFFBR), reator de componente parabólica (CPCR) e reator de dupla coleta (DSSR). O PTR já foi instalado nos EUA e, assim como o TFFBR e o CPCR, também foram instalados na cidade de Almería, na Espanha (Figura 1.5). Existe uma planta em escala piloto de TFFBR na Tunísia e o DSSR foi instalado, também em escala piloto, em Hannover na Alemanha [48].



(a)



(b)

Figura 1.5. Fotografia do TFFBR (a) e CPCR (b) instalado em Almería na Espanha [48].

1.5. Dopagem e Impregnação de Materiais

Nos semicondutores, a condutividade pode ser aumentada com a adição, *via* substituição isomórfica, de pequenas quantidades de outros elementos aproximadamente 3% em massa, processo conhecido como dopagem. Dentro dessa categoria, existem dois tipos de semicondutores:

Semicondutores do tipo p: são dopados com átomos que possuem poucos elétrons na camada de valência, removendo assim os elétrons da banda de valência do elemento que constitui o sólido, causando buracos neste, que são os portadores de carga positivos. Assim, existem mais buracos do que elétrons.

Semicondutores do tipo n: são dopados com átomos que possuem mais elétrons na camada de valência, fazendo com que os portadores de carga sejam os elétrons, negativos, ou seja, possui mais elétrons do que buracos [49].

Em catálise, alguns trabalhos têm demonstrado que o processo de dopagem melhora significativamente a atividade catalítica do material. Existem trabalhos que demonstraram que a dopagem de goethita com nióbio, melhora a atividade das goethitas na decomposição de H_2O_2 e na oxidação de corantes. A melhora na atividade catalítica pode ser devido à diminuição do tamanho de cristalitos e aumento da área superficial específica [50]. Há relatos que a dopagem de dióxido de titânio com ferro melhora a ação fotocatalítica do semicondutor, ocasionada pela diminuição do valor de energia para formação do par elétron/buraco, ou seja, diminuição da lacuna energética [51].

Além da dopagem, a impregnação (Figura 1.6) de óxidos semicondutores com outros óxidos capazes de diminuir a energia de transição entre a banda de valência e a de condução tem sido bastante estudada [42].

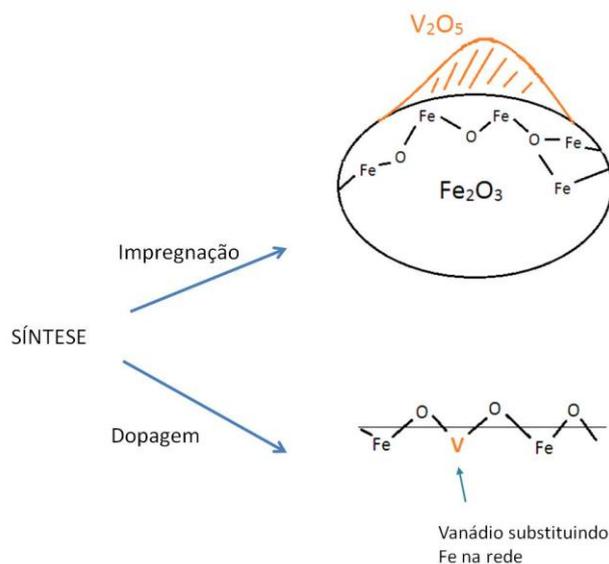
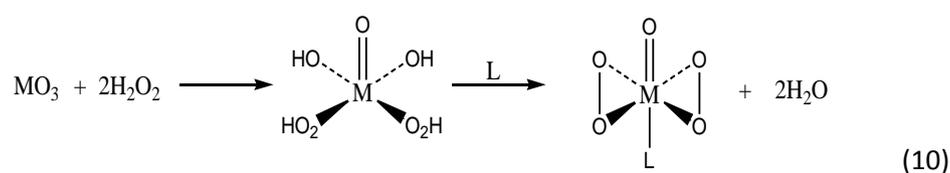


Figura 1.6. Estrutura do material impregnado e do material dopado por vanádio no óxido de ferro.

1.6. Peroxo metalatos

Nas últimas décadas, as espécies “peroxo” formadas com os metais de transição, Mo, W, V, Nb, tem atraído especial atenção devido à sua coordenação química, importância biológica (atividade antitumoral), bem como seu papel como catalisador em diversos processos, como: oxidação de sulfetos, alquenos, álcoois, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos e fosfinas [52].

A formação de grupos peroxo-metalatos foram prepararam pela primeira vez em uma série de complexos pela reação de MoO_3 e WO_3 com H_2O_2 , na presença de bases, como indicado na Equação 10 [53].



em que $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L} = \text{py}$.

Espécies “peroxo” de metais de transição d^0 , V^{V} , Ti^{IV} , Mo^{VI} , W^{VI} e Nb^{V} , são potenciais doadores de oxigênio para substratos orgânicos em meio aquoso. Esses grupos podem atuar

como oxidantes estequiométricos ou como catalisadores na presença de agentes oxidantes, tal como H_2O_2 , usado para regenerar essas espécies *in situ* [53]. Tendo em vista a vasta gama de compostos “peroxo” e aplicações descritas na literatura em meio homogêneo, tem-se a necessidade de uma maior exploração no entendimento da formação desses grupos em materiais heterogêneos, bem como o seu comportamento em reações catalíticas.

1.7. Objetivos

1.7.1. *Objetivos gerais*

Os objetivos gerais dessa dissertação de mestrado foram sintetizar óxidos de ferro, inicialmente fase hematita, seguida de sua ativação por substituição estrutural de ferro por vanádio ou nióbio e a respectiva caracterização desses materiais, e estudar a oxidação do corante orgânico azul de metileno (poluente modelo).

1.7.2. *Objetivos específicos*

Os objetivos específicos foram:

- Sintetizar óxidos de ferro pelo método de coprecipitação em meio básico.
- Realizar a dopagem do óxido de ferro por elementos como vanádio e nióbio.
- Tratar com peróxido de hidrogênio os óxidos de ferro dopados.
- Caracterização dos materiais por técnica de volumetria de oxiredução e físico-químicas como Mössbauer (modo transmissão e CEMS), DRX, MEV-EDS, MET, isothermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77K, reflectância difusa de sólido no UV vis, e espectrometria de absorção atômica;
- Utilizar os materiais em testes catalíticos do tipo Fenton heterogêneo e fotocatalise para oxidação do corante azul de metileno.
- Monitorar a remoção do poluente através da descoloração em solução por espectroscopia UV-Vis, por espectrometria por *spray* de íons acoplado ao detector de massas (ESI-MS) e por carbono orgânico total (COT).

1.8. Materiais e métodos

1.8.1. Síntese dos óxidos de ferro

As sínteses do óxido de ferro e óxidos de ferro dopados com vanádio ou nióbio foram realizadas através do método de emulsão em fase reversa [54]. Para síntese do óxido não dopado foram dissolvidos 20 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em uma mistura com 19 mL de água destilada, 25 mL de 1-butanol, 69 mL de 1-hexanol e 30 g de brometo de cetiltrimetil amônio, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{BrN}$ comercialmente conhecido como (CTAB). O sistema foi aquecido em 90°C , agitado e precipitado com adição de solução de KOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) e solução de NaHCO_3 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$). O óxido foi nomeado de S1. Para dopagem do óxido com vanádio duas emulsões foram preparadas conforme descrito anteriormente, porém em uma delas substituiu-se o sal de ferro por sulfato de vanadina hidratado, $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($4,3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). Foram mantidas as condições descritas anteriormente. O material foi nomeado S2. O precipitado foi lavado com água destilada, centrifugado, seco em estufa a 70°C por 48h e tratado termicamente a 550°C por 5 horas.

O óxido dopado com nióbio foi preparado com as mesmas proporções do método de emulsão em fase reversa. Em um segundo béquer foi adicionado uma mistura de mesma proporção de solventes, porém o sal de ferro foi substituído por oxalato amoniacal de nióbio $\text{NH}_4\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ ($2,39 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). O sistema foi submetido ao mesmo aquecimento e coprecipitação em meio básico. O óxido foi nomeado de S3, cujo precipitado foi lavado com água destilada, centrifugado, seco em estufa a 70°C por 48h e tratado termicamente a 550°C por 5 horas.

Para realizar o tratamento dos óxidos contendo vanádio ou nióbio com H_2O_2 foram necessários 300 mg de óxido de ferro dopado, 4,0 mL de H_2O_2 30% v/v e 80 mL de água destilada. Os reagentes foram colocados em contato por 30 min sob agitação. Em seguida, o material foi centrifugado e lavado com água destilada e seco por 12h a 75°C em estufa. O óxido de ferro dopado com vanádio que foi tratado com H_2O_2 foi nomeado de S2-H, o óxido de ferro dopado com nióbio e tratado foi nomeado de S3-H.

1.9. Caracterização dos óxidos de ferro

1.9.1. Espectroscopia Mössbauer

As análises Mössbauer e CEMS foram realizadas no laboratório de física do CDTN/CNEN – MG. Os espectros foram obtidos em temperatura ambiente, em um espectrofotômetro Mössbauer convencional (aceleração constante, fonte de ^{57}Co em matriz de Rh, utilizando $\alpha\text{-Fe}$ como padrão). Os espectros foram obtidos para as amostras em pó, usando geometrias de transmissão e espalhamento. No modo transmissão, ocorre a detecção os fótons transmitidos através do absorvedor. No modo espalhamento (backscattering geometry) são detectadas as radiações gama, elétrons de conversão Auger, raios X fluorescente reemitidos ou refletidos pelos átomos Mössbauer do absorvedor. Neste trabalho, foram analisados apenas os elétrons de conversão (7,3 keV) com alcance de 3000 Å. Este modo é conhecido como espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS). Os espectros foram ajustados usando o programa Normos¹.

1.9.2. Difração de raios X (DRX)

As amostras foram analisadas por difração de raios X em um aparelho RIGAKU-GEIGERFLEX munido de um tubo de cobre e monocromador de grafite. As análises foram obtidas sob corrente de 30 mA e tensão de 45 kV. A velocidade utilizada foi de $2\theta \text{ min}^{-1}$, usando-se constante de tempo de 5 segundos por incremento. Foram feitas varreduras entre os ângulos $2^\circ < 2\theta < 80^\circ$. Para a análise mineral qualitativa dos difratogramas, foi utilizada a biblioteca do banco de dados PCPDFWIN® versão 1.30 (JCPDS, 1980). A análise quantitativa do difratograma foi realizada através do método de Rietveld (Rietveld, 1969)² [55].

O tamanho de cristalito foi calculado (Eq. 11) utilizando a Equação de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{k \lambda}{B \cos \theta} \text{ nm} \quad , \quad (11)$$

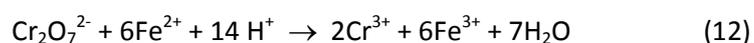
¹ Programa de computação desenvolvido por R. A. Brand, Laboratorium für Argewandte Physik, Universität Duisburg, D-47048, Duisburg-Germany.

² Programa de computação Fullprof_Suite disponível em <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>, acessado em novembro de 2011.

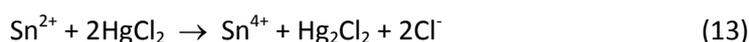
onde k é uma constante de valor próximo a unidade, λ é o comprimento da radiação da fonte (Cu $K\alpha$, 0,1542 nm), B é a largura na meia altura do pico de maior intensidade, θ é o ângulo do pico analisado [56].

1.9.3. Determinação de ferro por dicromatometria

Inicialmente, foi determinado o teor de ferro presente nos materiais. A determinação de Fe total foi realizada por volumetria de oxirredução, utilizando o método de dicromatometria [13]. O método se baseia na redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} e consequente titulação do ferro (II) com uma solução de dicromato de potássio (Eq. 12):



Para a análise do teor total de ferro nas amostras, foi pesado aproximadamente 0,015 g de cada amostra, em triplicata, e transferido para um erlenmeyer de 250,0 mL. Foram adicionados cerca de 10,0 mL de HCl concentrado e o sistema foi aquecido até a completa solubilização da amostra. Ao final, foram adicionados mais 5,0 mL de HCl concentrado, ainda à quente, e em seguida algumas gotas de $SnCl_2$ (6% em massa) até a descoloração amarelada da solução. O $SnCl_2$ foi utilizado para reduzir o Fe^{3+} a Fe^{2+} . A solução em seguida foi resfriada até a temperatura ambiente, e então foram adicionados, sob agitação, 5,0 mL de H_2SO_4 (1:5), 2,5 mL de H_3PO_4 concentrado, 30,0 mL de água destilada e 5,0 mL de $HgCl_2$ 5%. O excesso de agente redutor ($SnCl_2$) foi eliminado pela adição de $HgCl_2$ (Eq. 13).



Uma coloração branca perolada (Hg_2Cl_2) foi utilizada como parâmetro visual indicando o ponto em que o excesso de Sn^{2+} foi removido, evitando, de certa forma, o consumo de dicromato de potássio pelo estanho divalente. Nessa etapa deve-se evitar a formação de uma coloração cinza, pois indica excesso de íons estanho e contínua redução do mercúrio a mercúrio metálico. Foram adicionadas 10 gotas de indicador difenilaminossulfonato de bário e titulou-se com $K_2Cr_2O_7$ 0,0018 mol/L. A mudança de cor foi observada do verde-azulado para púrpura.

1.9.4. Análise por Espectrometria de Absorção Atômica

As medidas dos teores de ferro foram realizadas no espectrometro Varian AA-175. Antes das análises as amostras foram decompostas em um erlenmeyer contendo 10,0 mL de HCl concentrado e adicionados 0,1000 g de amostra. Esta mistura foi levada à ebulição em

um banho de óleo de silicone até próximo a secura. Ao resíduo obtido foram adicionados 10,0 mL de HCl concentrado, e transferido para um balão volumétrico de 100,00 mL e o volume completado com água deionizada.

1.9.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um equipamento da marca Quanta 200-FEG-FEI-2006. As amostras em pó forma dispersadas em solução água/etanol 1:1 sob banho de ultrassom por 15 min e depositadas sobre uma fita de carbono para a realização da análise morfológica. Estas análises foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG.

1.9.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de microscopia de transmissão foram realizadas para caracterizar o tamanho de partículas, estrutura e morfologia dos óxidos. As imagens foram obtidas por um microscópio Tecnai G2-20-FEI 2006 operando a 200 kV. As amostras foram dispersadas em água/etanol 1:1 com o auxílio de banho de ultrassom por 15 min e uma gota da solução foi colocada em uma grade suporte de cobre. Após a evaporação do solvente a grade foi recoberta com um filme polimérico para proteção do canhão de elétrons. As análises foram feitas no Centro de Microscopia da UFMG. O tamanho de partícula foi determinado através de contagens de aproximadamente 150 partículas nas imagens utilizando o programa de tratamento de imagens ImageJ³.

1.9.7. Adsorção e dessorção de N₂ a temperatura de 77K (BET)

As medidas de área específica, volume de poros e distribuição de poros foram obtidos em um equipamento Quantachrome Autosorb 1, situado no laboratório Grupo de Tecnologias Ambientais (GruTAm) do departamento de Química – UFMG. As medidas foram realizadas utilizando-se nitrogênio a temperatura de 77K com 21 ciclos de adsorção e dessorção. Os valores de área específica foram calculados pelo modelo de adsorção de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e a distribuição de poros foi calculada pelo método Barrett-Joyner-Hallenda (BJH) [57]. O volume total de poros foi estimado na pressão relativa de P/P_0 .

³ Programa de computação de edição de imagens ImageJ disponível no site <http://rsb.info.nih.gov/ij/>, acessado em março de 2011.

0,95 As amostras (aproximadamente 100 mg) foram desgaseificadas a temperatura de 250 °C durante 6 h antes da análise.

1.9.8. Reflectância Difusa

Os espectros de reflectância difusa foram obtidos das amostras compactadas no porta amostras sem diluição, utilizando secagem por evaporação de etanol com auxílio de soprador térmico. Os espectros foram coletados na região do ultravioleta- visível (200 – 800 nm) usando um espectrofotômetro Shimadzu 3550 acoplado com um detector de reflectância difusa. Os dados de reflectância absoluta obtidos foram convertidos para a função de reemissão (Eq. 14) 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 [55]. A função de reemissão é definida como

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s}, \quad (14)$$

em que R é a reflectância difusa absoluta, k é o coeficiente de absorção e s o coeficiente de espalhamento. O cálculo do *band gap* (Eq. 15) foi determinado pelo formalismo de Tauc que foi considerado apenas transições diretas com $n=1/2$, ou seja, quando o vetor onda do elétron de mais alta energia da banda de valência está em posição ortogonal em relação ao nível mais energético desocupado [58]:

$$\alpha h\nu^n = (F(R).h\nu)^n, \quad (15)$$

α é o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck, ν é a frequência da radiação.

1.9.9. Espectrometria de Massas

As análises de ESI-MS foram realizadas para identificação dos intermediários formados da oxidação do azul de metileno em um espectrômetro de massas LCQ Fleet (ThermoScientific, San Jose, CA) operando no modo positivo. Alíquotas da reação foram injetadas diretamente no aparelho com auxílio de uma microseringa e fluxo de 20 $\mu\text{L min}^{-1}$. O

espectro foi obtido com uma média de 50 scans. As condições de análise foram as seguintes: temperatura do capilar 300 °C, voltagem do spray 4 kV e voltagem do capilar 25 V.

