

UFMG/ICEX/DQ.1335

D.728

Thérèse Cibaka Ebambi

**NANOCOMPÓSITOS DE ÓXIDOS DE FERRO E PONTOS DE CARBONO E SUAS
APLICAÇÕES EM PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

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

Belo Horizonte

2019

Ficha Catalográfica

E15n Ebambi, Thérèse Cibaka
2019 Nanocompósitos de óxidos de ferro e pontos de
D carbono e suas aplicações em processos oxidativos
avançados [manuscrito] / Thérèse Cibaka Ebambi. 2019.
[xvi], 96 f. : il.

Orientador: Fabiano Vargas Pereira.

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


1. Química inorgânica - Teses 2. Carbono - Teses 3.
Óxidos de ferro - Teses 4. Transferência de carga -
Teses 5. Corantes - Teses I. Pereira, Fabiano Vargas,
Orientador II. Título.

CDU 043

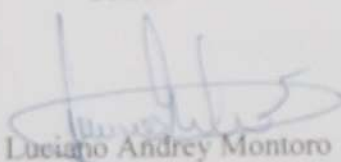
"Nanocompósitos de Óxidos de Ferro e Pontos de Carbono e suas Aplicações em Processos Oxidativos Avançados"

Thérèse Cibaka Ebambi

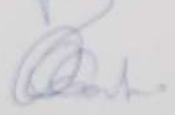
Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



Prof. Fabiano Vargas Pereira - Orientador
UFMG



Prof. Luciano Andrey Montoro
UFMG



Prof. Cinthia de Castro Oliveira
UFMG

Belo Horizonte, 28 de fevereiro de 2019.

À papa Éric et maman Sophie. À ma communauté.

AGRADECIMENTOS

Toute ma gratitude à Mvidi Mukulu pour la vie, les chemins que j'ai connus et les personnes sur mes chemins. Toute ma gratitude à Mukushi pour la protection et guidance.

Toute ma gratitude au Professeur Fabiano pour son soutien, sa disponibilité et ses remarques positives et constructives durant tout mon master. Je suis particulièrement reconnaissante pour la liberté que j'ai eue dans l'organisation du travail. Merci.

Toute ma gratitude et tout mon amour à mes parents, papa Éric et maman Sophie (mamy). Vous êtes le refuge d'un amour intarissable. Merci pour tous vos sacrifices, vos prières, votre soutien. Je ne saurais jamais vous en être suffisamment reconnaissante.

Toute ma gratitude à yaya Lucie, Evrard, Armelle, Cynthia et Judicael. Chacun de vous, à sa façon me rend forte et m'enseigne des qualités, des vertus, des atouts.

Toute ma gratitude à Sune, merci pour la relation vivifiante que tu m'as offerte. Tu m'as rappelé la signification de ma lutte, tu m'as appuyé quand j'étais à bout.

Toute ma gratitude à Jonata. Mon coloc, mon ami, mon frère. Merci pour ton soutien constant et ton écoute.

Toute ma gratitude à mes amis Paulão (grande amigo), Leandro, Bahar, Lorrane, Mateus (Juiz de Fora), Éder, Princesse, André Filipe. Votre présence ajoute des couleurs à ma vie et à mon cheminement académique.

Toute ma gratitude au professor Edmar et à Clóvis du département de physique pour leur disponibilité et diligence.

Toute ma gratitude à mes collègues du labo 209, merci pour votre aide direct ou indirect. Merci Éder, Alessandra, Priscila, Ana Elza, Achilles, Natália, Leo e Tarciane.

Toute ma gratitude à mes étudiants et collègues professeur du groupe Angola Janga.

Merci à tous les membres du département de chimie de l'UFMG, professeurs, étudiants et fonctionnaires. Merci au CNPQ et à Fapemig pour l'appui financier.

Tout finit par s'arranger... même mal.

Jaco Van Dormael.

RESUMO

As reações de fotocatalise são promovidas por irradiação na região do UV ou visível. Elas são catalisadas por semicondutores que sofrem excitação de um elétron da banda de valência até banda de condução. Forma-se então um par elétron (excitado na banda de condução) e buraco (na banda de valência), é esse par que confere ao semicondutor sua atividade fotocatalítica. A eficiência da fotocatalise depende do quão lento é o decaimento do elétron excitado para banda de valência, isto é a recombinação do par elétron buraco.

Os óxidos de ferro (III) são potenciais fotocatalisadores devido aos seus band gap de aproximadamente 2 eV, idealmente esse valor permite o uso de radiação na região do UV/visível. No entanto, os óxidos de ferro apresentam uma rápida recombinação do par elétron-buraco. Na maioria das vezes, os óxidos de ferro são modificados de forma a inibir essa recombinação por heterojunção e/ou favorecer a redução dos Fe^{3+} para Fe^{2+} por meio de ligantes doadores. Esse trabalho apresenta compósitos de óxidos de ferro com pontos de carbono. Foram sintetizados 3 espécies de óxido de ferro: hematita, akaganeita e ferridrita. E com cada uma dessas espécies, sintetizou-se os compósitos óxido de ferro/pontos de carbono de ácido cítrico (PC-AC/EDA) e óxido de ferro/pontos de carbono de óleo de rícino (PC-RIC). Ao total formou-se 6 compósitos. Esses compósitos foram caracterizados e observou-se uma modificação do valor de energia da banda de valência. Além disso, a atividade fotocatalítica dos compósitos foi testada na descoloração de solução de azul de metileno por fotofenton.

Para todos os óxidos de ferro, exceto para a ferridrita, a adição dos PC na estrutura dos óxidos de ferro melhorou a atividade na fotofenton. O compósito akaganeita/PC-AC/EDA apresentou o melhor desempenho na fotofenton. Em apenas 10 minutos, o compósito akaganeita/PC-AC/EDA permitiu a degradação e descoloração completa do corante azul de metileno enquanto a akaganeita pura, nas mesmas condições, não promoveu nenhuma descoloração. A presença dos PC-AC/EDA na matriz akaganeíta agiram como agente estabilizante e conferiram às partículas de akaganeíta um menor tamanho e uma maior estabilidade estrutural. Assim, a introdução dos pontos de carbono na estrutura de óxidos de ferro é uma solução promissora para permitir o uso efetivo desses óxidos como fotocatalisadores.

Palavras-chave: Pontos de carbono. Óxidos de ferro. Fotofenton. Azul de metileno

ABSTRACT

Photocatalysis reaction are promoted by the UV/Vis irradiation and catalyzed by semiconductors that undergo excitation of an electron from the valence band to the conduction band. The pair of electron (excited in the conduction band) and hole (in the valence band) gives the semiconductor its photocatalytic activity. The efficiency of photocatalysis depends on how slow the decay of the excited electron to the original valence band, ie the electron recombination hole.