1.9.10. Fotocatálise

Foi utilizada uma lâmpada de Hg de 15W como fonte de radiação UV em uma caixa de madeira completamente fechada. A lâmpada emite radiação nos comprimentos de onda em 254 e 190 nm.

1.10. Reações de oxidação

Os testes de oxidação de matéria orgânica em meio aquoso foram realizados utilizando-se o corante azul de metileno (AM) como molécula modelo. Em um experimento típico de Fenton heterogêneo, 10,0 mg de catalisador foram adicionados em 10,0 mL de uma solução de corante 10,0 mg L⁻¹ e 8,8x10⁻⁴ mol L⁻¹ de H₂O₂. Para a cinética de fotocatalise foi utilizado 60 mg de catalisador, 80 mL de solução de corante 25,0 mg L⁻¹. O desaparecimento da cor foi monitorado através de medidas espectrofotométricas, no equipamento UV 2550 da Shimadzu, no comprimento de onda de 664 nm do AM. Para a realização das medidas a reação foi interrompida em intervalos de 30 minutos, através da retirada do catalisador com o auxílio de imã e centrifugação. A medida da absorvância da solução foi feita utilizando um espectrofotômetro UV-1800 Shimadzu. Depois de terminada as reações foram realizadas medidas da concentração de carbono orgânico total (COT) presente nas soluções do sobrenadante. As medidas de COT foram realizadas para 120 min de reação no equipamento TOC 500A Shimadzu.

1.11. Referências

1. Cornell, R.M., Schwertmann, U. *The Iron Oxides*, 3th ed., Weinheim-VHC: New York, **2003**.
2. S. Sciré, et al., *Catalysis Communications* 2, **2001**, 229-232.
3. S. S. Lin, M. D. Gurol, *Environmental Science & Technology* 32, **1998**, 1417-1423.
4. R. J. Watts, et al., *Journal of Environmental Engineering*, 131, **2005**, 158-164.
5. J. A. Melero, F. Martínez, J. A. Botas, R. Molina, M. I. Pariente, *Water research* 43, **2009**, 4010-4018.
6. T. L. P. Dantas, V. P. Mendonça, H. J. Jos, A. E. Rodrigues, R. F. P. M. Moreira, *Chemical Engineering Journal* 118, **2006**, 77-82.
7. S. A. Wang, *Dyes and Pigments*, 76, **2008**, 714-720.
8. G. Cao, M. Sheng, W. Niu, Y. Fei, D. Li, *Journal of Hazardous Materials*, 172, **2009**, 1446-1449.
9. W. Rongcheng, Q. Jiuhui, *Water Environment Research* 76, **2004**, 2637-2642.
10. J. He, et al., *Chemistry Letters* 1, **2002**, 86-87.
11. J. Y. Feng, et al., *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42, **2003**, 2058-2066.
12. H. Ma, Q. Zhuo, B. Wang, *Chemical Engineering Journal* 155, **2009**, 248-253.
13. X.L. Liang, S.Y. Zhu, Y.H. Zhong, J.X. Zhu, P. Yuan, H.P. He, J. Zhang, *Applied Catalysis B-Environmental* 97, **2010**, 151-159.
14. M. C. Pereira, L. C. D. Cavalcante, F. Magalhães, J. D. Fabris, J. W. Stucki, L. C. A. Oliveira, E. Murad, *Chemical Engineering Journal* 166, **2011**, 962-969.
15. Lima de Oliveira, D. Q. Degradação oxidativa de compostos orgânicos em meio aquosos por via catalítica heterogênea com magnetita e goethita dopadas com nióbio. Belo Horizonte: Tese UFMG/ICEx/Química, **2011**. 165f.
16. <https://sistemas.dnmp.gov.br/publicacao/mostraimagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7366>], acessado em 16 março de 2013.
17. J. Zhang, C.W. Tan, Y. Ren, X.D. Yu, H.L. Ma, F.C. Wang, H.N. Cai, *T Nonferr Metal Soc* 21, **2011**, 2396-2401.
18. J.H. Yoo, G. Shim, J.S. Yoon, S.W. Cho, *Int J Hydrogen Energ* 34, **2009**, 1463-1467.
19. H.G. Pan, R. Li, Y.F. Liu, M.X. Gao, H. Miao, Y.Q. Lei, Q.D. Wang, *J Alloys Compd* 463, **2008**, 191-195.
20. M. Llusar, J.B. Vicent, J. Badenes, M.A. Tena, G. Monros, *J Eur Ceram Soc* 19, **1999**, 2647-2657.

21. J. Souza, T. Melo, M. Oliveira, R. Paniago, P.P. Oliveira, *Appl Catal A-Gen* 443, **2012**, 153-160.
22. W. Reichl, K. Hayek, *Surface Science* 537, **2003**, 247-252.
23. G. Suss-Fink, L. Gonzalez, G.B. Shul'pin, *Appl Catal A-Gen* 217, **2001**, 111-117.
24. A. Phan, A. U. Czaja, F. Gándara, C. B. Knobler, O. M. Yaghi, *Inorg Chem* 50, **2011**, 7388-7390.
25. X.L. Liang, S.Y. Zhu, Y.H. Zhong, J.X. Zhu, P. Yuan, H.P. He, J. Zhang, *Appl Catal B-Environ* 97, **2010**, 151-159.
26. X.L. Liang, Y.H. Zhong, S.Y. Zhu, L.Y. Ma, P. Yuan, J.X. Zhu, H.P. He, Z. Jiang, *J Hazard Mater* 199, **2012**, 247-254.
27. X.L. Liang, Y.H. Zhong, S.Y. Zhu, J.X. Zhu, P. Yuan, H.P. He, J. Zhang, *J Hazard Mater* 181, **2010**, 112-120.
28. M.M. Rashad, I.A. Ibrahim, *J Mater Sci-Mater El* 22, **2011**, 1796-1803.
29. G.K. Pradhan, K.M. Parida, *ACS Appl Mater Interfaces* 3, **2011**, 317-323.
30. N.C. Pramanik, T.I. Bhuiyan, M. Nakanishi, T. Fujii, J. Takada, S.I. Seok, *Mater Lett* 59, **2005**, 3783-3787.
31. X.J. Zhang, Q.L. Li, *Mater Lett* 62, **2008**, 988-990.
32. G.J. Zhou, M.K. Lu, F. Gu, S.F. Wang, Z.L. Xiu, *Mater Lett* 59, **2005**, 2706-2709.
33. J.C. Vartuli, K.D. Schmitt, C.T. Kresge, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, S.B. Mccullen, S.D. Hellring, J.S. Beck, J.L. Schlenker, D.H. Olson, E.W. Sheppard, *Chem Mater* 6, **1994**, 2317-2326.
34. DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral, **Balanco Mineral Brasileiro**. Ministério das Minas e Energia, DNPM, Brasília, DF, **2001**.
35. N.N. Greenwood, *Catal. Today* 78, **2003**, 5-11.
36. S. C. Chelgani, B. Hart, J. Marois, M. Ourriban, *Miner Eng* 30, **2012**, 62-66.
37. <http://scitec.uniurb.it/disteva/collezionefranchin/scheda.php?idcamp=60&classe=Ossidi%20e%20Idrossidi>, acessado em 16/06/2013.
38. C. C. Rezende, J. L. Neto, A. C. Silva, V. M. Lima, M. C. Pereira, L. C. A. Oliveira, *Catal Commun* 26, **2012**, 209-213.
39. L. C. A. Oliveira, J. D. Fabris, M. C. Guerreiro, M. Gonçalves, K. Sapag, T. C. Ramalho, *Appl Catal A-Gen* 316, **2007**, 117-124.
40. K. Tanabe, *Catal. Today* 78, **2003**, 65-77.
41. C. B. Chidambara Raj, Q. L. Han, *Chem Eng Sci* 60, **2005**, 5305-5311.

42. Esteves Nogueira, A. Novos materiais a base de nióbia para utilização na degradação de compostos orgânicos via fotocatalise. Lavras: Dissertação UFLA, **2011**. p 74.
43. H. Santana, C. E. Bonancêa, K. Takashima, *Quim Nova* 26, **2003**, 807-811.
44. S. Navalon, M. Alvaro, H. Garcia, *Appl Catal B – Environ* 99, **2010**, 1-26.
45. H. J. H. Fenton, *Journal of the Chemical Society* 65, **1894**, 899-910.
46. Bomfim Bolzon, L. Nb₂O₅ como fotocatalisador para degradação de índigo de carmina. Brasília: Dissertação. UNB, **2007**. p 55.
47. A. M. Martins; T. Trindade; *Quim Nova* 35, **2012**, 7-12.
48. S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Catal Today* 147, **2009**, 1-59.
49. Shriver & Atikins. “Química Inorgânica”. 4ª Ed. Rio de Janeiro: Bookman, 2008.
50. L. C. A. Oliveira, J. D. Fabris, M. C. Guerreiro, M. Gonçalves, K. Sapag, T. C. Ramalho, *Appl Catal A-Gen* 316, **2007**, 117-124.
51. L. Cui, Y. Wang, M. Niu, G. Chen, Y Cheng, *J Solid State Chem* 182, **2009**, 2785–2790.
52. A. Maniatakou, C. Makedonas, C. A. Mitsopoulou, C. Raptppoulou, I. Rizopoulou, A. Terzis, A. Karaliota, *Polyhedron* ,27, 2008, 3398-3408.
53. D. Bayot, M. Degand, B. Tinant, M. Devillers, *Inor Chim Acta* 359, **2006**, 1390.
54. A. Kosak, D. Makovec, M. Drogenik, *Phys Stat Sol* 12, **2004**, 3521-3524.
55. César Pereira, M. Preparação de novos catalisadores do tipo Fenton heterogêneos à base de óxidos de ferro formados em litologia de Itabirito. Belo Horizonte: Tese UFMG/ICEx/Química, **2009**. p 129.
56. S. B. Waje, M. Hashim, W. D. W. Yusoff, Z. Abbas, *Appl Surf Sci* 256, **2010**, 3122-3127.
57. Cristina de Souza, K. Síntese e caracterização de nanopartículas e nanocompósitos magnéticos para aplicações biomédicas. Belo Horizonte: Tese UFMG/ICEx/Química, 2011. p. 209.
58. A. B. Murphy, *Sol Energ Mat Solar C* 91, **2007**, 1326-1337.

Capítulo. 2

Estudo dos catalisadores modificados com vanádio: caracterização e testes catalíticos

2. Resultados e discussão

2.1. Caracterização dos óxidos de ferro dopados com vanádio

2.1.1. Espectroscopia Mössbauer

Após a síntese, a composição química dos óxidos de ferro foi elucidada através dos espectros Mössbauer. Os espectros de óxido de ferro puro (S1), óxido de ferro dopado com V (S2) e óxido de ferro tratado com peróxido de hidrogênio (S2-H) foram obtidos a temperatura de 298K (Figura 2.1.) e foram ajustados com um modelo de campo magnético hiperfino (B_{hf}) de acordo com a distribuição de tamanho de partícula das amostras.

O espectro do óxido de ferro puro (Figura 2.1a) exibiu um pequeno campo de distribuição com uma probabilidade máxima de 51,2 T, o que pode ser atribuído à hematita (fórmula ideal, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Campos de distribuição hiperfinos menores foram atribuídos ao pequeno tamanho de partícula da hematita (<10 nm), cujo duplete de Fe^{3+} se encontra em coordenação octaédrica. O espectro para o óxido de ferro dopado com vanádio (S2) (Figura 2.1b) exibiu um sexteto com linhas de ressonância assimétricas e ampliadas, devido provavelmente aos diferentes graus de substituição isomórfica de Fe por V na estrutura de óxido de ferro e/ou a distribuição do tamanho de partícula. Por isso, o espectro foi ajustado com um modelo de distribuição de campo hiperfino com valor de probabilidade máxima em 48,0 T (Figura 2.1b).

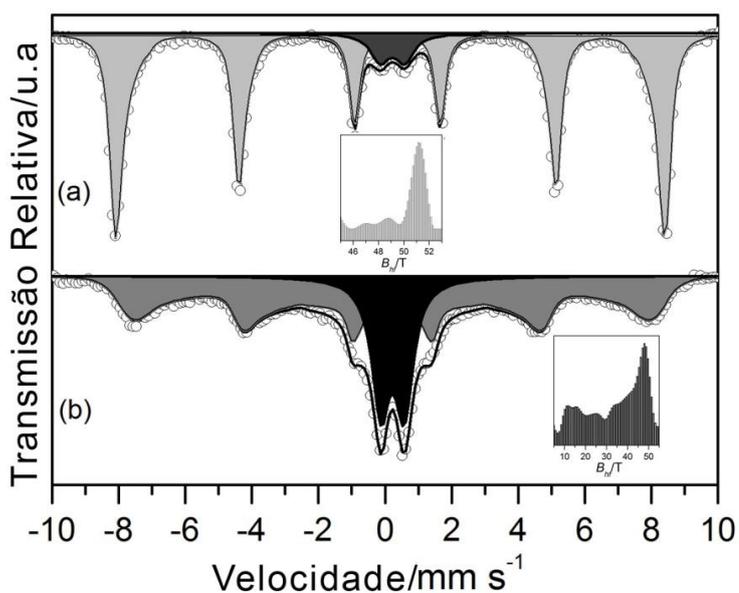


Figura 2.1. Espectro Mössbauer a 298 K de (a) óxido de ferro, (b) óxido de ferro dopado com vanádio.

A distribuição do campo para o óxido dopado corresponde ao da maghemita (fórmula ideal, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) com vários graus de substituição de Fe por V. Além disso, é observado um duplete superparamagnético de Fe^{3+} que pode ser atribuído ao baixo acoplamento dos spins, sendo mais evidente a interação elétrica sobre o núcleo sonda na amostra, pelos valores de parâmetros hiperfinos pode-se inferir uma mistura de hematita/maghemita com tamanho de partículas muito pequeno. Para melhor definir o Fe^{3+} superparamagnético, espectros Mössbauer foram obtidos a 80 K (Figura 2.2.). O óxido de ferro dopado com vanádio é constituído por uma distribuição de Fe^{3+} em dois sítios cristalinos, indicados pelos sextetos de espécies Fe^{3+} . A distribuição do Fe^{3+} (Tabela 2.1) corresponde à maghemita com pequeno tamanho de partícula e se apresenta com área relativa de 70%. O sexteto de Fe^{3+} com campo hiperfino de 52,1 T pode ser atribuído a maghemita com maior tamanho de partícula e com poucos defeitos estruturais. Pode ser ainda observado um sexteto de Fe^{3+} com campo hiperfino de 52,6 T que pode ser atribuído a hematita, com área relativa de 3%.

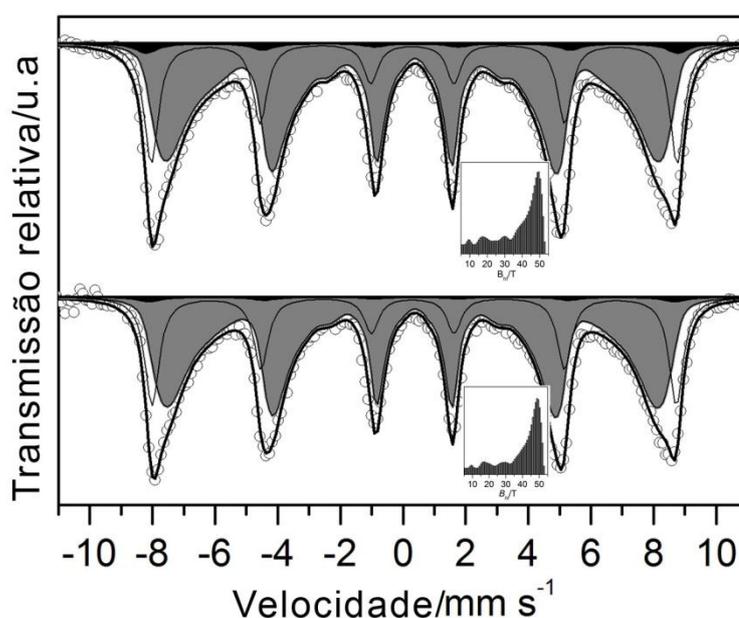


Figura 2.2. Espectro Mössbauer a 80K de (a) óxido de ferro dopado com vanádio e (b) óxido de ferro dopado com vanádio tratado com H_2O_2 .

Tabela 2.1. Parâmetros hiperfinos obtidos por Mössbauer coletados na temperatura de 298 e 80 K.

Amostra	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta, 2\varepsilon_Q/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	AR/%	Sítio de ^{57}Fe
298 K					
S1	0.38	-0.21	51.2	91	Hm
	0.36	0.74	-	9	Hm
S2	0.33	0	48.0	69	Mh
	0.34	0.71	-	31	Mh/Hm
80 K					
S2	0.44	-0.06	49.5	70	Mh
	0.47	-0.15	52.6	3	Hm
	0.44	0.05	52.1	27	Mh
S2-H	0.44	-0.06	48.7	71	Mh
	0.47	-0.15	52.1	2	Hm
	0.44	0.04	51.9	27	Mh

δ = deslocamento isomérico; $\Delta/2\varepsilon_Q$ = deslocamento quadrupolar, B_{HF} = campo magnético hiperfino, AR = área relativa.

Devido à largura e a assimetria das linhas, não foi possível diferenciar entre as coordenações octaédrica e tetraédrica para o Fe^{3+} na estrutura maghemita a essa temperatura. É interessante observar que, mesmo depois de 5 horas de tratamento térmico a 550 °C, apenas 2% de maghemita é convertida em hematita, sugerindo que os íons de vanádio podem estabilizar a estrutura da maghemita [1].

Na tentativa de alterar as propriedades catalíticas do óxido de ferro dopado com V, este foi tratado com peróxido de hidrogênio. Estudos na literatura mostram que vanádio, na

presença de peróxido de hidrogênio, pode produzir espécies “oxo”-complexos, o que afeta a atividade catalítica do material tornando-o um promissor oxidante [2,3]. O espectro Mössbauer obtido a 80 K para o óxido dopado com V e posterior tratamento com H₂O₂ revelou uma ligeira diminuição no campo magnético hiperfino, ou seja, uma diminuição de desacoplamento dos spins como causa da desaglomeração das partículas de óxido de ferro.

2.1.2. Difração de Raios X (DRX)

A Figura 2.3 mostra os padrões de difração de raios-X das amostras sintetizadas. A análise qualitativa do padrão de DRX de óxido de ferro puro (S1) revelou a existência de uma fase cristalográfica única correspondente à hematita, que foi identificada pelas suas reflexões indicado no padrão de DRX (Figura 2.3a), sendo consistente com padrão JCPDS 1-1053. O óxido de ferro dopado com V (S2) e o dopado com V posteriormente tratado com H₂O₂ (S2-H) mostraram reflexões correspondentes a hematita e maghemita. No entanto, a Figura 2.3 mostra que a reflexão mais intensa (104) de hematita praticamente desaparece nas amostras dopadas com V (Figuras 2.3a e 2.3b), o que é consistente com a área relativa baixa observada pela espectroscopia Mössbauer.

Para melhor compreender as mudanças na estrutura dos óxidos de ferro dopados com V e por tratamento com H₂O₂, uma análise estrutural foi realizada. O refinamento Rietveld foi realizado através dos dados obtidos por DRX pelo modelo de Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt, uma função mais complexa que uma gaussiana, que por divergência axial assimétrica deram os parâmetros estruturais. O tamanho de cristalito médio aparente estimado a partir da equação de Scherrer foi de 32, 9 e 9 nm para S1, S2 e S2-H, respectivamente. A Figura 2.3 mostra o refinamento Rietveld para a DRX padrão das amostras.

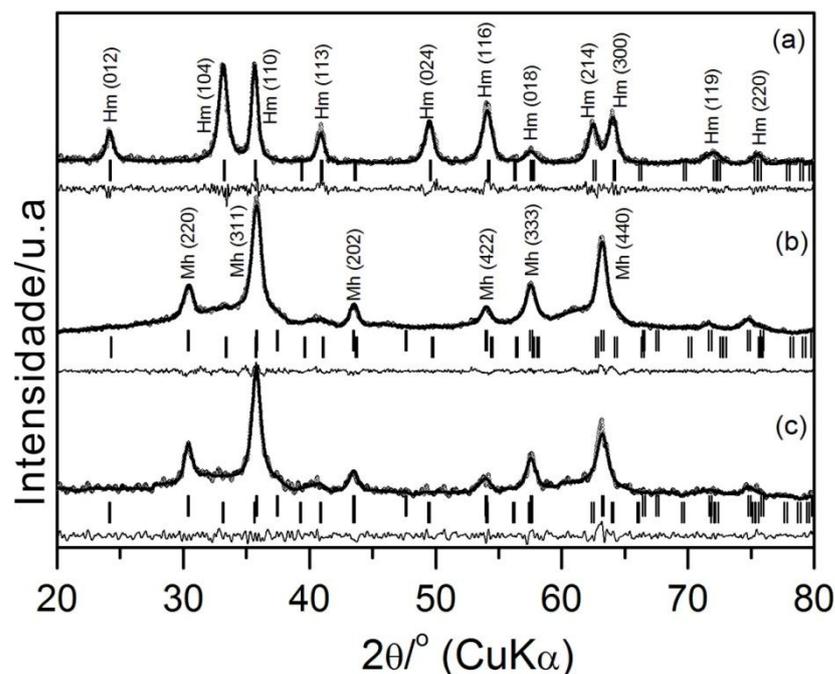
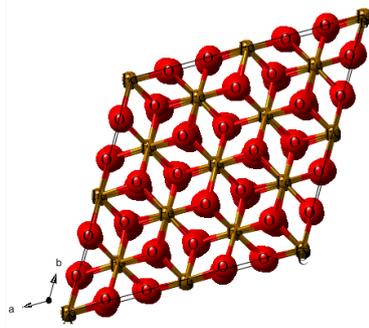


Figura 2.3. Difractograma ajustado através do Refinamento Rietveld de (a) óxido de ferro puro (b) óxido de ferro dopado com V, e (c) óxido de ferro dopado com V e tratado com H_2O_2 .

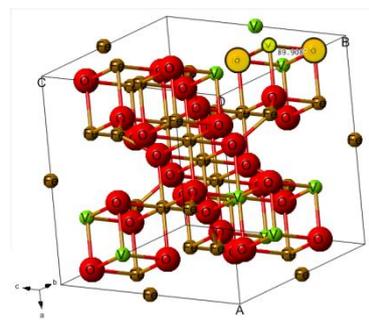
O refinamento Rietveld produziu um perfil de fator residual, R_p , de cerca de 4,6% para cada uma das amostras, o que sugere uma boa qualidade do modelo refinado. O padrão de DRX de óxido de ferro puro pode ser indexado em uma estrutura hexagonal com parâmetros de hematita $a_0 = 5,0296 (5) \text{ \AA}$ e $c_0 = 13,7383 (2) \text{ \AA}$. Após a dopagem com V, apenas 3% em peso corresponde à hematita com parâmetros de rede $a_0 = 5,0209 (1) \text{ \AA}$ e $c_0 = 13,6449 (2) \text{ \AA}$. A diminuição na célula unitária da hematita, em ambos os sentidos, "a" e "c" em relação ao óxido de ferro puro é devido à substituição isomórfica de Fe^{3+} por V^{5+} na hematita, com elevado raio iônico em coordenação octaédrica de 65 pm para 54 pm para V^{5+} . Os 97% em peso restantes de óxido é devido à maghemita com parâmetro de rede cúbico $a_0 = 8,3230 (7) \text{ \AA}$. Esse valor é mais baixo do que os valores relatados para maghemita pura ($a_0 = 8,3300 \text{ \AA}$), o que sugere que está ocorrendo a dopagem da maghemita por V^{5+} , em vez de estar sob a forma segregada [6]. Para manter o balanço de carga são necessários três íons V^{5+} para cada cinco Fe^{3+} , o que pode explicar a forte distorção observada na estrutura maghemita (Figura 2.4b).

Após o tratamento do óxido de ferro dopado com V com peróxido de hidrogênio os parâmetros de rede de hematita ($a = 5,0211 (2) \text{ \AA}$ e $c = 13,6454 (1) \text{ \AA}$) praticamente não sofreram alterações. Observou-se ainda que a célula unitária de maghemita diminuiu

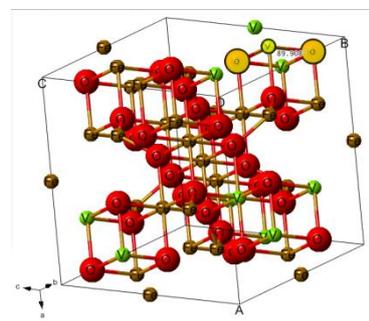
ligeiramente para $a_0 = 8,3205 \text{ \AA}$, provavelmente devido à lixiviação de V^{5+} a partir da estrutura da maghemita. A estrutura da maghemita dopada com V após tratamento com H_2O_2 foi obtida através dos parâmetros de rede e a célula unitária foi construída conforme mostrado na Figura 2.4c.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.4. (a) Estrutura da Hematita, (b) estrutura da maghemita dopada com V e (c) estrutura da maghemita dopada com V e tratada com H_2O_2 .

2.1.3. Análise elementar

Os valores dos teores de ferro obtidos por via úmida utilizando titulação por dicromato de potássio e os teores de vanádio por absorção atômica conforme mostrado na tabela 2.2.

Tabela 2.2. Teores de ferro obtidos através de dicromatometria (teor de Fe) e absorção atômica (teor de V).

Amostra	Teor de Fe por titulação/%	Teor de V por absorção atômica/%	Fórmula química
S1	70±2	-	Fe ₂ O ₃
S2	67±1	3	Fe _{1.905} V _{0.090} ⊗ _{0.005} O ₃
S2-H	68±1	1	Fe _{1.910} V _{0.035} ⊗ _{0.055} O ₃

⊗= vacâncias.

As fórmulas foram calculadas com base nos resultados da análise química elementar e os fatores de ocupação atômicos obtidos a partir do refinamento Rietveld.

2.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para investigar a morfologia dos materiais foi feita microscopia eletrônica de varredura para o óxido puro, óxido dopado com vanádio e o óxido dopado após tratamento com H₂O₂ (Figura 2.5). As imagens para o óxido puro mostram pequenas partículas agregadas de forma esférica (Figura 2.5a). Com a introdução do vanádio na estrutura do óxido de ferro as imagens mostram formas cristalinas agregadas parecidas a um ouriço (Figura 2.5b). As imagens de microscopia mostram ainda que as morfologias se mostraram inalteradas mesmo depois do tratamento com H₂O₂ (Figura 2.5b e c).

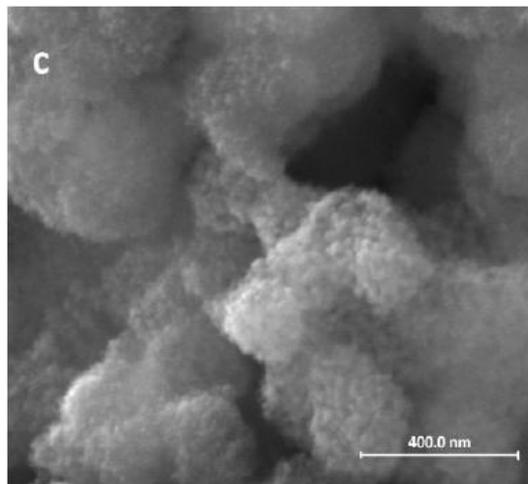
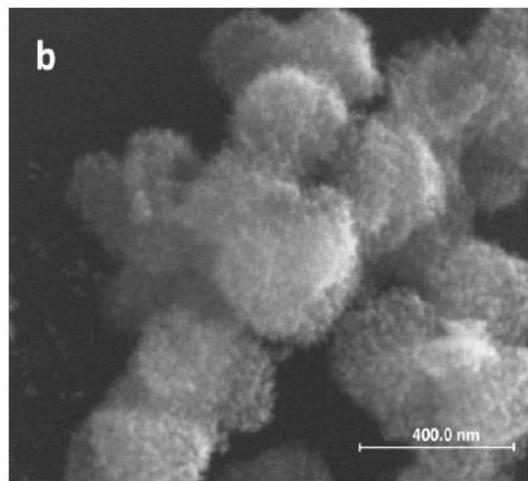
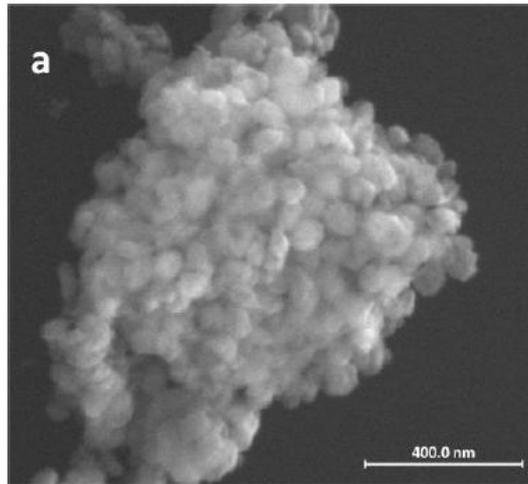


Figura 2.5. Imagens de MEV (a) óxido de ferro puro (b) óxido de ferro dopado com vanádio e (c) óxido de ferro dopado com V após tratamento com H_2O_2 .

2.1.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Figura 2.6 mostra as imagens de MET para o óxido de ferro puro e óxido de ferro dopado com vanádio antes e depois do tratamento com H_2O_2 . A partir das imagens de transmissão aglomerados de pequenas partículas esféricas podem ser vistos claramente. É observado a partir da Figura 2.6b que o material sofreu redução de tamanho de partícula quando o vanádio é introduzido na estrutura e continua a diminuir (Figura 2.6c) após o tratamento com H_2O_2 , de acordo com a análise de DRX. A análise por EDS mostrou a presença de vanádio no material antes e após o tratamento com peróxido de hidrogênio.

Através das imagens MET pode-se avaliar a distribuição de tamanho de partícula para os catalisadores com vanádio. A Figura 2.7 revela uma distribuição de tamanho de partícula entre 20-140 nm (Figura 2.7a) para o óxido de ferro puro, enquanto que no óxido de ferro dopado com V (Figura 2.7b) a distribuição é mais estreita (10-80 nm). Além disso, uma forte redução do tamanho das partículas foi observada após o tratamento de óxido de ferro-V com H_2O_2 (Figura 2.7c). Os resultados indicam que a dopagem com vanádio pode melhorar a atividade catalítica, uma vez que o tamanho de partícula pode ser determinante em reações químicas.

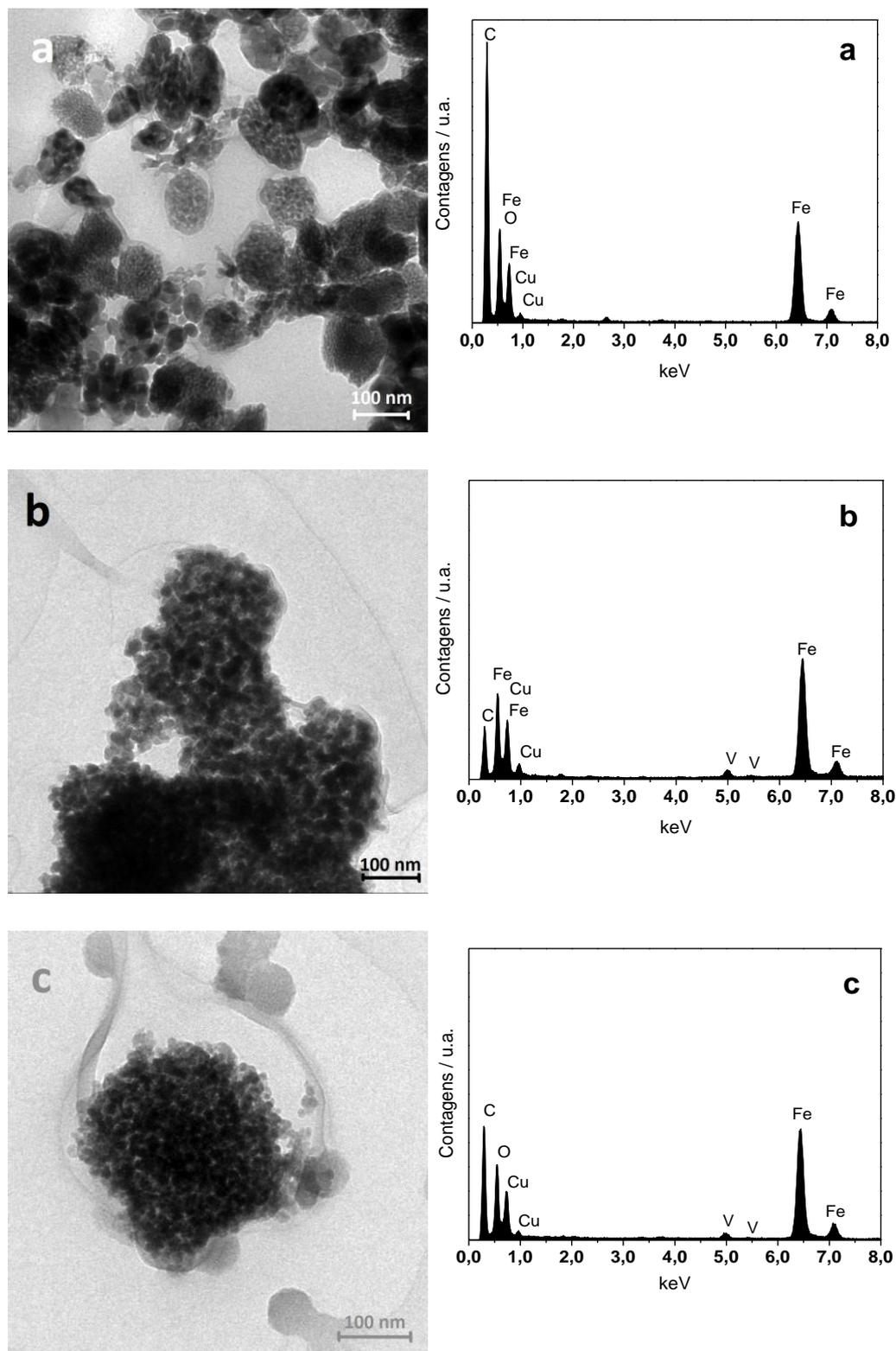


Figura 2.6. Imagens de MET e análise EDS de (a) óxido de ferro puro, (b) óxido de ferro dopado com V, e (c) óxido dopado com vanádio após tratamento com H_2O_2 .