Iron (III) oxides are potential photocatalysts because of their band gap of approximately 2 eV, ideally this value allows the use of radiation in the UV / visible region. However, iron oxides present a rapid recombination of the electron-hole pair. Most of the time, the iron oxides are modified in order to inhibit this recombination by heterijunction or favour the Fe^{3+} reduction to Fe^{2+} via metal-ligand transference. This work presents composites of iron oxides with carbon dots. Three iron oxide species were synthesized: hematite, akaganeite and ferrihydrite. With each of these species, the composite iron oxide / citric acid based carbon dots (PC-AC / EDA) and the composite iron oxide / castor oil based carbon dots(PC-RIC) were synthesized. In total, 6 composites were formed. These composites were characterized and a modification of particle size and the valence band energy value compared to the initial iron oxides. In addition, the photocatalytic activity of the composites was tested in the discoloration of methylene blue by photofenton.

For all iron oxides, except for ferrihydrite, the addition of PCs to the structure of iron oxides improved the catalytic activity in photofenton. The akaganeite / PC-AC / EDA composite showed the best performance in photofenton. After only 10 minutes, the akaganeite / PC-AC / EDA composite allowed the complete degradation and discoloration of the methylene blue dye while pure akaganeite, under the same conditions, did not promote any apparent discoloration. The presence of PC-AC / EDA in the akaganeite matrix acted as a stabilizing agent and conferred the akaganeite smaller particules size and a greater structural stability.

Thus, the introduction of carbon dots into the iron oxide structure is a promising solution to allow the effective use of these oxides as a photocatalyst.

Key-words: Carbon dots, Iron oxides, Photofenton, Methylene blue.

LISTA DE FIGURAS

CAPITULO 2

- Figura 1. Solução de pontos de carbono excitada com radiações de 390 a 630 nm.
- Figura 2. Estrutura química genérica dos PC.
- Figura 3. Estrutura do ácido ricinoléico (óleo de rícino), ácido cítrico e etilenodiamina.
- Figura 4. Estrutura cristalina da hematita.
- Figura 5. Estrutura cristalina da akaganeita, destaque nos túneis de cloro.
- Figura 6. Estrutura cristalina da ferridrita.
- Figura 7. Estrutura das bandas do óxido de ferro.
- Figura 8. Bandas do óxido de ferro, dos PC e do compósito Fe/PC antes e após a heterojunção.
- Figura 9. Formação do par elétron-buraco e fotocatalise.
- Figura 10. Estrutura química do azul de metileno.
- Figura 11. Estruturas do azul de metileno reduzido e oxidado.
- Figura 12. Estrutura química do índigo de carmim com destaque na região planar.

CAPITULO 5 – PARTE 1

- Figura 1. PC-RIC (a) e PC-AC/EDA (b) sob luz de comprimento de onda 390 nm.
- Figura 2. PC-RIC (a) e PC-AC/EDA (b) sob luz visível.
- Figura 3. Espectro UV-VIS dos PC-AC/EDA.
- Figura 4. Dependência da fluorescência dos PC-AC/EDA com comprimento de onda de excitação.
- Figura 5. Variação integral da banda de emissão (excitação 340 nm) com a absorbância para PC-AC/EDA.
- Figura 6. Espectro de absorção na região do infravermelho - PC-AC/EDA.
- Figura 7. Curva de titulação do PC-AC/EDA.
- Figura 8. Estrutura do ácido citrazinico.
- Figura 9. Variação do potencial zeta dos PC-AC/EDA com o pH.

Figura 10. Difratoograma dos PC-AC/EDA.

Figura 11. Imagem de MET dos PC-AC/EDA.

Figura 12. Distribuição de diâmetro dos PC-AC/EDA.

Figura 13. Espectro de absorção na região do UV-VIS dos PC-RIC.

Figura 14. Espectro de emissão dos PC-RIC.

Figura 15. Variação integral da banda de emissão (excitação 340 nm) com a absorbância para PC-RIC.

Figura 16. Espectro de absorção na região do óleo de rícino e PC-RIC.

Figura 17. Estruturado ácido ricinoléico a direita e seu triglicerídeo a esquerda.

Figura 18. Curva de titulação do PC-RIC.

Figura 19. Imagem de MET de PC-RIC.

Figura 20. Distribuição de diâmetro dos PC-RIC.

Figura 21. Esquema dos PC-AC/EDA (a esquerda) e dos PC-RIC (a direita).

CAPITULO 5- PARTE 2

Figura 1. Foto da hematita sintetizada

Figura 2. Espectro de absorção na região do infravermelho de α -Fe₂O₃

Figura 3. Difratoograma de α -Fe₂O₃ sintetizada (A) e padrão da hematita da base de dados americana de estrutura mineralógica AMCSD 0000143 (B).

Figura 4. Imagens MEV da hematita sintetizada.

Figura 5. Distribuição dos diâmetros das partículas de α -Fe₂O₃ sintetizada.

Figura 6. Análise termogravimétrica do α -Fe₂O₃ sintetizado (N₂, 10°C/min).

Figura 7. Voltamograma do α -Fe₂O₃ sintetizado.

Figura 8. Foto do compósito α -Fe₂O₃ / PC-AC/EDA.

Figura 9. Espectro de absorção na região do infravermelho de α -Fe₂O₃ / PC-AC/EDA.

Figura 10. Difratoograma de α -Fe₂O₃ / PC-AC/EDA comparado com α -Fe₂O₃.

Figura 11. Imagens MEV da α -Fe₂O₃ / PC-AC/EDA.

Figura 13. Análise termogravimétrica do α - Fe₂O₃ / PC-AC/EDA. (N₂, 10°C/min).

Figura 14. Comparação das curvas TG de α - Fe₂O₃ / PC-AC/EDA e α -Fe₂O₃. (N₂, 10°C/min).

Figura 15. Voltamograma do α - Fe₂O₃/PC-AC/EDA.

Figura 16. Foto do compósito α - Fe₂O₃ / PC-RIC

Figura 17. Espectro de absorção na região do infravermelho de α - Fe₂O₃/ PC- RIC.

Figura 18. Difratoograma de α - Fe₂O₃ / PC-RIC comparado com α - Fe₂O₃.

Figura 19. Imagens MEV da α - Fe₂O₃ / PC-RIC.

Figura 21. Análise termogravimétrica do α - Fe₂O₃ / PC-AC/EDA. (N₂, 10°C/min).

Figura 22. Comparação das curvas TG de α - Fe₂O₃ / PC-RIC e α - Fe₂O₃. (N₂, 10°C/min).

Figura 23. Voltamograma do α - Fe₂O₃ /PC-RIC.

Figura 24. Foto da akaganeíta sintetizada.

Figura 25. Espectro de absorção na região do infravermelho da Akaganeíta.

Figura 26. Difratoograma da akaganeíta sintetizada (A) e padrão American Mineralogist Structure Database AMCSD 0001349 (B).

Figura 27. Imagens MEV da akaganeíta.

Figura 29a. Imagens MET da akaganeíta.

Figura 29b. Imagens MET da akaganeíta com as franjas.

Figura 30. Curva TG da akaganeíta. (N₂, 10°C/min)

Figura 31. Voltamograma do β -FeOOH.

Figura 32. Foto do compósito β -FeOOH/PC-AC/EDA

Figura 33. Espectro de absorção na região do infravermelho da β -FeOOH / PC- AC/ EDA e akaganeíta.

Figura 34. Difratoogramas da β -FeOOH / PC-AC/ EDA e da akaganeíta.

Figura 35. Imagens MEV da β -FeOOH / PC-AC/ EDA.

Figura 37. Imagens MET do compósito β -FeOOH / PC-AC/ EDA.

Figura 38. Curva termogravimétrica - β -FeOOH / PC-AC/ EDA. (N₂, 10°C/min)

Figura 39. Curvas termogravimétricas de β -FeOOH e de β -FeOOH/PC-AC/ EDA. (N_2 , $10^\circ C/min$)

Figura 40. Voltamograma do β -FeOOH / PC-AC/EDA

Figura 41. Foto do compósito β -FeOOH / PC-RIC

Figura 42. Espectro de absorção na região do infravermelho da β -FeOOH / PC-RIC e akaganeíta.

Figura 43. Difratoformas da β -FeOOH / PC- RIC e da akaganeíta.

Figura 44. Imagem da MEV para β -FeOOH / PC- RIC.

Figura 46. Imagem da MET para β -FeOOH / PC- RIC.

Figura 47. Curva termogravimétrica - β -FeOOH / PC-RIC. (N_2 , $10^\circ C/min$)

Figura 48. Curvas termogravimétricas de β -FeOOH e de β -FeOOH/PC-RIC. (N_2 , $10^\circ C/min$)

Figura 49. Curvas termogravimétricas de β -FeOOH/PC-AC/EDA e de β -FeOOH/PC-RIC. (N_2 , $10^\circ C/min$)

Figura 50. Voltamograma do β -FeOOH / PC-RIC.

Figura 51. Foto da ferridrita

Figura 52. Espectro de absorção na região do infravermelho da ferridrita sintetizada.

Figura 53. Difratoforma da ferridrita sintetizada.

Figura 54. Curva termogravimétrica da ferridrita sintetizada.

Figura 56. Foto do compósito ferridrita/PC-AC/EDA

Figura 57. Espectro de absorção na região do infravermelho da ferridrita / PC-AC/EDA.

Figura 58. Difratoformas da ferridrita e do compósito ferridrita / PC-AC/EDA.

Figura 59. Curva termogravimétrica do compósito ferridrita / PC-AC/EDA

Figura 60. Curvas termogravimétricas da ferridrita e do compósito ferridrita/PC-AC/EDA.

Figura 62. Foto do compósito Ferridrita/ PC-RIC.

Figura 63. Espectro de absorção na região do infravermelho da ferridrita / PC-RIC.

Figura 64. Difratoformas da ferridrita e do compósito ferridrita / PC-RIC.

Figura 65. Curva termogravimétrica do compósito ferridrita / PC-RIC.

Figura 66. Curvas termogravimétricas da ferridrita e do compósito ferridrita/PC-RIC.

CAPITULO 5- PARTE 3

Figura 1. Esquema do ensaio de fotofenton com os compósitos.

Figura 2. Curva de calibração do azul de metileno a esquerda e do índigo de carmim a direita.

Figura 3. Estrutura química dos corantes azul de metileno a esquerda e índigo de carmim a direita.

Figura 4. Descoloração dos corantes índigo de carmim a esquerda e azul de metileno a direita por fotofenton, fenton e fotocatalise.

Figura 5. Descoloração do corante azul de metileno por fotofenton – hematita e seus compósitos.

Figura 6. Descoloração do corante índigo de carmim por fotofenton – hematita e seus compósitos.

Figura 7. Descoloração do corante azul de metileno por fenton – hematita e seus compósitos na ausência de luz

Figura 8. Descoloração do corante índigo de carmim por fenton – hematita e seus compósitos.

Figura 9. Descoloração do corante azul de metileno por fotocatalise – hematita e seus compósitos.

Figura 10. Descoloração do corante índigo de carmim por fotocatalise – hematita e seus compósitos.

Figura 11. Descoloração do corante índigo de carmim por adsorção – akaganeita e seus compósitos.

Figura 12. Descoloração do corante azul de metileno por fotofenton – akaganeita e seus compósitos.

Figura 13. Descoloração do corante azul de metileno por fotofenton – akaganeita e seus compósitos.

Figura 14. Descoloração do corante azul de metileno por fotocatalise – akaganeita e seus compósitos.

Figura 15. Descoloração do corante azul de metileno por fotofenton – ferridrita e seus compósitos.

Figura 16. Descoloração do corante índigo de carmim por fotofenton – ferridrita e seus compósitos.

Figura 17. Descoloração dos corantes azul de metileno a esquerda e índigo de carmim a direita por fenton – ferridrita e seus compósitos.

Figura 18. Descoloração dos corantes azul de metileno a esquerda e índigo de carmim a direita por fotocatalise – ferridrita e seus compósitos.

TABELAS

CAPITULO 2

Tabela 1. Estudo comparativo das atividades fotocatalíticas do compósito vs o óxido metálico inicial.

CAPITULO 5- PARTE 1

Tabela 1. Concentração dos grupos funcionais nos diferentes pKa's – PC-AC/EDA

Tabela 2. Concentração dos grupos funcionais nos diferentes pKa's – PC-RIC

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
	PONTOS DE CARBONO.....	2
	PREPARAÇÃO E FORMAÇÃO DOS PONTOS DE CARBONO	3
	OS ÓXIDOS DE FERRO	5
	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	9
	OS CORANTES	10
3	OBJETIVOS	12
4	PARTE EXPERIMENTAL (METODOLOGIA)	13
	PONTOS DE CARBONO.....	13
	PREPARAÇÃO E FORMAÇÃO DOS PONTOS DE CARBONO	13
	PREPARAÇÃO DAS ESTRUTURAS DE OXI(HIDRÓXIDO) DE FERRO - HEMATITA, AKAGANEITA E FERRIDRITA	14
	PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS ÓXIDOS DE FERRO/PONTOS DE CARBONO.....	15
	TESTES FOTOCATALÍTICOS DOS COMPÓSITOS.....	16
	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	16
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
	PARTE 1. PONTOS DE CARBONOS	20
	PREPARAÇÃO DOS PC'S - PROCESSO HIDROTERMAL.....	21
	PONTOS DE CARBONO ÁCIDO CÍTRICO- ETILENODIAMINA.....	22
	ESPECTRO DE ABSORÇÃO DA REGIÃO DO UV/VIS – PC-AC/EDA.....	22