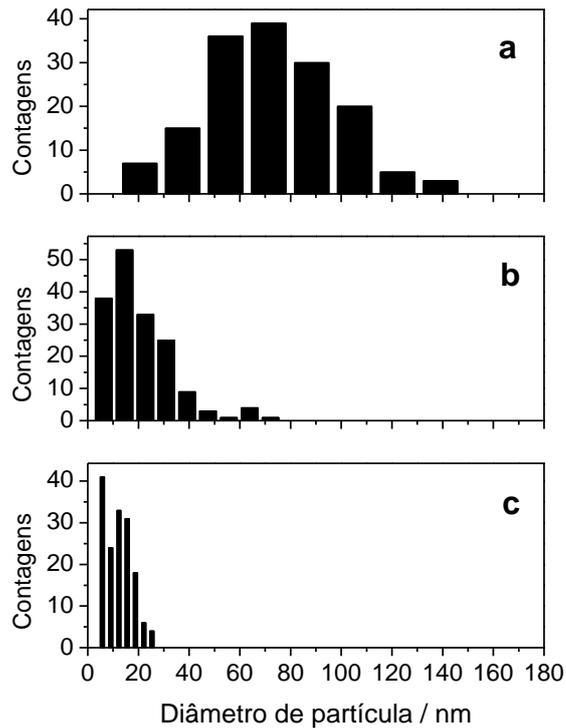


Figura 2.7. Distribuição de tamanho de partícula do (a) óxido de ferro, (b) óxido de ferro dopado com vanádio, (c) óxido de ferro dopado com vanádio tratado com H₂O₂.

2.1.6. Adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K

A partir da análise de adsorção/dessorção de nitrogênio a temperatura de 77K foi possível obter os valores de área específica utilizando o modelo de adsorção BET para o óxido de ferro e óxidos de ferro com vanádio. As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ são mostradas na Figura 2.8, bem como a distribuição de poros (Figura 2.8 - detalhe).

As isotermas dos três materiais apresentam um perfil semelhante às isotermas do tipo II pela classificação da IUPAC, que está associado a materiais predominantemente mesoporosos (20-500 Å). A ocorrência de histerese nas isotermas evidencia o fenômeno físico de evaporação e condensação capilar de N₂ nos materiais.

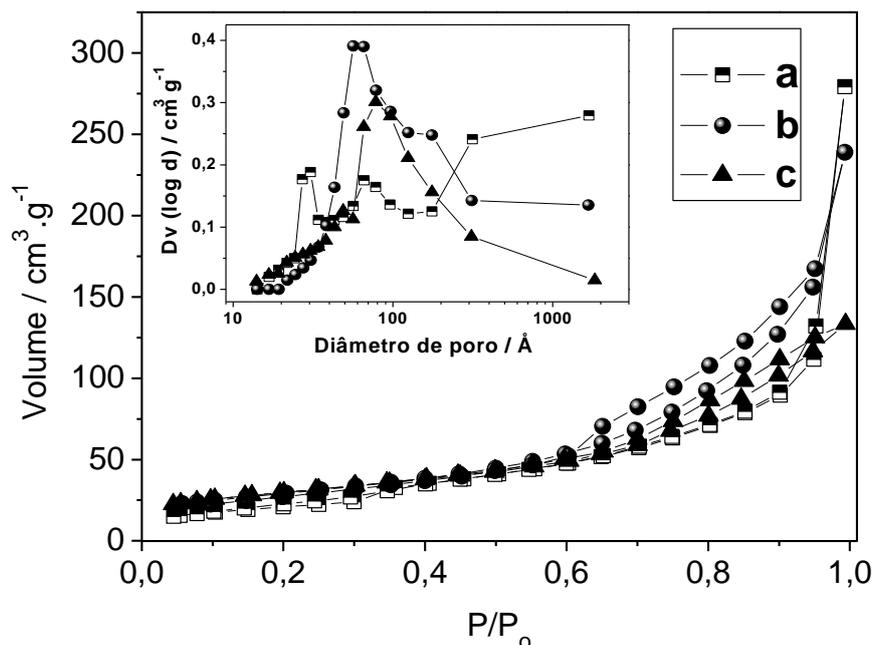


Figura 2.8. Isothermas de adsorção e dessorção de N₂ de (a) óxido de ferro, (b) óxido de ferro dopado-V e (c) óxido de ferro dopado-V//H₂O₂. Em detalhe distribuição de poros BJH.

O método sintético dos óxidos de ferro contribuiu de forma relevante para aumento nos valores de área específica quando comparado com a metodologia sintética por coprecipitação sem o emprego de agente direcionador, o que pode ser importante para os processos catalíticos a serem testados [4]. A introdução de vanádio em S2 também contribuiu para um aumento no valor de área específica BET (Tabela 2.3) e uma distribuição mais homogênea de poros. A estrutura cristalina do óxido dopado apresenta mais defeitos como observado pelas vacâncias geradas conforme a informação de difração de raios-X, o que contribuiu para o aumento da área específica e conseqüentemente o aumento no volume de poros. O processo de síntese favorece o aumento de área específica, tal como tem sido relatado na literatura recentemente [5]. Os espinélios de ferro contendo vanádio substituído relatados na literatura têm apresentado valores de área específica inferiores a 20 m² g⁻¹ [6]. O tratamento com H₂O₂ à S2 afetou a superfície do óxido em detrimento a redução nos valores do diâmetro médio dos poros (D_{MP}) e conseqüentemente no valor do volume total de poros (V_{TP}) os mesoporos da ordem de 60 Å conforme a distribuição de poros (detalhe na Figura 2.8) sofreram um deslocamento para uma distribuição de poros maiores na faixa de 100 Å.

Tabela 2.3. Diâmetro de partícula por MET (D_{MET}), área específica (S_{BET}), diâmetro médio de poros (D_{MP}) e volume total de poros (V_{TP}) dos materiais.

Amostra	D_{MET} / nm	$S_{BET} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$D_{MP} / \text{Å}$	$V_{TP} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
S1	71 ± 2	75	74	0,14
S2	60 ± 5	104	76	0,20
S2-H	24 ± 2	105	60	0,16

2.1.7. Reflectância difusa

O espectro eletrônico de absorção na região do UV-vis mostra que os óxidos de ferro sofrem absorção nessa região, cuja evidência está relacionada às transições eletrônicas que podem ser do tipo transições de campo ligante, transferência de carga ligante-metal ($O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$) e transição resultante da excitação simultânea de Fe^{3+} acoplado magneticamente que se encontra em sítios adjacentes na estrutura cristalina, essa última também conhecida como transição d-d nos metais [7]. Na figura 2.9 é mostrado que todos os materiais absorvem radiação na região do visível entre 400-750 nm e no UV próximo < 400 nm, o que pode tornar interessante o emprego desses óxidos na fotocatalise, uma vez que a excitação e geração de radicais $HO\bullet$ pode ser feita com luz visível. O valor de energia da lacuna energética foi calculada através da função $F(R)$ com o formalismo de Tauc (Figura 2.9b), cujos valores encontrados foram 1,98 eV para S1, 2,00 eV para S2 e 2,01 eV para S2-H [8]. Desses resultados observa-se que houve um pequeno aumento nos valores de energia de excitação do fotocatalisador, o que pode ser relacionado às vacâncias produzidas na rede cristalina.

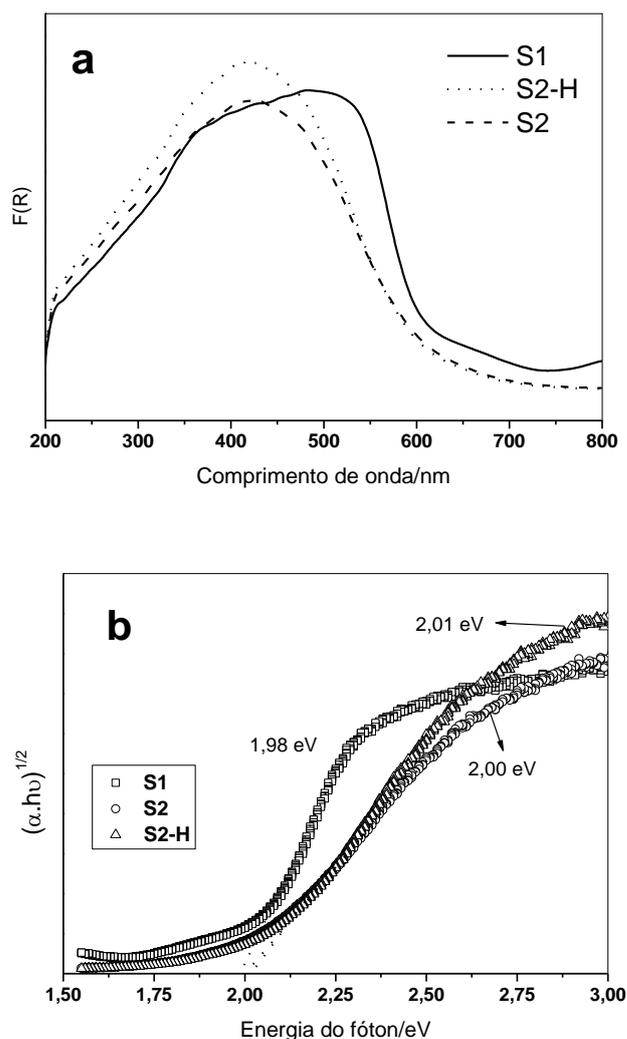


Figura 2.9. Espectro de absorção no UV-vis considerando função de reemissão de Kubelka-Munk em (a) para as amostras S1, S2 e S2-H. (b) Energia do *band gap* pelo formalismo de Tauc.

2.2. Oxidação de Azul de Metileno com H_2O_2 na presença dos óxidos S1, S2 e S2-H.

A atividade catalítica de (S1) hematita pura, do óxido de ferro dopado com vanádio (S2) e do óxido de ferro com dopado com vanádio e tratado com peróxido (S2-H) foi estudada através da cinética de oxidação de azul de metileno (AM) (Figura 2.10.). O mecanismo de oxidação de moléculas orgânicas que utilizam óxidos de ferro envolve a formação de radicais, tais como $HO\bullet$ e $HOO\bullet$, e a reação de oxidação pode ser simplificada pela equação esquemática (16) [9,10]. Foi observado claramente que a descoloração da solução de corante azul de metileno foi substancialmente mais eficaz com o material dopado com vanádio, S2 e S2-H, atingindo 60% de remoção de cor em 30 minutos de reação

conforme monitoramento por espectroscopia no UV-Vis. O vanádio e seus compostos são conhecidos por formarem espécies altamente oxidantes, na presença de H_2O_2 , o que pode explicar o maior efeito catalítico desses materiais [6].

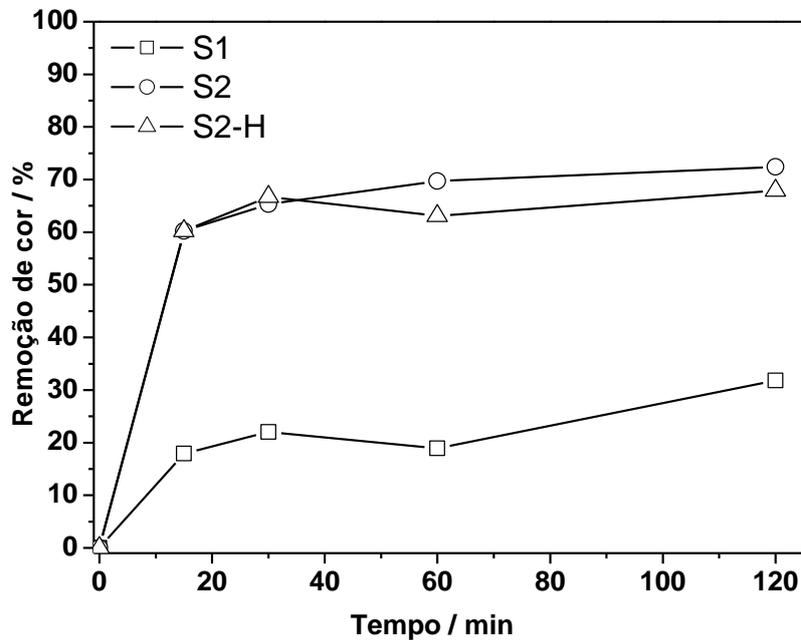
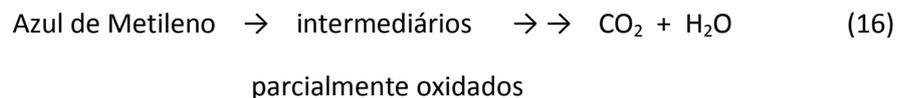


Figura 2.10. Descoloração do azul de metileno em sistema heterogêneo utilizando os óxidos de ferro e H_2O_2 .

Ainda que o prévio tratamento com H_2O_2 não tenha influenciado de forma expressiva em relação ao óxido dopado sem tratamento na remoção de cor da solução, foi possível observar uma maior remoção de carbono orgânico total (COT) para reação utilizando S2-H. Os valores de remoção observados foram 15, 23 e 45 % de remoção de COT para S1, S2 e S2-H, respectivamente (Figura 2.11) no tempo de 120 min. Isso pode ser devido à formação dos grupos peroxo-vanadatos, altamente oxidantes, pela reação do V superficial com H_2O_2 .



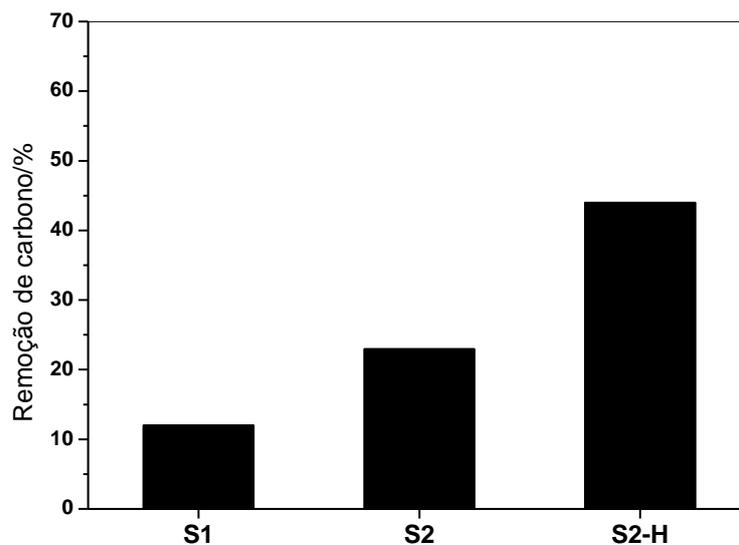


Figura 2.11. Análise de carbono orgânico total para o AM com os catalisadores S1, S2 e S2-H.

A oxidação do AM com os diferentes materiais foi acompanhada por espectrometria de massas por ionização electrospray (ESI-MS), Figura 2.12, na tentativa de se observar a formação de intermediários de reação e a obtenção de um possível mecanismo reacional. O primeiro dado a se analisar tem relação com a diminuição do sinal relativo $m/z = 284$, referente à molécula do corante AM. Observa-se que, embora ainda intenso após a reação com S2-H tem-se uma significativa diminuição desse sinal. Esse resultado mostra a maior eficiência do catalisador após tratamento com H_2O_2 , corroborando os resultados anteriores. Outro importante intermediário observado foi o sinal $m/z = 301$, que a literatura relata como sendo referente à hidroxilação do anel do corante, indicando a formação de radicais hidroxila durante o processo catalítico. Além disso, o espectro ESI para o catalisador S2-H apresenta uma maior quantidade de intermediários com m/z menores que 284, evidenciando, uma vez mais, que o tratamento com peróxido de hidrogênio favorece a degradação da molécula do corante [9].

Os intermediários possivelmente formados durante a reação foram propostos na Figura 2.13. Além dos sinais descritos no parágrafo anterior espécies com sinal $m/z = 270$ e $m/z = 256$, sugerida pelas espécies III e IV, respectivamente são, provavelmente, devido à demetilações sucessivas da estrutura do corante. Além disso, as análises de COT sugerem

que ocorre mineralização de parte do composto orgânico formando CO_2 e H_2O como produtos da degradação.

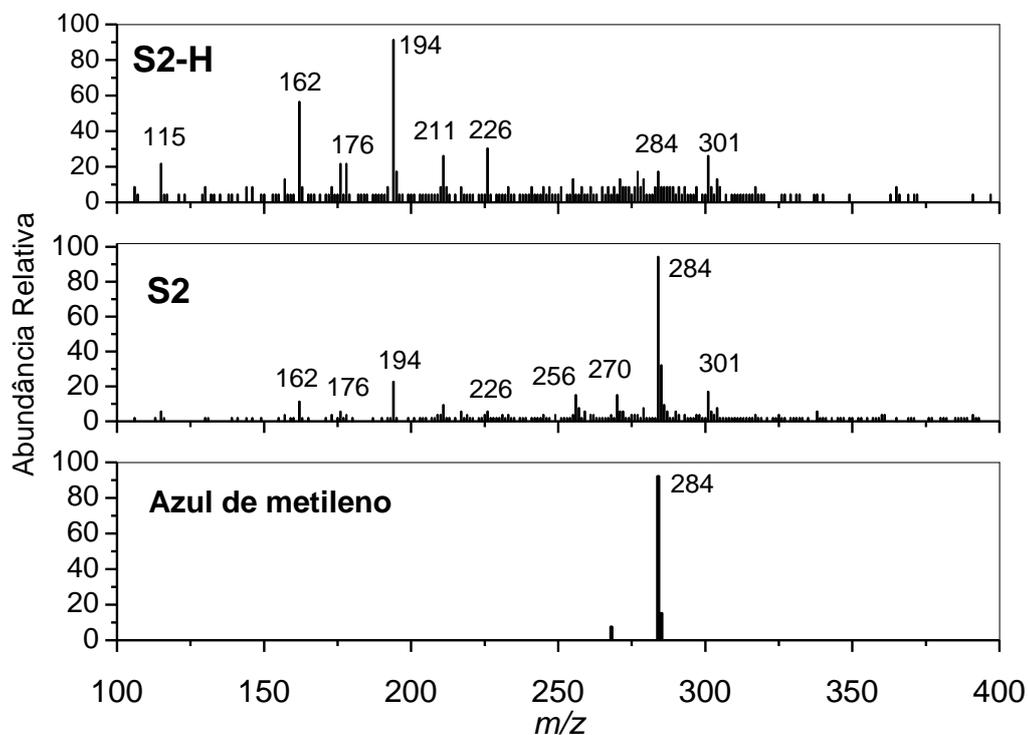


Figura 2.12. Espectro de massas com ionização via electrospray (ESI-MS) no modo íon positivo para monitoramento das reações de oxidação do AM com emprego dos catalisadores S2 e S2-H por processo Fenton.

Para elucidação das espécies foi levado em conta a regra do nitrogênio, cuja relação m/z é ímpar para intermediários formados contendo átomos de nitrogênio aos pares na molécula e para m/z que apresentem um número par, as moléculas devem apresentar número ímpar de nitrogênio na estrutura [11].

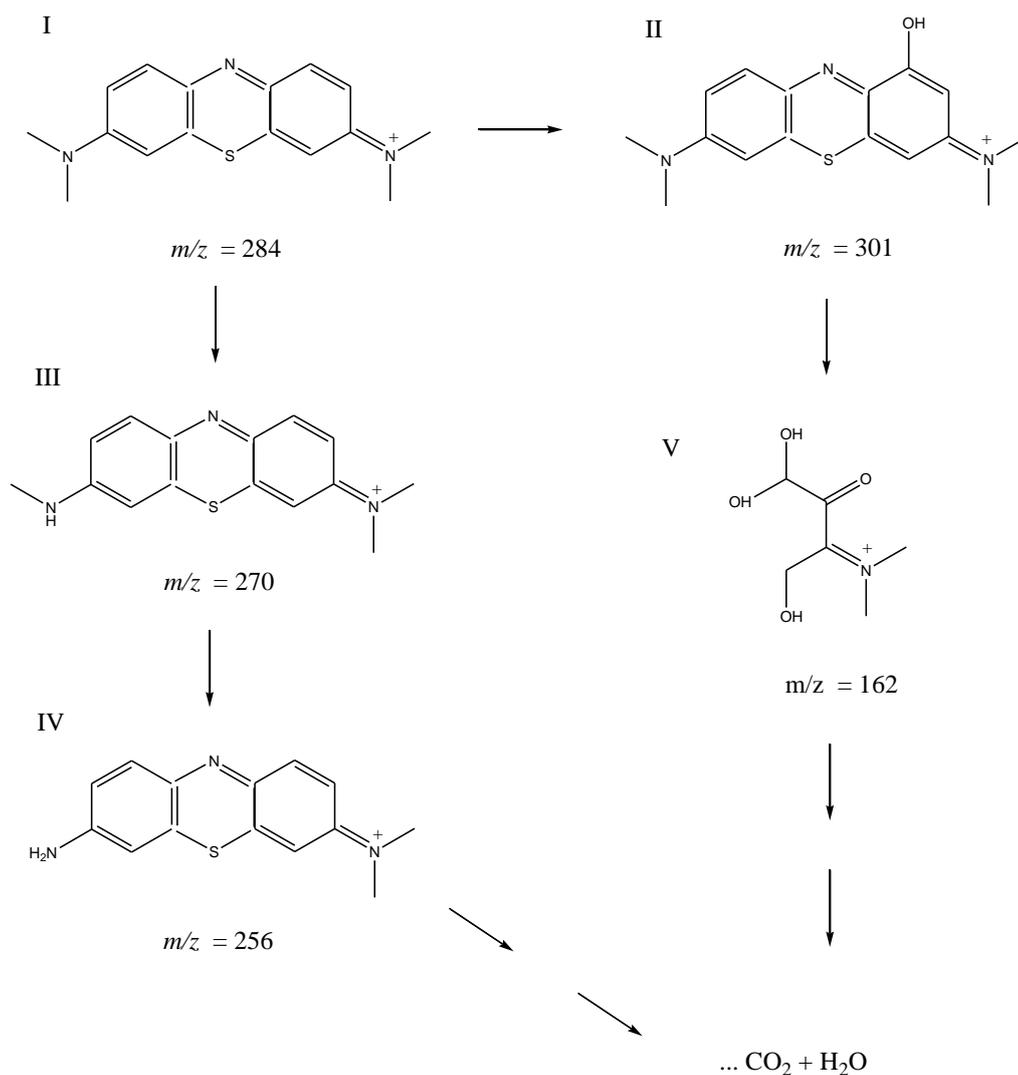


Figura 2.13. Esquema de fragmentação do AM com formação de possíveis intermediários através das reações com o emprego de S2 e S2-H.

2.3. Oxidação de AM por fotocatalise com os óxidos S1, S2 e S2-H.

A remoção de cor do AM sob influência da luz UV e dos óxidos S1, S2 e S2-H foi monitorada utilizando espectrômetro de UV-vis em $\lambda=664$ nm, que é o comprimento de máxima absorção do azul de metileno. A inclusão do vanádio na estrutura fornece uma pequena melhora na oxidação do AM como pode ser visto para o óxido S2 (Figura 2.14) que obteve uma remoção de cor de 18% em 150 min. O óxido tratado, S2-H, foi menos eficaz por apresentar uma capacidade de remoção de 14% da cor do AM para 150 min de reação. Conforme as análises de reflectância difusa era esperado um comportamento semelhante no

que diz respeito ao uso dos óxidos de ferro dopados com vanádio, uma vez que os valores do *band gap* se mostraram bem próximos.

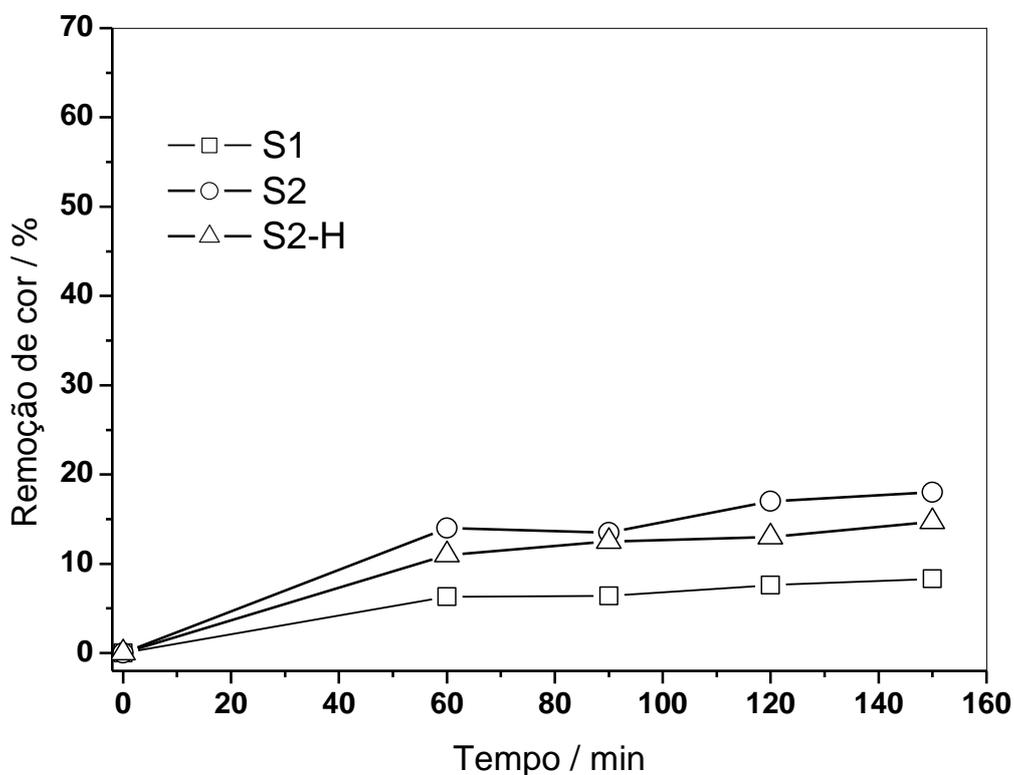


Figura 2.14. Descoloração do azul de metileno com utilização de luz UV e os óxidos de ferro S1, S2 e S2-H.

De fato, uma consulta mais cuidadosa da literatura científica mostrou que catalisadores de ferro com a fase maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) são bastante ativos em reações de desidrogenação [12], por exemplo, na obtenção de estireno a partir de etilbenzeno ou mesmo em reações de oxidação envolvendo H_2O_2 como agente oxidante [13]. No entanto, reações fotocatalíticas que empregam óxidos de ferro, em geral, são realizadas com magnetita (Fe_3O_4) ou hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [14], sendo que relatos do uso de maghemita não são encontrados na literatura. Os valores de conversão mostrados na Figura 2.14 explicam a falta de interesse da maghemita como fotocatalisadores.

O espectro de massas foi obtido da solução de AM (Figura 2.15) colocada em contato com o catalisador e luz após 150 min de reação. Os intermediários da oxidação correspondem novamente às espécies II e IV que correspondem a $m/z = 301$ obtido por hidroxilação e $m/z = 256$ oriundo da desmetilação (Fig. 2.13). A elevada intensidade do sinal

$m/z = 284$ referente ao corante corrobora os dados observados no estudo de cinética de remoção, Figura 2.14, onde a remoção observada foi relativamente baixa.

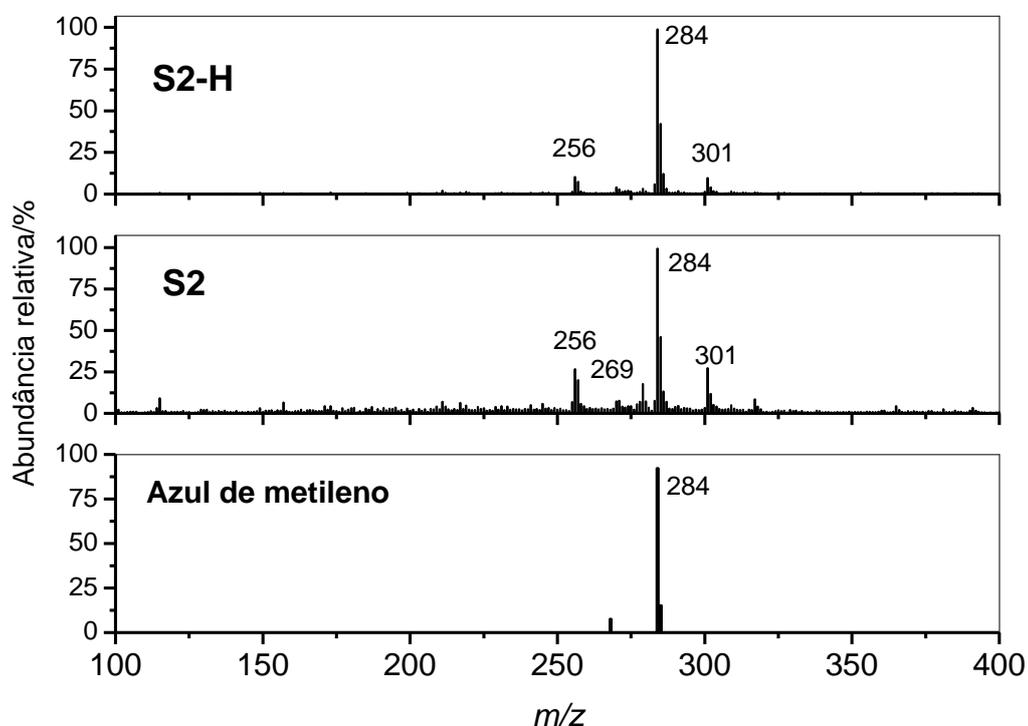


Figura 2.15. Espectro de massas com ionização via electrospray (ESI-MS) no modo íon positivo para monitoramento das reações de oxidação do AM com emprego dos catalisadores S2 e S2-H por processo fotocatalítico.

2.4. Conclusões

A utilização da espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe e o refinamento de Rietveld obtidos a partir da difração de raios-X foram fundamentais para identificação de hematita no óxido de ferro de S1 e para atestar que a dopagem com vanádio ocorreu preferencialmente na maghemita em S2 e S2-H. Tanto a substituição de Fe por V na estrutura como o emprego de agente direcionador de síntese foram relevantes para o aumento de área específica dos óxidos. A dopagem e o tratamento com peróxido de hidrogênio também promoveram uma redução no tamanho de partícula como pode ser visualizada através da distribuição de tamanho de partícula obtida da microscopia MET.

O óxido de ferro substituído com V foi o mais eficiente com 60% de remoção da cor via Fenton, a mineralização foi mais eficiente para o catalisador S2-H e os intermediários

formados do AM m/z 284 puderam ser identificados pela espectrometria de massas com formação de espécies m/z 301, 270, 256, 194, 162 e 115, proveniente das hidroxilações sucessivas seguido de quebras de ligações e rearranjos na molécula modelo. O processo fotocatalítico não foi tão eficiente quanto o Fenton, a remoção de cor do corante azul de metileno para o catalisador S2 foi de 18%. A utilização da luz e os catalisadores dopados foram suficiente apenas para promover uma hidroxilação $m/z = 301$ e perda de duas metilas $m/z = 256$.

2.5. Referências

1. M. C. Pereira, L. C. A. Oliveira, E. Murad, *Clay Miner* 47, **2012**, 285-302.
2. O. Bortolini, F. di Furia, G. Modena, *J Mol Catal* 16, **1982**, 61-68.
3. J. P. Souza, T. Melo, M. A. L. Oliveira, R. M. Paniago, P. P. Souza, L. C. A. Oliveira, *Appl Catal A- Gen* 443-444, **2012**, 153-160.
4. U. Schwertmann, R. M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory, Preparation and Characterization*, 2 nd ed., Wiley-VHC: New York, 2000.
5. Z. Gan, A. Zhao et al, *RSC Adv* 2, **2012**, 8681-8688.
6. R. Häggglad, S. Hansen, L. R. Wallenberg, A. Andersson, *J Catal* 276, **2010**, 24-37.
7. D. M. Sherman, *American Miner* 70, **1985**, 1262-1269.
8. A. B. Muphy, *Solar Energy Mater Solar Cells* 91, **2007**, 1326-1337.
9. A. C. Silva et al, *Appl Catal B – Environ* 107, **2011**, 237-244.
10. A. P. L. Batista, L. C. A. Oliveira, *Environ Chem Lett* 8, **2010**, 63-67.
11. R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos* 5 ed. Rio de Janeiro: **1994**. 387 p.
12. M. E. E. Abashar, *Chem Process Eng* 43, **2004**, 1195-1202.
13. X. Liang, Y. Zhong, H. He, P. Yuan, J. Zhu, S. Zhu, *Chem Eng J* 191, **2012**, 177-184.
14. A. L. Costa, B. Ballarin, A. Spenghi, F. Casoli, D. Gardini, *J Colloid Interf Sci* 388, **2012**, 31-39.

Capítulo. 3

Estudo dos catalisadores modificados com nióbio: caracterização e testes catalíticos

3.1. Caracterização dos óxidos S1, S3, S3-H

3.1.1. Espectroscopia Mössbauer

Os óxidos de ferro também foram dopados com nióbio para o estudo da reatividade e influencia deste metal nas propriedades catalíticas de oxidação do corante azul de metileno. A análise estrutural das fases de ferro dos materiais foi elucidada com auxílio da espectroscopia Mössbauer (Figura 3.1) com dados obtidos a 298K. Observa-se que, os óxidos de ferro dopados com nióbio (S3) são constituídos em maior parte de hematita. A amostra S3 apresenta parâmetros hiperfinos de deslocamento isomérico e quadrupolar igual a $\delta = 0,36 \text{ mm s}^{-1}$ e $\Delta = -0,19 \text{ mm s}^{-1}$, respectivamente, característicos de coordenação octaédrica ao redor do íon Fe^{3+} e um valor de campo ($B_{\text{hf}} = 50,5\text{T}$) comum à hematita com área relativa de 27%. Hematita com valor de deslocamento quadrupolar negativo significa que não há ocorrência de Transição de Morin e evidências de fase pouco cristalina. A redução dos valores de campo indicam a inclusão do íon Nb^{5+} de raio iônico igual a 69 pm em substituição a íons Fe^{3+} (64 pm). Os ajustes realizados inferem que o duplete central é característico de Fe^{3+} (Figura 3.1b) e também está relacionado ao fenômeno de superparamagnetismo, um fenômeno de relaxação de spin que ocorre devido ao pequeno tamanho de partícula do material [1].