ESPECTROS DE EMISSÃO – PC-AC/EDA.....	22
ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO - PC-AC/EDA.....	25
POTENCIAL ZETA – PC-AC/EDA.....	27
DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X – PC-AC/EDA.....	28
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO – PC-AC/EDA.....	29
PONTOS DE CARBONO – ÓLEO DE RÍCINO.....	30
ESPECTRO DE ABSORÇÃO DA REGIÃO DO UV/VIS – PC-RIC.....	30
ESPECTRO DE EMISSÃO – PC-RIC.....	30
ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO – PC-RIC.....	32
TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICA – PC-RIC.....	33
POTENCIAL ZETA-PC-RIC.....	34
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO – PC-RIC.....	34
ESTUDO COMPARATIVO DOS PC-AC/EDA E PC-RIC PROPRIEDADES ÓTICAS.....	35
PARTE 2. ÓXIDOS DE FERROS E SEUS COMPÓSITOS.....	37
HEMATITA E SEUS COMPÓSITOS.....	37
HEMATITA (α -Fe ₂ O ₃).....	37
HEMATITA / PONTOS DE CARBONO ÁCIDO CÍTRICO -ETILENODIAMINA (α - Fe ₂ O ₃ / PC-AC/EDA).....	41

HEMATITA / PONTOS DE CARBONO ÓLEO DE RÍCINO (α -Fe ₂ O ₃ / PC-RIC).....	47
AKAGANEITA E SEUS COMPÓSITOS.....	52
AKAGANEITA - β -FeOOH.....	53
AKAGANEITA / PC-AC/EDA (β -FeOOH / PC-AC/ EDA).....	57
AKAGANEITA / PC-RIC (β -FeOOH / PC-RIC).....	62
FERRIDRITA E SEUS COMPÓSITOS.....	67
FERRIDRITA.....	67
FERRIDRITA / PC-AC/EDA.....	70
FERRIDRITA / PC-RIC.....	73
PARTE 3. ENSAIOS FOTOFENTON.....	77
REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE NA AUSÊNCIA DE FOTOCATALISADOR.....	78
DESCOLORAÇÃO DE SOLUÇÕES DE AZUL DE METILENO POR HEMATITA E SEUS COMPÓSITOS – FOTOFENTON.....	79
DESCOLORAÇÃO DE SOLUÇÕES DE AZUL DE METILENO POR AKAGANEITA E SEUS COMPÓSITOS – FOTOFENTON	83
DESCOLORAÇÃO DE SOLUÇÕES DE AZUL DE METILENO POR FERRIDRITA E SEUS COMPÓSITOS – FOTOFENTON.....	86
6 CONCLUSÕES.....	90

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

A irradiação solar é uma fonte renovável de energia. Sua composição espectral apresenta 43% de luz na região do visível, 49% no infravermelho e 7% no ultravioleta [1]. As reações de fotocatalise propõem processos de oxidação e redução que são conduzidos pela presença de luz. Junto com um fotocatalisador, a luz solar seria capaz de conduzir tais reações.

Os fotocatalisadores são materiais semicondutores estáveis que quando excitados são ótimos doadores e receptores de elétrons e que têm uma recombinação elétron- buraco lenta o suficiente para possibilitar reações de oxidação e/ou redução. Os óxidos de ferro geram grande interesse devido a sua abundância na natureza, seu baixo custo e ao seu band gap em torno de 2,0 eV, que possibilitaria o uso de radiação na região do visível no processo fotoFenton.

Os óxidos de ferro (III) sofrem uma redução dos íons Fe^{3+} até Fe^{2+} para catalisar as reações no processo fotoFenton. Essa reação é facilitada na presença de ligantes doadores de elétrons como grupos carboxílicos. Araujo et al. relatam que a adição de um material doador de elétrons, os pontos de carbono, promove a heterojunção com o óxido de ferro. Neste trabalho, os pontos de carbono de ácido cítrico e os pontos de carbono de óleo de rícino foram adicionados aos óxidos de ferro, hematita, akaganeita e ferridrita. Quimicamente, a escolha dos pontos de carbono é devido às suas propriedades como ótimos doadores e receptores de elétrons, hidrofiliçidade e alta densidade de grupos funcionais oxigenados para garantir interação com os átomos de ferro. Além disso, eles são de preparo fácil, baixo custo e baixa toxicidade.

Os corantes são amplamente usados em diversos sectores industriais como o têxtil, farmacêutico, alimentar etc. O seu descarte incorreto dos corpos de águas dificultam a penetração de luz solar nas águas, geram poluição visual e mudança na biota. Para remediar a esse problema são propostos métodos diversos como a adsorção, degradação por processos oxidativos avançados como o processo fotoFenton.

Este trabalho propõe a formação de compósitos óxido de ferro/pontos de carbono para aplicação na degradação dos corantes azul de metileno por processo fotoFenton.

CAPÍTULO 2: Revisão Bibliográfica

2.1 PONTOS DE CARBONO (PC)

Os Pontos de Carbono (PC), ou pontos quânticos de carbono (em inglês carbon quantum dots), são a mais recente estrutura nanométrica de carbono. Eles foram inesperadamente descobertos em 2004, por meio de um experimento que propunha purificar nanotubos de carbono de parede única por eletroforese [2]. Ao final da purificação, os pesquisadores detectaram uma fração fluorescente, considerada então como impureza. A fluorescência dessa fração era devido a presença dos pontos quânticos de carbono. O termo pontos quânticos de carbono só foi atribuído em 2006, por semelhança aos *Quantum Dots* (QD) [3]. Os pontos quânticos ou quantum dots são semicondutores nanométricos que apresentam fluorescência e, por apresentar metais pesados, são tóxicos, na maioria das vezes e caros.

A fluorescência dos pontos quânticos (os semicondutores) é causada pelo confinamento quântico devido ao seu tamanho reduzido. Existe uma dependência do comprimento de onda de luz emitida com o tamanho de partícula [4]. Por esse motivo, utiliza-se o termo “quântico” na denominação desses materiais. A fluorescência dos PC, no entanto, não é tão claramente explicada. Por esse motivo, a denominação pontos de carbono (PC) ao invés de pontos quânticos de carbono será utilizada neste trabalho.

Duas principais opiniões sugerem que a fluorescência dos PC pode ser devido aos defeitos estruturais e às transições de band gap causadas pela presença de ligações π conjugadas [4]. No entanto, reconhece-se que para apresentar fotoluminescência, os PC precisam apresentar múltiplos centros de fotoluminescência conjugados como carbonos sp^2 e grupos funcionais superficiais $-C=O$, $-COOH$, $-OH$, figura 2. A fluorescência dos PC sofre uma típica dependência do comprimento de onda de emissão com o comprimento de onda de excitação (figura 1) [4].

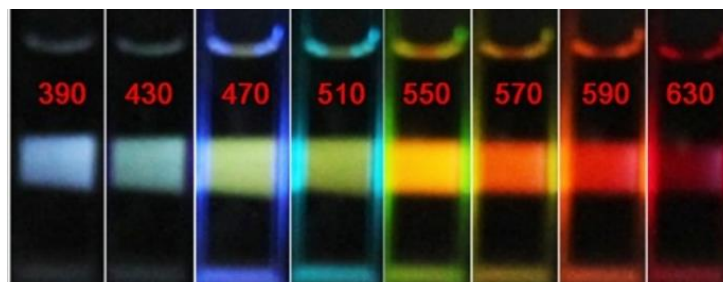


Figura 1. Solução de pontos de carbono excitada com radiações de 390 a 630 nm. [4*]

Para a maioria dos pontos de carbono, ao diminuir o comprimento de onda da luz de excitação, observa-se radiação de emissão com comprimento de onda cada vez menor. Recentemente, estabeleceu-se que a variação do comprimento de onda de emissão ao variar o comprimento de onda de excitação depende do tamanho de partícula. Isto é, os PC de partículas maiores apresentam uma menor variação de fluorescência do que PC de partículas menores [5].

Além de fluorescentes, os PC têm 1-10 nm de diâmetro e são quase esféricos. Os PC apresentam uma elevada densidade de grupos oxigenados como grupos carboxílicos e hidroxilas. Esses grupos tornam os PC solúveis em água com auxílio das ligações de hidrogênio. No entanto, há propostas de sínteses que permitem a formação de PC hidrofóbicos [6]. A estrutura química dos PC promove uma excelente transferência de carga e assim são excelentes doadores e receptores de elétrons [4]. Os PC são biocompatíveis na maioria dos casos e de baixa toxicidade. Por não conter metais pesados, como alguns QD, e por originar-se de sínteses simples e algumas vezes sustentáveis, os PC são considerados inofensivos ao meio ambiente.

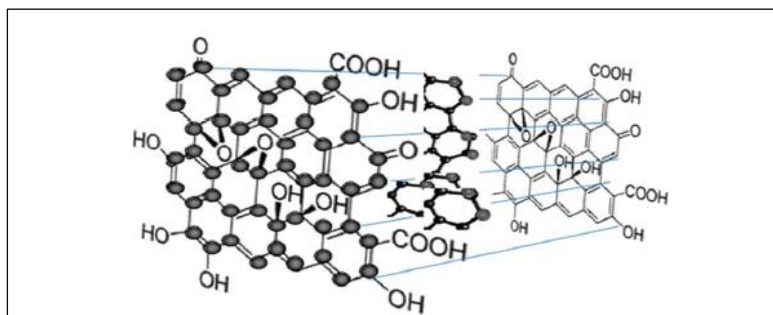


Figura 2. Estrutura química genérica dos PC.

É possível preparar os PC's com praticamente qualquer material carbonáceo que apresente grupos hidroxila e/o carbonila. Muitas vezes, os modos de preparo são classificados nas abordagens bottom-up ou top-down. [7]

2.1.1 PREPARAÇÃO E FORMAÇÃO DOS PONTOS DE CARBONO

A abordagem bottom-up promove formação de PC a partir de moléculas simples como glucose, ácido cítrico e sucrose. Essas moléculas associam-se até formar os PC. A síntese por micro-ondas e decomposição termal são exemplos de modo de preparo bottom-up [7].

A preparação top-down inicia-se com compostos relativamente complexos como nanotubos de carbono, grafite, óleos. Essas substâncias dissociam-se durante o processo e formam moléculas menores que irão associar-se posteriormente até a formação dos PC. A

oxidação eletroquímica e oxidação química são associados a abordagem top-down [7].

Há, no entanto modos de preparo que se encaixam nas duas abordagens. Assim, a natureza do material de partida governa o mecanismo de formação dos PC. Um exemplo desse modo de preparo é o tratamento hidrotérmico. Ao utilizar ácido cítrico como material de partida, a abordagem é bottom-up enquanto a utilização de carvão ativado segue a abordagem Top-down para formação dos PC.

O tratamento hidrotermal é uma carbonização hidrotérmica e a abordagem bottom-up e top-down são distinguidas pela primeira etapa do mecanismo de reação. Ao partir de um precursor cuja estrutura química é complexa, ocorre a hidrólise na primeira etapa e formam-se moléculas menores que irão sofrer polimerização até formar os PC. Isto é a abordagem Top-down. Por outro lado, quando se utiliza precursores com estruturas químicas pequenas, há condensação dessas estruturas e, em seguida, polimerização até formar os PC. Nesse caso, a abordagem é bottom-up [8].

A composição química do material de partida influencia as propriedades dos PC formados. Durante a primeira etapa da carbonização hidrotérmica, a maioria dos grupos funcionais dos precursores são mantidos. Assim, um material de partida com muitos grupos oxigenados e nitrogenados irá formar PC muito funcionalizados. Os grupos funcionais agem como cromóforos e são fundamentais para a fluorescência do produto final, os pontos de carbono. A fluorescência dos PC é medida pelo rendimento quântico cujo significado físico é a intensidade da luz emitida comparada com a luz absorvida na excitação.

A polimerização dos fragmentos do precursor e sua aromatização, após a primeira etapa, permitem ligações duplas C=C conjugadas que possibilitam uma boa deslocalização de elétrons [9].

Nesse trabalho, os pontos de carbono foram obtidos por processo hidrotermal a partir de óleo de rícino (top-down) e a partir de ácido cítrico (bottom-up) formando PC-RIC e PC-AC/EDA, respectivamente. Os PC-AC/EDA foram funcionalizados e passivados por etileno diamina.

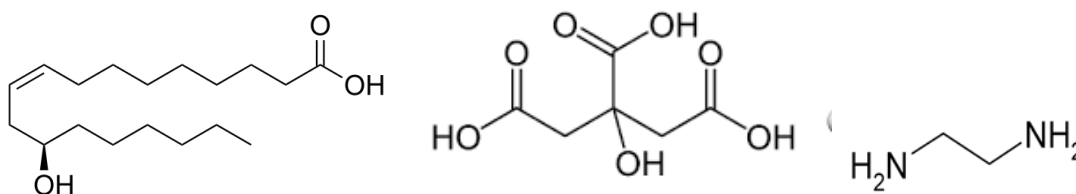


Figura 3. Estrutura do ácido ricinoléico (óleo de rícino), ácido cítrico e etilenodiamina. Esquerda para a direita.

A fluorescência e a baixa toxicidade dos PC permitem sua utilização para bioimagem, biosensores, etc. A presença dos grupos oxigenados na superfície dos PC promovem a detecção de analitos iônicos. Muitos estudos relataram uma afinidade entre os PC e os íons Fe^{3+} [10]. Por serem ótimos doadores e receptores de elétrons, os PC agem como reservatórios de elétrons e assim são utilizados amplamente na fotocatalise quando incorporados na estrutura de um fotocatalisador. Yu et. al, relatam a síntese do compósito de óxido de titânio/ pontos de carbono para reação de evolução do hidrogênio por fotocatalise [11]. Os autores afirmaram que a introdução dos PC à estrutura do semicondutor TiO_2 gerou um fotocatalisador sensível à luz visível e mais eficiente.