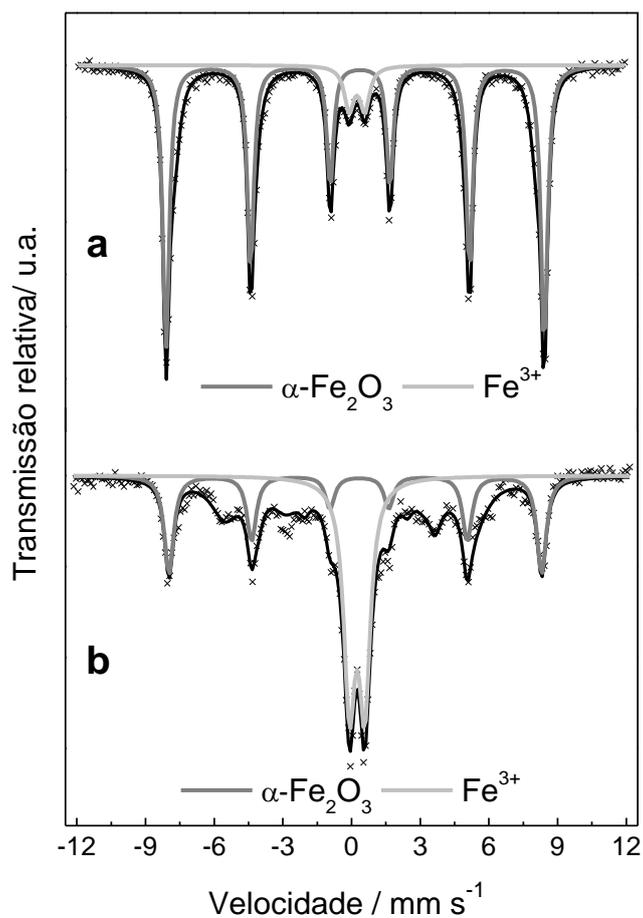


Figura 3.1. Espectro Mössbauer de ^{57}Fe a 298 K para os materiais (a) óxido de ferro, S1 (b) óxido de ferro dopado com Nb, S3.

Tabela 3.1. Parâmetros hiperfinos de Mössbauer obtidos a 298K.

Amostra	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta, 2\varepsilon_Q/\text{mm s}^{-1}$	$B_{\text{hf}}/\text{Tesla}$	AR/%	Sítio de ^{57}Fe
S1	0.38	-0.21	51.2	91	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	0.36	0.74	-	9	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
S3	0.36	-0.19	50.5	43	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	0.34	0.66	-	57	Fe^{3+}

δ =deslocamento isomérico; $\Delta, 2\varepsilon_Q$ =deslocamento quadrupolar; B_{hf} =campo magnético hiperfino.

A Figura 3.2 apresenta os espectros Mössbauer obtidos no modo CEMS (Conversion Electron Mössbauer Spectrometry), técnica adaptada que obtém mais informações sobre a superfície dos óxidos, até 3000 Å abaixo da superfície. Foi observado que os parâmetros hiperfinos da amostra S1 (Tabela 3.2) permaneceram praticamente os mesmos conforme obtido no modo transmissão. A análise estrutural das fases de ferro nos materiais foi mais bem compreendida utilizando a técnica com parâmetros obtidos a 298K. Os óxidos de ferro apresentam como fase predominante a hematita. A proporção de hematita no óxido S3 (AR = 97%) com valor de campo hiperfino magnético observado de $B_{hf} = 51,6T$ e desdobramento isomérico de $\delta = 0,36 \text{ mm s}^{-1}$ supõem coordenação octaédrica ao redor do íon Fe^{3+} . O óxido com nióbio após tratamento com H_2O_2 (S3-H), apresentou valor de deslocamento isomérico igual a $\delta = 0,34 \text{ mm s}^{-1}$, desdobramento quadrupolar de $\Delta = -0,20 \text{ mm s}^{-1}$ e um valor de campo hiperfino de $B_{hf} = 51,1 \text{ T}$. A redução dos valores de campo B_{hf} é uma indicação de substituição de Fe^{3+} (64 pm) na estrutura cristalina por Nb^{5+} raio iônico (69 pm), pois estatisticamente ocorre uma menor probabilidade de acoplamento dos spins [1]. A formação dos grupos peroxo niobato contribuíram para a redução de cristalinidade decorrente da lixiviação de ferro da estrutura que pode ser comprovada na análise elementar, alterando assim, o valor de campo hiperfino do óxido.

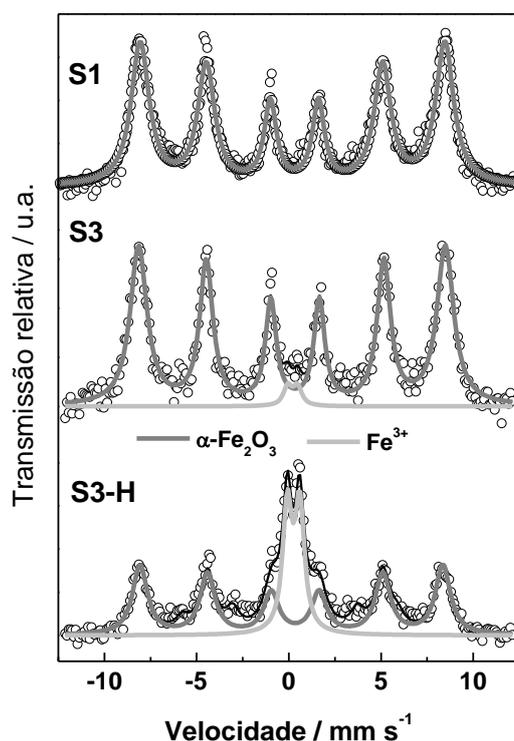


Figura 3.2. Espectro de Mössbauer de ^{57}Fe obtido a 298 K para (S3) óxido de ferro dopado com nióbio e (S3-H) óxido de ferro dopado com nióbio tratado com peróxido.

O pequeno duplete central (Figura 3.2- em S3) está relacionado ao fenômeno de superparamagnetismo na hematita, uma vez que em temperatura ambiente os spins não apresentam uma orientação específica devido à vibração térmica do sistema, o que não contribui para uma interação magnética satisfatória. Esses resultados sugerem a possibilidade de existência de pequeno tamanho de partícula que é representado pelos pequenos domínios magnéticos no material [1].

Tabela 3.2. Parâmetros de Mössbauer coletados a 298K.

Amostra	$\delta (\pm 0,05)$ mm/s	$\Delta/2\xi q (\pm 0,05)$ mm/s	$B_{HF} (\pm 0,5)$ Tesla	Área %	Sítio de ^{57}Fe
S1	0,35	-0,10	51,2	100	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
S3	0,36	-0,17	51,6	97	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	0,30	0,57	-	3	Fe^{3+}
S3-H	0,34	-0,20	51,1	69	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	0,35	0,67	-	31	Fe^{3+}

δ = deslocamento isomérico; $\Delta/2\xi q$ = deslocamento quadrupolar, B_{HF} = campo magnético hiperfino.

3.1.2. Difração de raios X

A substituição isomórfica de ferro na hematita pelo nióbio (Figura 3.3) foi confirmada também pela difração de raios-X. As informações corroboram os dados obtidos pela espectroscopia Mössbauer. A reflexão principal obtida (pico mais intenso) foi comparada com o padrão de difração JCPDS 1-1053 inferindo a constituição de fase hematita com picos característicos em (2θ), no sistema hexagonal hkl (110) em 35,74, 35,52 e 35,56° para S1, S3 e S3-H, respectivamente.

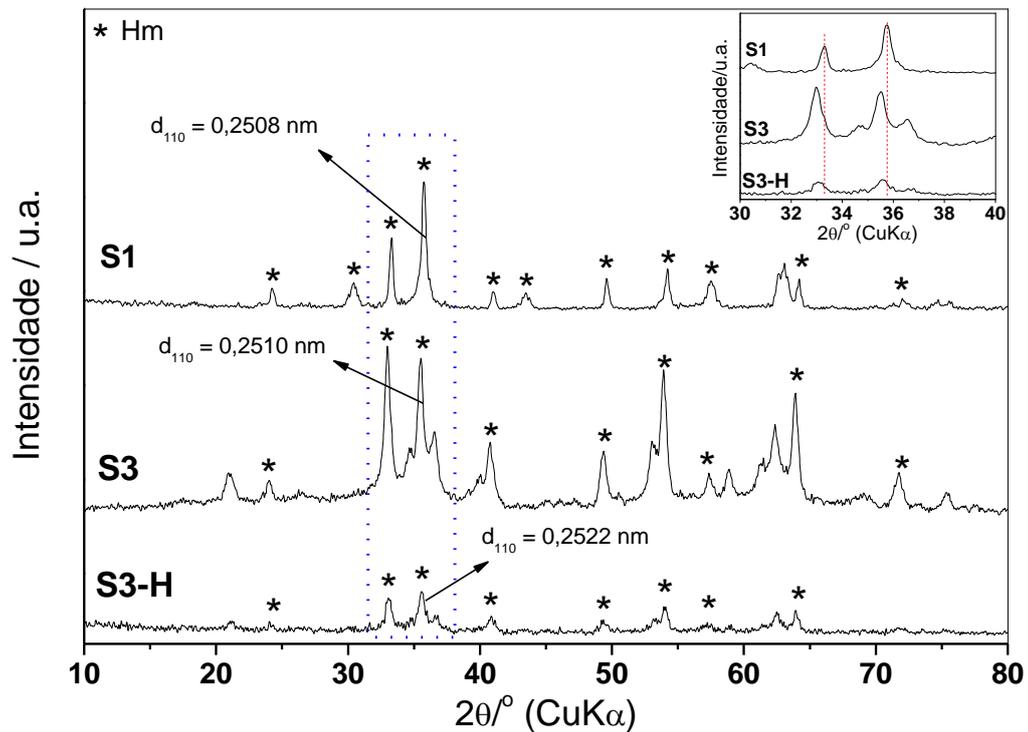


Figura 3.3. Padrão de difração de raios X para (S1) óxido ferro, (S3) óxido de ferro dopado com nióbio e (S3-H) óxido de ferro dopado com nióbio e tratado com H₂O₂. Em detalhe, ampliação de 2θ 30-40°.

Pequenos deslocamentos em 2θ nas reflexões (detalhe na Figura 3.3) foram observados confirmando a inclusão do Nb na rede. Por possuir maior raio iônico que o Fe, o nióbio gerou expansão na estrutura cristalina do óxido como observado no plano (110) da difração pelo pico mais intenso. Pode ser observado pelos difratogramas que o tratamento com peróxido de hidrogênio reduziu a cristalinidade de S3-H, muito provavelmente causada

pela lixiviação de Fe da estrutura. O tamanho de cristalito foi calculado pela Eq. de Scherrer e foi encontrado tamanho de 32, 19 e 20 nm para S1, S3 e S3-H, respectivamente [2].

3.1.3. Análise elementar

A partir dos dados de titulação com solução de dicromato de potássio foram obtidos os teores de ferro nos óxidos. Para o óxido S3 o teor obtido foi de $(67,2 \pm 0,1)\%$ e para S3-H o teor foi de $(62,0 \pm 0,1)\%$. Pela porcentagem de ferro encontrada em S3 podemos ressaltar que o óxido deve possuir no máximo 2,8 % de Nb e/ou vacâncias na estrutura e o tratamento com peróxido alterou levemente a cristalinidade de S3-H com ocorrência de pequena lixiviação de ferro da rede. Não foi possível a determinação do teor de nióbio quantitativamente pela indisponibilidade de acesso às técnicas como espectrometria de emissão por plasma acoplado a espectrômetro de massas (ICP-MS), embora sua presença foi confirmada de forma qualitativa pela espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS).

3.1.4. MEV

As imagens de MEV (Figura 3.4) mostram claramente que quando comparamos os dois materiais S3 e S3-H é possível perceber que o tratamento não altera significativamente a morfologia ou o tamanho de partículas dos materiais. O modo como foram preparadas as amostras para análise de MEV pode ter afetado a dispersão das partículas de maneira que é possível observar os aglomerados de óxido, além do mais, maiores resoluções não foi possível pelo fato do magnetismo das amostras interferir na resolução do canhão de elétrons do microscópio.

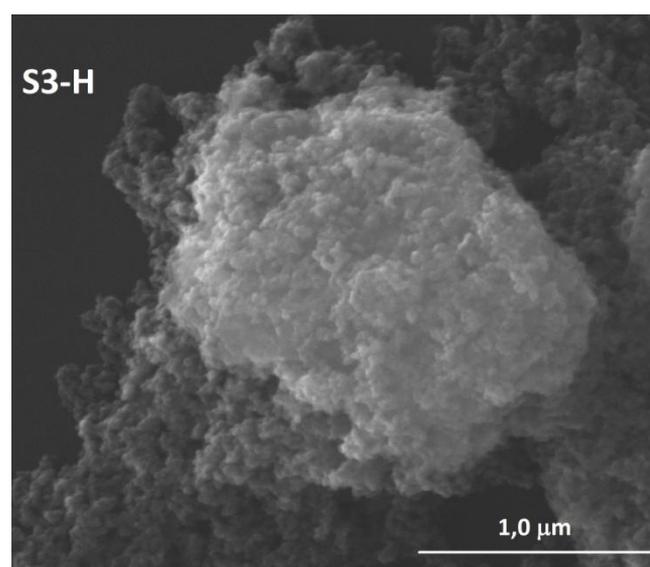
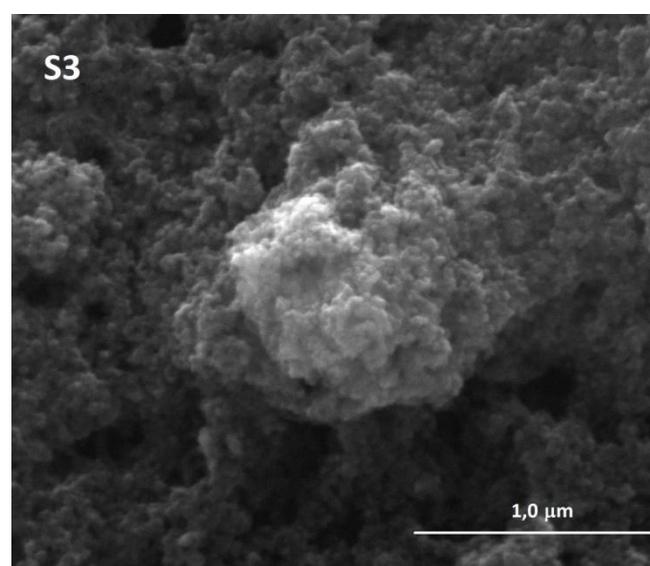
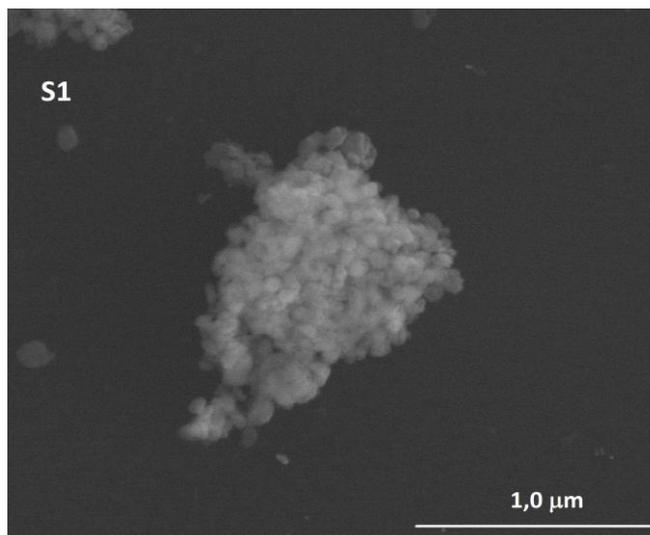
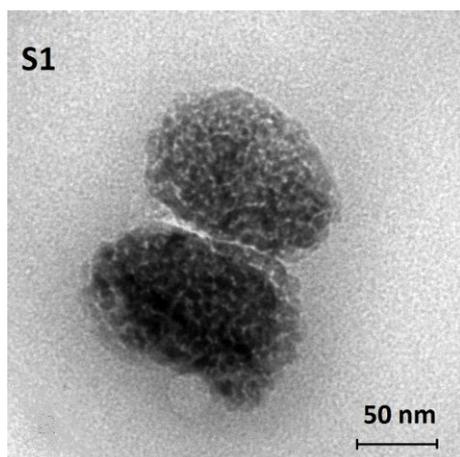
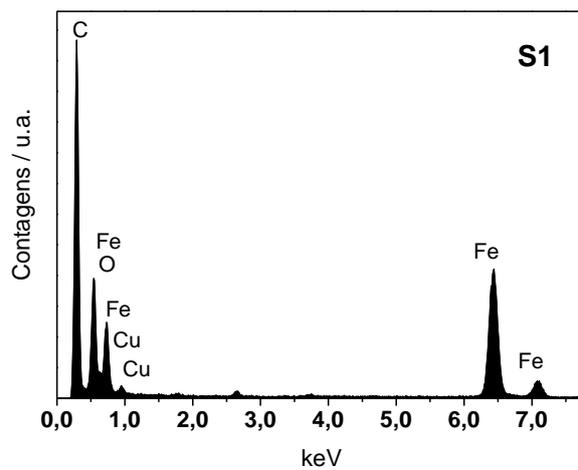


Figura 3.4. Imagens de MEV (S3) óxido de ferro com Nb (S3-H) óxido de ferro com Nb tratado com H_2O_2 .