O presente trabalho objetiva a incorporação dos PC em matrizes de óxido de ferro (III) e a utilização desses novos materiais como fotocatalisadores. A afinidade existente entre os PC e Fe^{3+} e as propriedades elétricas dos PC justificaram essas escolhas.

2.2 OS ÓXIDOS DE FERRO

Os óxidos de ferro são naturalmente encontrados na natureza. Cerca de 5% da massa da crosta terrestre é composta por ferro [12]. A maioria deles apresenta polimorfismo. Isto significa que para uma mesma fórmula química, os átomos apresentam arranjos cristalinos diferentes. É o caso da estrutura romboédrica da hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e da estrutura cúbica da maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Diferentes arranjos cristalinos promovem diferentes propriedades físico-químicas. Por exemplo, enquanto a hematita é antiferromagnética, a maghemita é ferrimagnética.

Os óxidos de ferro são semicondutores e a maioria apresentam um band gap ótico próximo de 2 eV [12]. Para semicondutores, o band gap ótico é muito próximo do band gap elétrico [13]. Como todo semicondutor, após excitação dos elétrons na banda de valência (HOMO), ocorre a transição desses até a banda de condução (LUMO). Forma-se então um par elétron-buraco no material excitado. É nessa forma que os semicondutores são utilizados como fotocatalisadores. No entanto, Esses óxidos sofrem uma rápida recombinação do par elétron-buraco e são pouco eficientes na fotocatalise.

Os óxidos de ferro abordados neste trabalho são a hematita, a akaganeíta e a ferridrita, sendo formados por oxihidróxidos de Fe^{3+} .

A hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é o mineral de ferro mais antigo e é um dos mais estáveis termicamente e quimicamente. A hematita é composta de 70% m/m de ferro (III) e de 30% m/m de oxigênio.

Por ser oxidado, ele apresenta uma elevada resistência a corrosão. A hematita apresenta baixa toxicidade e é utilizada como sensor de gás, catalisador e pigmento. Quando puro, seu band gap ótico de 2-2,2 eV é um atrativo para utilização na fotocatalise. No entanto, seu emprego como fotocatalisador requer, muitas vezes, uma modificação na sua morfologia e estrutura química [14,15]. Assim, são formados nanopartículas de hematita, compósitos hematita/pontos de carbono, etc.

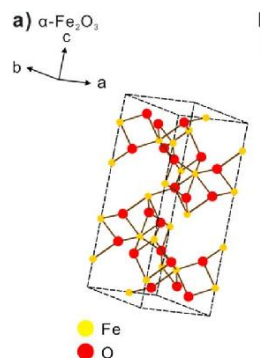


Figura 4. Estrutura cristalina da hematita. [15*]

A akaganeíta $\beta\text{-FeOOH}$ é formada em ambientes ácidos na presença de íons cloreto. De todos os polimorfos de FeOOH , a fase β é a que apresenta a menor densidade [16]. Diferente dos outros oxihidróxido de ferro (III), a akaganeíta apresenta túneis preenchidos por Cl^- . A presença desse ânion garante a estabilidade da estrutura do mineral. No entanto, esses íons são facilmente retirados por simples lavagem ou por troca de iônica [17]. Assim, foi relatada a substituição dos íons cloreto por íons hidroxila no interior dos túneis da akaganeíta [17]. Essa propriedade confere à akaganeíta uma atividade catalítica elevada, por exemplo, na degradação do laranja de metila por fotoFenton. Além disso, $\beta\text{-FeOOH}$ pode ser utilizada para aplicação ambiental por apresentar uma elevada adsorvidade e propriedade eletroquímicas únicas. A akaganeíta apresenta um band gap de aproximadamente 2,1 eV. Diferente da hematita, ela é instável termicamente e sofre oxidação a temperaturas elevadas até formar hematita [18].

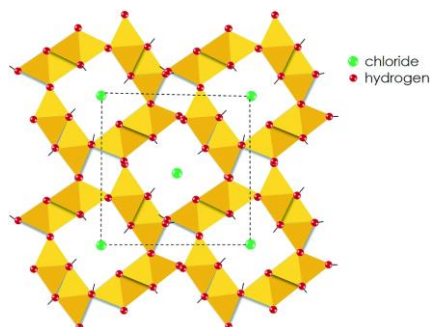


Figura 5. Estrutura cristalina da akaganeíta, destaque nos túneis de cloro. [18*]

A ferridrita é um oxihidróxido de ferro (III) cuja fórmula química ainda está em debate. Ela era considerada como uma hematita com defeitos [19]. A sua estrutura cristalina apresenta ferro em coordenação tetraédrica e octaédrica. Ela é formada nas águas marinhas e nas minas. A ferridrita é um mineral metaestável e por isso pode formar os minerais goetita α -FeO(OH) e hematita α -Fe₂O₃. A ferridrita é formada por partículas nanométricas cujos tamanhos diferenciam a ferridrita duas linhas e a ferridrita 6 linhas [20]. A ferridrita 6 linhas apresenta 6 picos no seu difratograma enquanto a ferridrita 2 linhas apresenta 2 picos largos [21]. O band gap da ferridrita é quântico, pois depende do tamanho de partícula. Para tamanhos de 2 a 8 nm, o band gap varia de 1,3 a 2,5 eV [20].

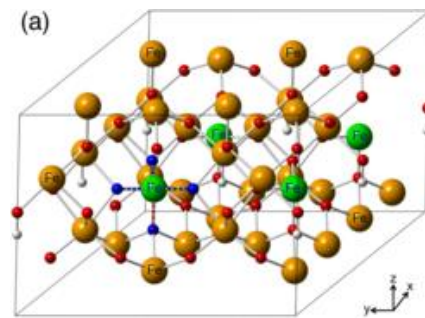


Figura 6. Estrutura cristalina da ferridrita. Em verde, átomos de ferro tetraédricos e em laranja, átomos de ferro octaédricos. Em vermelho, os átomos de oxigênio. [20*]

No diagrama de energia dos óxidos de ferro, as bandas de valência e de condução estão localizadas no ferro (figura 7) [22]. Assim, a introdução dos PC antes ou durante a formação das matrizes (hematita, akaganeíta ou ferridrita) é justificada pela interação preferencial dos PC com os íons Fe³⁺ formando heterojunção.

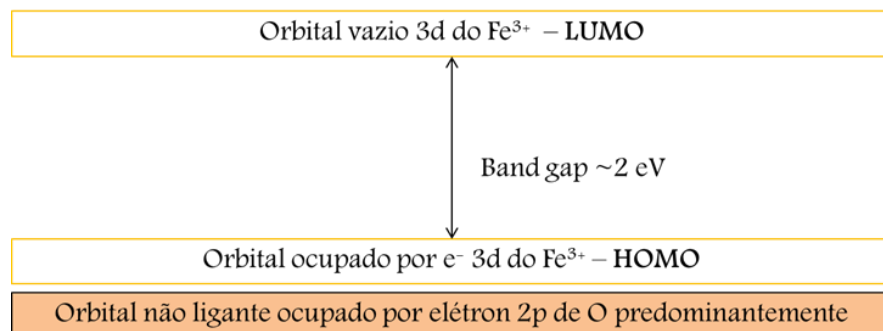


Figura 7. Estrutura das bandas do óxido de ferro. Adaptação de Zhang et. al, 1994.

A heterojunção é a junção de dois materiais de condutividade (ou band gap) igual ou diferente formando um novo material de band gap também diferente dos materiais de partida.

A heterojunção dificulta a recombinação elétron-buraco [24] e, portanto, melhora o rendimento da fotocatalise. Na prática, um elétron excitado no LUMO do ferro irá migrar para a LUMO dos PC de forma que não haja uma recombinação rápida do par elétron-buraco nas bandas do ferro [23]. A figura 8 apresenta de forma ilustrativa os diagramas de energia dos orbitais antes e após a heterojunção e transferência de elétron mantendo o par elétron-buraco.

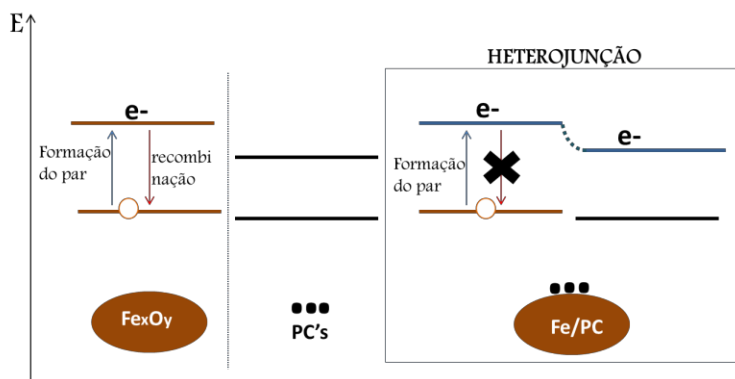


Figura 8. Bandas do óxido de ferro, dos PC e do composto Fe/PC antes e após a heterojunção.

Neste trabalho, a atividade fotocatalítica dos compostos óxido de ferro/PC serão testados na degradação dos corantes azul de metileno (catiônico).

A formação de compostos para aplicação em fotocatalise pode melhorar ou piorar os desempenhos dos materiais. A tabela a seguir apresenta estudos de atividades fotocatalíticas de compostos e dos seus materiais de partida.

Tabela 1. Estudo comparativo das atividades fotocatalíticas do composto vs o óxido metálico inicial.

Material/dopante	Band gap/eV	Reação e Rendimento	Irradiação	Efeito da dopagem
ZnO [25]	3,37	Degradação de rodamina B. Rendimento baixo	UV/Vis	
ZnO/pontos de carbono [25]	3,37	Degradação de rodamina B. 100% em 100min e reutilizável 5 vezes	Visível	fotosensibilizador e boa adsorção de compostos orgânicos pelos PC. Não houve heterojunção
Fe ₂ O ₃ [26]	2,0	Degradação do índigo de carmin. 20% em 50 min	UV	
Fe ₂ O ₃ /pontos de carbono [26]	1,7	Degradação do índigo de carmin. 100% em 50 min	UV	Heterojunção, inibidor da recombinação elétron-buraco
TiO ₂ micrométrico [27]	3,2	Degradação do azul de metileno. 60% em 120 min	UV	
TiO ₂ /Au [28]	2,5	Degradação do ácido vermelho 1. Com rendimento mais baixo que TiO₂ sem dopagem	UV/Vis	Heterojunção e reações paralelas inibindo um efeito benéfico da dopagem

2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POA) são conhecidos nas suas aplicações para remediação ambiental [29]. Eles degradam poluentes pela ação de espécies muito oxidantes como os radicais $\text{OH}\cdot$ e $\text{HOO}\cdot$. A oxidação promovida por esses radicais tem efeito nos poluentes orgânicos e alguns inorgânicos. A vantagem de se utilizar processos oxidativos avançados é seu custo baixo e formação no final da reação de produtos não tóxicos como CO_2 , H_2O e O_2 [30].

Os processos fenton e fotofenton encaixam-se nos processos oxidativos avançados e utilizam o peróxido de oxigênio como fonte para os $\text{OH}\cdot$ e $\text{HOO}\cdot$ e Fe^{2+} como catalisador. Essa reação é apresentada a seguir. A diferença desses dois processos é a irradiação de luz UV na fotoFenton.



Quando os íons Fe^{2+} encontram-se em solução, isto é numa catálise homogênea, um pH elevado força a precipitação dos íons de ferro e assim diminui a eficiência da reação [31]. Por esse motivo, a catálise heterogênea é muitas vezes preferida. Nos catalisadores poucos solúveis, os íons de ferro estão presos à estrutura do sólido, geralmente óxidos de ferro, e assim não precipitam. Com isso, a catálise heterogênea permite o uso de uma larga faixa de pH.

Os fotocatalisadores devem ser materiais semicondutores estáveis que quando excitados são ótimos doadores e receptores de elétrons e que têm uma recombinação elétron-buraco lenta o suficiente para possibilitar reações de oxidação e/ou redução (figura 6). Óxidos metálicos tiveram um amplo uso na fotocatalise heterogênea, dentre eles TiO_2 , ZnO_2 , SnO_2 , CeO_2 [32]. Apesar de serem bons materiais no quesito, a maioria deles permite apenas o uso de luz na região do UV, que representa apenas 7% da radiação solar devido aos valores de energia dos seus band gap.

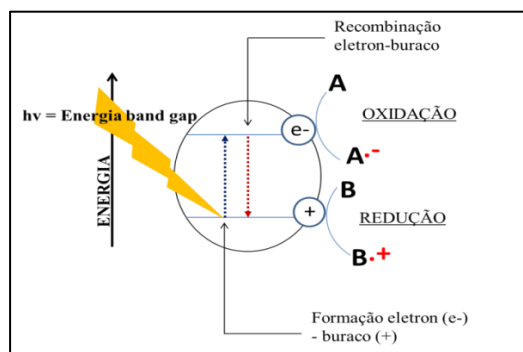


Figura 9. Formação do par elétron-buraco e fotocatalise.

O presente trabalho propõe a síntese de compósitos que tenham ótima fotoatividade. Essa atividade é testada na descoloração das soluções dos corantes azul de metileno.