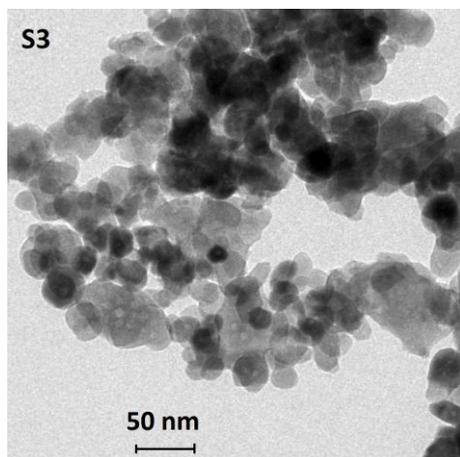
3.1.5. MET



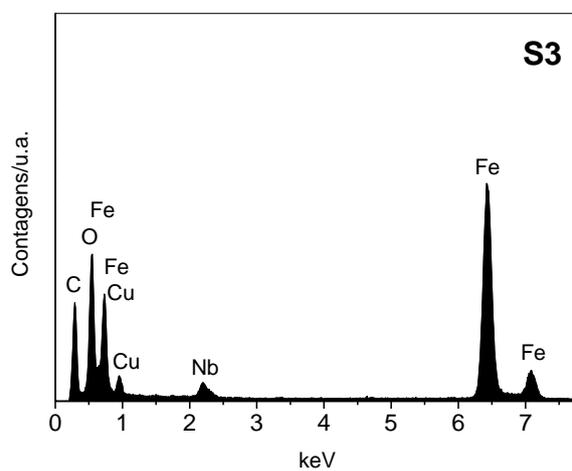
(A)



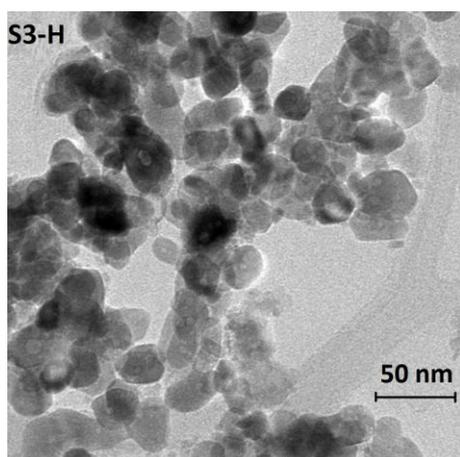
(a)



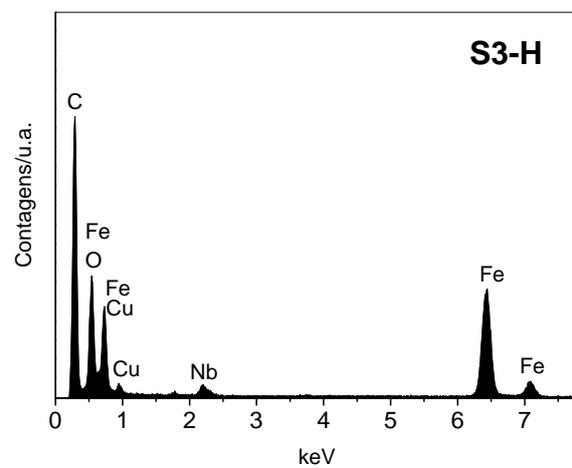
(B)



(b)



(C)



(c)

Figura 3.5. Imagens de MET e análise EDS (S3) óxido de ferro dopado com Nb e (S3-H) óxido de ferro dopado com Nb tratado com H_2O_2 .

Com auxílio da microscopia de transmissão foi possível observar a constituição nanométrica dos óxidos, os elementos presentes (Figura 3.5) puderam ser identificados através MET/EDS. O espectro EDS (Figuras 3.5b e 3.5c) confirma a presença do nióbio no óxido de ferro. O emprego de surfactante na síntese dos óxidos em fase reversa promoveu a confecção de materiais bem homogêneos, esféricos e com pequeno tamanho de partícula. Foi observado que as características morfológicas iniciais foram mantidas (Figura 3.5C) após o tratamento com H_2O_2 em S3-H.

A distribuição do tamanho de partículas foi obtida através do programa Image J, para o qual foram utilizadas as imagens de microscopia TEM [3]. Na figura 3.6 é possível observar que a dopagem com nióbio pode promover uma menor dispersão e uma redução no tamanho de partícula. O tratamento com peróxido em S3-H não afetou de maneira significativa (Figura 3.6c) o tamanho das partículas.

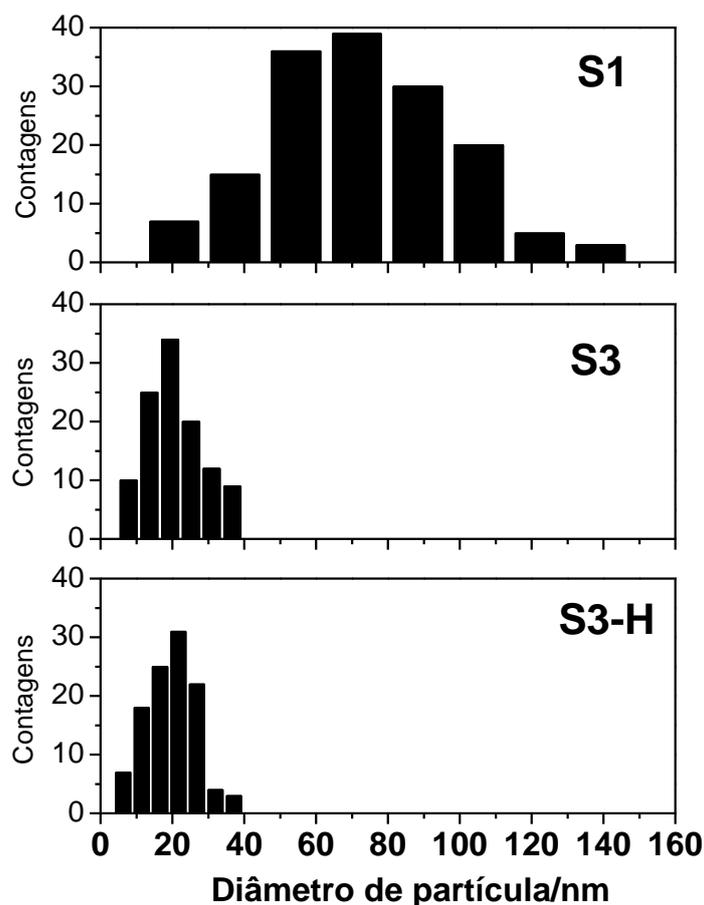


Figura 3.6. Distribuição de tamanho de partícula dos óxidos com nióbio por MET.

3.1.6. Adsorção e dessorção de N₂ a 77K

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (Figura 3.7) são classificadas do tipo II para materiais com poros maiores que microporos, o que é característico para isotermas que apresentam pequena interação entre o gás adsorvente e o material. Observa-se que houve ocorrência de condensação capilar do gás pelo preenchimento completo dos mesoporos nos materiais dopados levando a formação de histerese na isotermas. De acordo com *de Boer* as histereses podem ser classificadas do tipo B, cujas características estão associadas com poros em formato de fenda ou com espaço entre duas placas paralelas [4]. Para compreender melhor a porosidade dos óxidos foi feita uma distribuição de poros (Fig. 3.7 detalhe) pelo método BJH (Barret-Joyner-Hallenda). Os óxidos de ferro dopados com Nb apresentam uma distribuição de poros mais homogênea com valores dentro da faixa de mesoporos (20-500 Å) e um valor central bem definido em aproximadamente 40 Å. Dessa forma pode se inferir que o tratamento feito para formar os grupos peroxo no nióbio não alterou significativamente a porosidade do óxido.

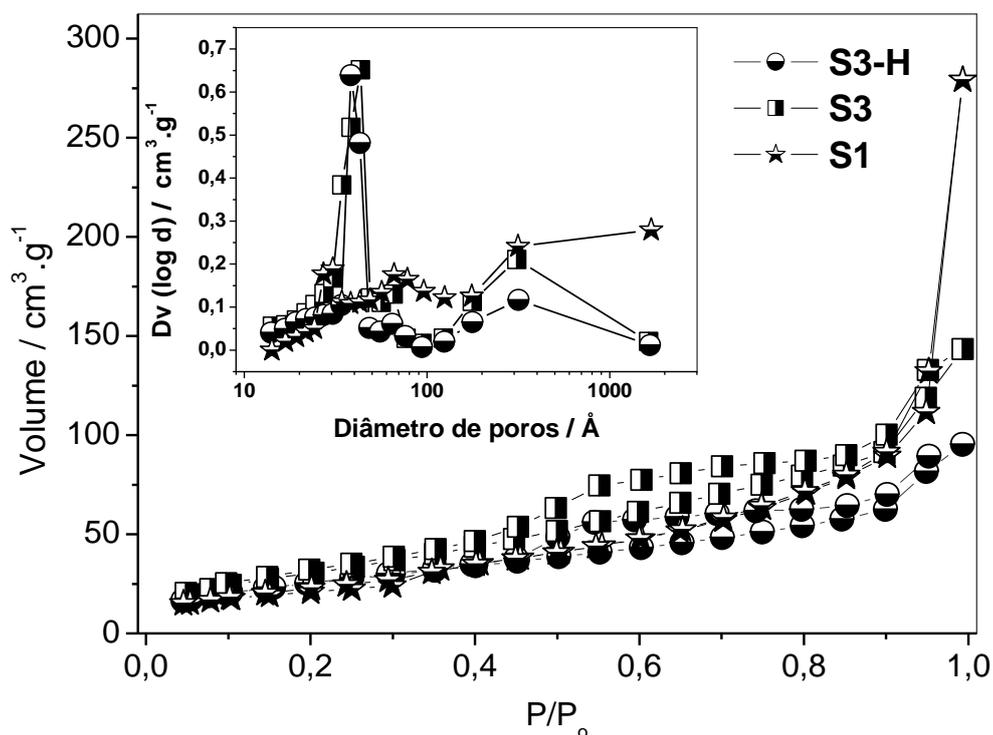


Figura 3.7. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ de (S3) óxido de ferro dopado com Nb, (S3-H) óxido de ferro dopado com Nb. Em detalhe distribuição de poros por BJH.

A dopagem com nióbio também foi capaz de aumentar o valor de área específica do óxido de ferro (Tabela 3.3). Ocorreu uma leve redução do diâmetro médio dos poros quando S3 foi submetido ao tratamento com peróxido de hidrogênio. O tamanho de partículas (T_{MET}) foi determinado a partir da contagem de partículas com auxílio das imagens de microscopia de transmissão e com utilização do programa de computador ImageJ.

Tabela 3.3. Área específica (S_{BET}), diâmetro de partícula (D_{MET}) e volume total de poros (V_{TP}).

Amostra	T_{MET} / nm	$S_{BET} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$D_{MP} / \text{Å}$	$V_{TP} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
S1	70±2	75	74	0,14
S3	19±1	117	48	0,14
S3-H	20±1	95	40	0,10

3.1.7. Reflectância difusa

A partir do espectro eletrônico de absorção na região do UV-vis foi possível observar que os materiais absorvem na faixa de 300-600 nm (Figura 3.8a), praticamente na região do visível (400-700 nm), faixa essa que ocorre o fenômeno de dupla excitação entre 2Fe^{3+} adjacentes. As transferências de carga $\text{O}^{2-}(\text{p}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{d})$ ocorrem na região do UV próximo em 200-290 nm. A absorbância de S1 e S3 em *c.a.* 525 nm são sobretudo transições típicas de hematita. A partir dos dados de absorbância a lacuna energética dos materiais também foi calculada utilizando o formalismo de Tauc (Figura 3.8b) obtendo-se 1,98 eV para S1, 1,88 eV para S3 e 2,03 eV para S3-H o que podemos classificar os óxidos de ferro dopados com nióbio em semicondutores [5]. O processo de dopagem num primeiro momento tende a facilitar os processos de recombinação dos pares elétron-buraco importantes nos processos fotocatalíticos, já em S3-H devido à redução da cristalinidade e geração de vacâncias na estrutura ocorreu um leve aumento no valor do *gap*.

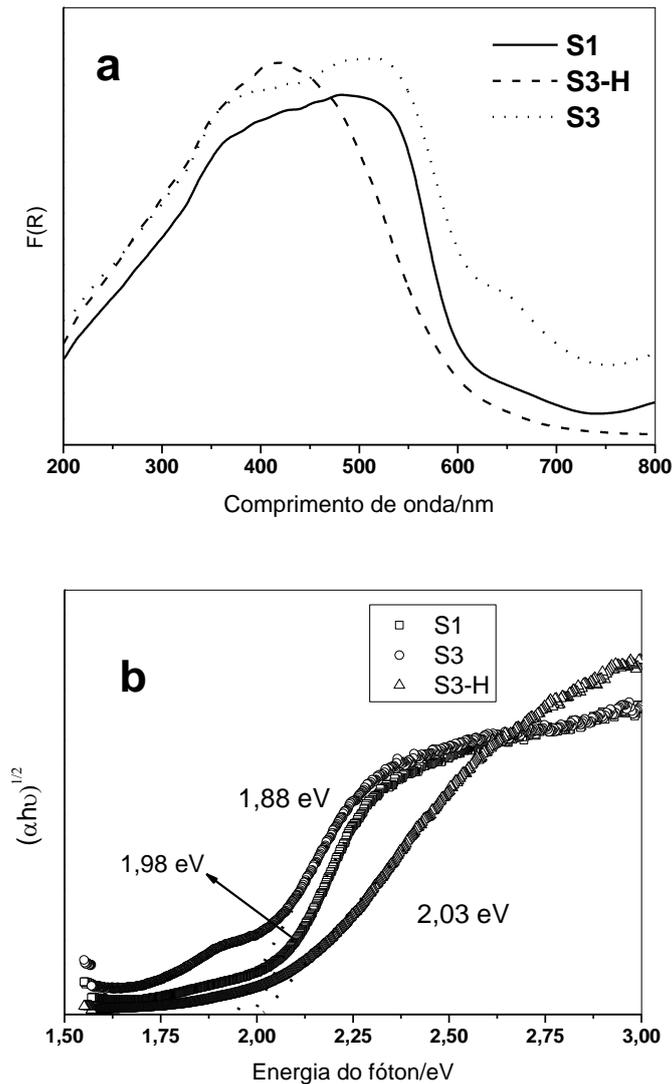


Figura 3.8. Espectro de absorção no UV-vis considerando função de reemissão de Kubelka-Munk em (a) para (S1), (S3) e (S3-H). (b) Energia do *band gap* pelo formalismo de Tauc.

3.2 Oxidação de Azul de Metileno com H_2O_2 na presença dos óxidos S1, S3 e S3-H

A cinética de oxidação do corante foi estudada considerando os materiais: (S1) óxido de ferro, (S3) óxido de ferro com nióbio e (S3-H) óxido de ferro com nióbio e tratado com peróxido, ambos com auxílio de H_2O_2 (Figura 3.9). A inclusão do Nb na estrutura favoreceu a reatividade do óxido de ferro, especialmente para os peroxo niobatos. A amostra S3-H foi a que melhor removeu o corante AM quando monitorado por UV-vis até 120 min de reação. O tratamento com peróxido de hidrogênio de compostos contendo nióbio têm sido alvo de trabalhos de nosso grupo de pesquisa e têm mostrado que a capacidade de remoção de

diferentes corantes é fortemente favorecida [6]. Nesses trabalhos ficou evidente que o nióbio decompõe o H_2O_2 formando grupos altamente oxidantes superficiais, chamados de grupos “peroxos”. Essas espécies superficiais podem ser transferidas com facilidade para compostos orgânicos dissolvidos em água, causando sua oxidação.

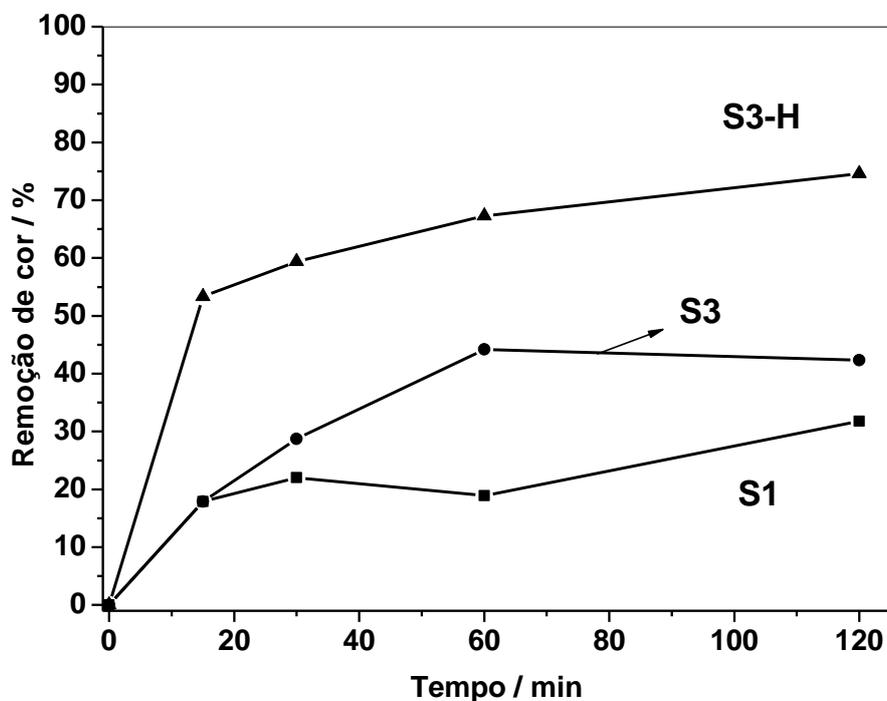


Figura 3.9. Oxidação do AM em sistema heterogêneo com os óxidos de ferro dopados com Nb em presença de H_2O_2 .

Novamente foram realizadas análises via ESI-MS visando o entendimento do mecanismo reacional através do monitoramento dos intermediários de oxidação do corante. Os resultados de espectrometria de massas (Figura 3.10) mostram que o mecanismo de oxidação ocorre por desmetilação e hidroxilação formando compostos instáveis que, por consequência, acabam por fragmentar em massas menores seguindo uma tendência a mineralizar.

As espécies propostas formadas em solução são apresentadas conforme figura 3.11. É notadamente superior a quantidade de intermediários do AM obtidos utilizando o catalisador S3-H conforme o espectro de ESI-MS. É perceptível que devido à presença dos grupos superficiais “peroxo” esse catalisador apresenta uma performance mais oxidante que S3.

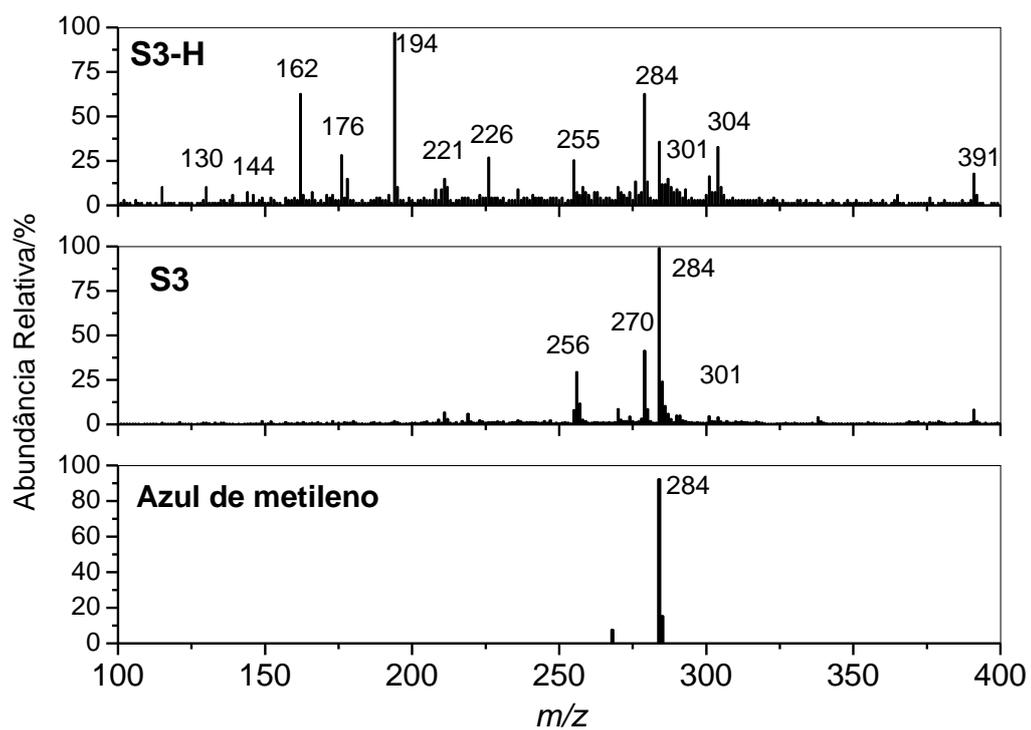


Figura 3.10. Espectro de massas com ionização via electrospray (ESI-MS) no modo íon positivo para monitoramento das reações de oxidação do AM com emprego dos catalisadores S3 e S3-H por processo Fenton.

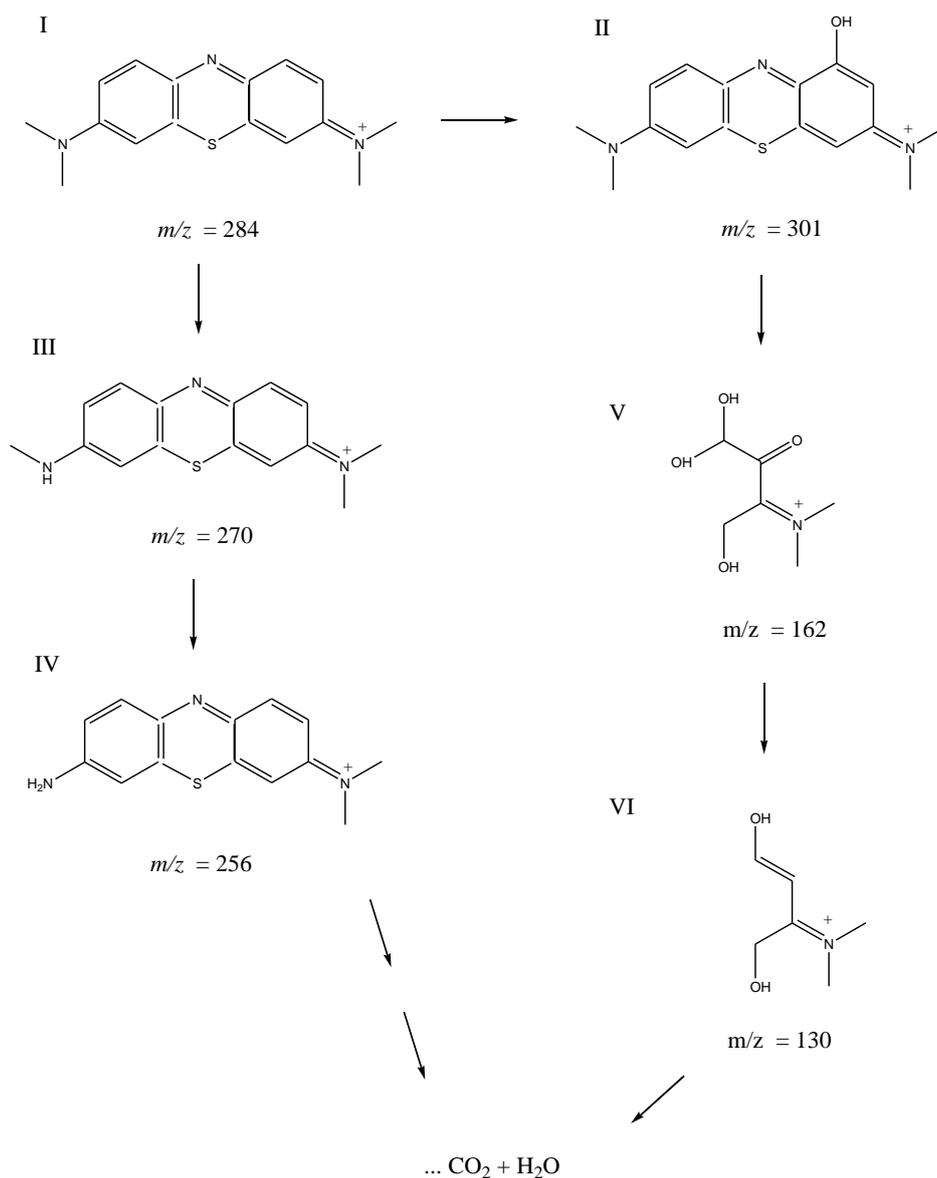


Figura 3.11. Esquema de fragmentação do AM com formação de possíveis intermediários através das reações com o emprego de S3 e S3-H.

3.3. Oxidação de AM via fotocatalise com os óxidos S1, S3 e S3-H.

Como no caso dos materiais modificados com vanádio, as amostras contendo Nb foram empregadas como catalisadores em reações na presença de luz ultravioleta (fotocatalise). As reações fotocatalíticas empregando os óxidos dopados com nióbio (Figura 30) foram mais eficientes na remoção de cor (aproximadamente 50% de remoção de AM 25

ppm) a partir de 60 min de reação. Tanto S3 como S3-H apresentam um perfil quantitativo de oxidação do AM bem próximos.

Esses resultados indicam que a fase de ferro formada, hematita, apresenta maior atividade fotocatalítica após modificação com nióbio. Resultados de hematita para uso como fotocatalisadores são descritos na literatura e os resultados apresentados no presente trabalho estão de acordo com aqueles apresentados na literatura [7]. Como descrito na literatura, uma das razões para a melhora na atividade catalítica pode ser a modificação da propriedade textural do catalisador, com aumento de área específica, causado pela incorporação do elemento dopante conforme é conhecido também na literatura [8].

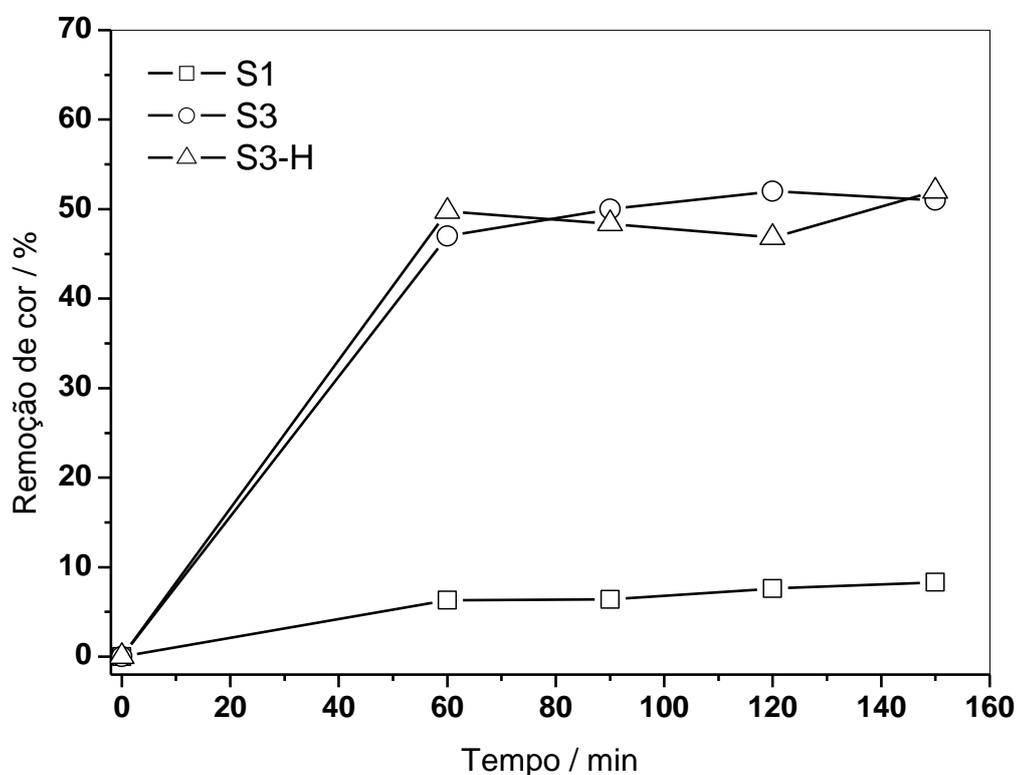


Figura 3.12. Fotocatálise do AM com emprego dos catalisadores S1, S3 e S3-H.

Pelo espectro de massas (Figura 3.13) observa-se que foi possível oxidar o AM de metileno utilizando S3 e S3-H. O perfil de intermediários formados na reação até 150 min pela fotocatalise foram bem diferentes do processo Fenton. Compostos de m/z 365, 309,

301, 245, 241, 211, 171 e 115 puderam ser identificados. Dessas espécies relatadas sugerimos apenas a espécie II da figura 3.11 como intermediário formado proveniente de uma hidroxilação para ambos S3 e S3-H. É possível notar que o catalisador com os grupos “peroxo”, S3-H, obteve um padrão de fragmentação muito similar ao óxido dopado não tratado. Esses resultados corroboram as informações obtidas pelo estudo cinético de remoção, onde esses catalisadores apresentaram o mesmo perfil de remoção.

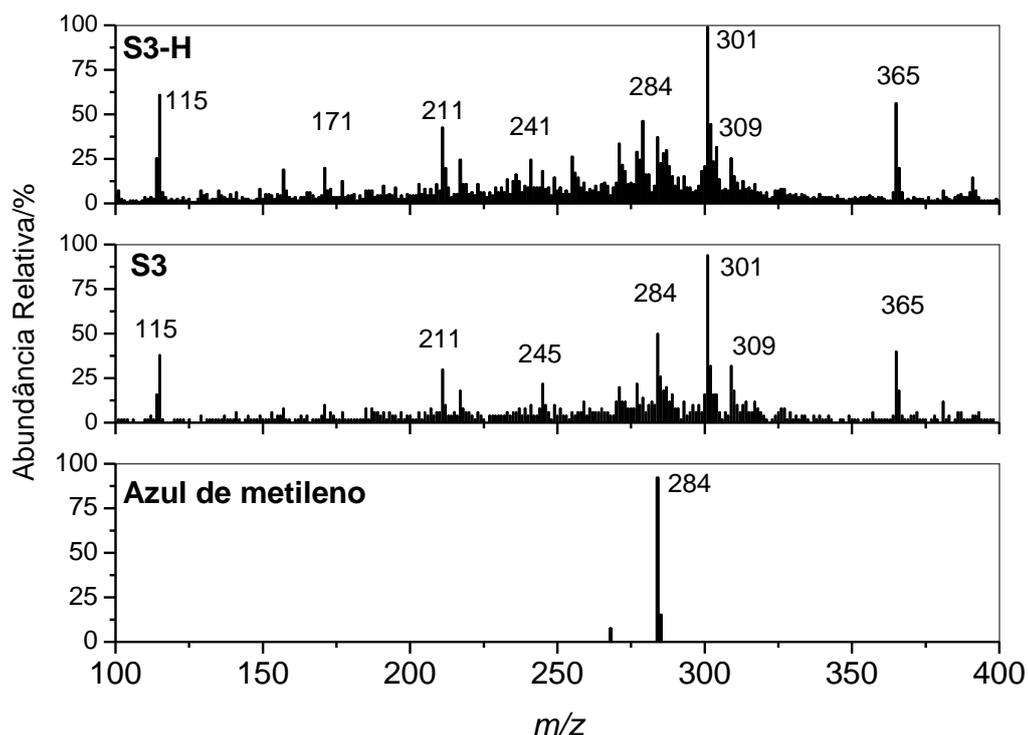


Figura 3.13. Espectro de massas com ionização via electrospray (ESI-MS) no modo íon positivo para monitoramento das reações de oxidação do AM com emprego dos catalisadores S3 e S3-H por processo fotocatalítico.

3.4. Conclusões

Essa parte do trabalho mostra que foi possível obter um catalisador eficiente baseado em óxido de ferro dopado com Nb para remoção de compostos orgânicos em água pelos processos Fenton e fotocatalise. Além disso, o tratamento do catalisador com H_2O_2 melhora significativamente suas propriedades catalíticas, tornando os materiais desenvolvidos nesse projeto bastante promissores.

A utilização da espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe e a partir da difração de raios X foram fundamentais para identificação de hematita no óxido de ferro de S1, e a dopagem com nióbio levou a substituição isomórfica em S3 e S3-H. Tanto a substituição de Fe por Nb na estrutura como o emprego de agente direcionador de síntese foram relevantes para os parâmetros texturais como, por exemplo, o aumento de área específica nos óxidos. Além disso, a dopagem promoveu redução no tamanho de partícula como pôde ser visualizada nas imagens de MEV e MET *c.a.* 27% para S3 e S3-H comparado à S1.

O óxido de ferro substituído com Nb foi o mais eficiente no processo Fenton, com 75% de remoção da cor para o material tratado S3-H, puderam ser identificados pela espectrometria de massas com formação de espécies m/z 304, 301, 270, 256, 226, 221, 194, 162, 130, muito proveniente das hidroxilações sucessivas seguido de quebras de ligações e rearranjos na molécula modelo. A oxidação pelo processo fotocatalítico removeu 55% da cor do AM no tempo de 60 min de reação. O perfil dos intermediários formados se mostrou um pouco diferentes da reação Fenton mostrando a presença de espécies m/z 365, 309, 301, 245, 241, 211, 171 e 115.

3.5. Referências

1. César Pereira, M. Preparação de novos catalisadores do tipo Fenton heterogêneos à base de óxidos de ferro formados em litologia de Itabirito. Belo Horizonte: Tese UFMG/ICEx/Química, **2009**. p 129.
2. S. B. Waje, M. Hashim, W. D. W. Yusoff, Z. Abbas, *Appl Surf Sci* 256, **2010**, 3122-3127.
3. <http://rsb.info.nih.gov/ij/> , acessado em março de 2011.
4. G. Attard, C. Barnes, **Surfaces**, New York, Oxford University Press, 1998.
5. A. B. Murphy, *Solar Energy Mater Solar Cells* 91, **2007**, 1326-1337.
6. A. C. Silva et al, *Appl Catal B – Environ* 107, **2011**, 237-244.
7. Z. Ambrus, N. Balázs, T. Alapi, G. Wittmann, P. Sipos, A. Dombi, K. Mogyorósi, *Appl Catal B – Environ* 81, **2008**, 27-37.
8. Y. Shen, Q. Zhao, X. Li, D. Yuan, Y. Hou, S. Liu, *Hazard Mater* 241-242, **2012**, 472-477.

Artigos publicados:

A novel hydrofobic niobium oxyhydroxide as catalyst: selective cyclohexene oxidation to epoxide. Autores: Poliane Chagas, Henrique S. Oliveira, Raquel Mambrini, Mireille Le Hyaric, Mauro V. de Almeida, Luiz C.A. Oliveira Applied Catalysis A: General
doi:10.1016/j.apcata.2013.01.007 Reference: APCATA 14057

A novel floating photocatalyst device based on cloth canvas impregnated with iron oxide. Autores: Henrique dos S. Oliveira, Adilson C. Silva, João P. de Mesquita, Fabiano V. Pereira, Diana Q.Lima, Jose D. Fabris, Flavia C.C. Moura, Luiz C. A. Oliveira
doi:10.1039/C3NJ00274H

Artigo submetido:

Nanostructured vanadium-doped iron oxide: catalytic oxidation of methylene blue with hydrogen peroxide
Applied Catalysis B: Environmental APCATB-D-12-01445