2.4 OS CORANTES

Os corantes são substâncias capazes de colorir de forma irreversível quando adsorvidos nas superfícies de materiais. Eles apresentam absorção na região do visível do espectro. Isto é entre 400 nm e 700 nm. Eles são amplamente utilizados na indústria têxtil, alimentar e farmacêutica e o seu descarte nos corpos de água representa um problema ambiental [33].

A utilização dos corantes para testes fotocatalíticos é conveniente devido às mudanças visuais que ocorrem nos sistemas. O monitoramento das reações é realizado por espectroscopia UV/Vis.

O azul de metileno (figura 10) é um corante catiônico de fórmula química $C_{16}H_{18}ClN_3S$ e faz parte dos corantes do tipo tiazina por apresentar um anel de 4 carbonos, um átomo de enxofre e de nitrogênio. Ele apresenta coloração azul quando dissolvido em água.

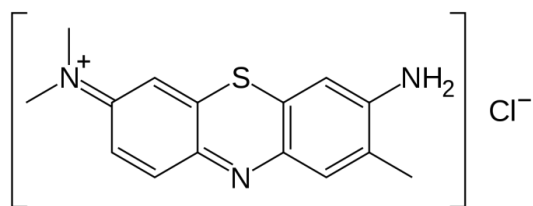


Figura 10. Estrutura química do azul de metileno.

O azul de metileno é utilizado na indústria têxtil, tem aplicações na área da saúde e é utilizado como indicador [34]. O azul de metileno é também utilizado para quantificar oxigênio dissolvido em água. Na presença de um excesso de O_2 (oxidante), o corante apresenta coloração azul [35].

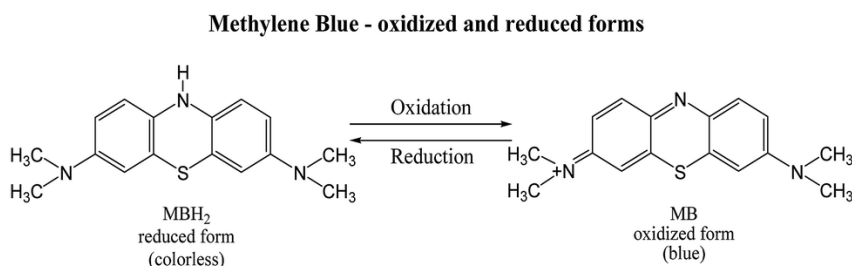


Figura 11. Estruturas do azul de metileno reduzido e oxidado. Lu, Qian et al., 2015.

A absorção do azul de metileno é máxima no comprimento de onda 664 nm. Assim, a quantificação por espectrometria UV leva em consideração absorbância nesse comprimento de onda.

CAPÍTULO 3: OBJETIVOS

OBJETIVOS GERAIS

- Preparar compósitos de óxido de ferro / pontos de carbono com propriedades óticas que promovem uma melhor atividade catalítica do que os óxidos de ferro originais.
- Estudar a utilização desses compósitos no tratamento de água por fotofenton.

ESPECÍFICOS

- Preparar pontos de carbono a partir de ácido cítrico e etilenodiamina (PC-AC/EDA) e a partir de óleo de rícino (PC-RIC) por processo hidrotérmico e caracterizá-los.
- Sintetizar três diferentes estruturas de óxido de ferro: Hematita, Akaganeíta e Ferridrita e caracterizá-los.
- Preparar compósitos de óxido de Ferro /Pontos de Carbono e caracterizá-los.
- Estudar a descoloração por adsorção, fotoFenton, Fenton e fotocatalise de soluções de corantes azul de metileno utilizando os compósitos formados.

CAPÍTULO 4

PARTE EXPERIMENTAL

4.1 PONTOS DE CARBONO

4.1.1 PREPARAÇÃO DOS CARBON DOTS

Prepararam-se dois tipos de pontos de carbono por processo hidrotermal. O primeiro utilizando o ácido cítrico como material de partida (PC-AC/EDA) e o segundo utilizando o óleo de rícino (PC-RIC).

4.1.1.1 PONTOS DE CARBONO A PARTIR DE ÓLEO DE RÍCINO.

Em recipiente de teflon, 2 g de óleo de rícino foram misturados com 40 mL de água. Esse recipiente foi encaixado em uma autoclave formando um sistema fechado. A autoclave foi aquecida a 180°C em banho de óleo de silicone na chapa de aquecimento e permaneceu nessa temperatura por 24 horas. A autoclave foi, então, resfriada gradativamente a temperatura ambiente durante 6-8 horas.

A fração aquosa do líquido presente no recipiente de teflon foi centrifugada e filtrada para separá-la da parte oleosa que não degradou completamente. Parte da mesma fração aquosa foi então observada em luz UV para confirmar a fluorescência e, portanto o sucesso na obtenção de pontos de carbono.

A secagem da solução de pontos de carbono obtida foi feita em estufa por 3 dias a 60°C até remoção completa de água.

4.1.1.2 PONTOS DE CARBONO DE ÁCIDO CÍTRICO funcionalizados POR ETILENODIAMINA.

A preparação dos pontos de carbono de ácido cítrico funcionalizados com etilenodiamina seguiu a metodologia de Zhu et. al [1]. A funcionalização dos pontos de carbono permite diminuir a reatividade dos mesmos e inserir grupos funcionais nitrogenados.

Em um béquer, 5 mmol (~0,9 g) de ácido cítrico (Sigma Aldrich, EUA) foram misturados com 50 mL de água deionizada. A essa solução, acrescentou-se 5 mmol (~0,3 g) de etilenodiamina, o agente dopante. A mistura no béquer foi então transferida para um recipiente de teflon que por sua vez foi encaixado em autoclave. Hermeticamente fechada, a autoclave foi aquecida a 190°C em um banho de óleo de silicone por 5 horas. Após esse

tempo, o resfriamento da autoclave ocorreu à temperatura ambiente por 6-8 horas. O líquido de cor amarronzada formado no recipiente de teflon foi centrifugado e filtrado para remover possíveis partículas de grande tamanho. A solução homogênea foi então seca em estufa a 70°C até obter partículas sólidas.

4.2 PREPARAÇÃO DAS ESTRUTURAS DE OXI(HIDRÓXIDO) DE FERRO - HEMATITA, AKAGANEITA E FERRIDRITA.

Todas as estruturas oxihidróxido de ferro foram preparados seguindo a metodologia de Schwertmann [37].

4.2.1 HEMATITA

Uma massa 5,7 gramas do material de partida $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvida em 50 mL de água destilada. Em um béquer, essa solução foi aquecida até 90°C e nela adicionou-se 30 mL de uma solução 1 mol L⁻¹ de KOH e 5 mL de solução 1 mol L⁻¹ de NaHCO_3 . A solução de NaHCO_3 neutralizou o excesso de OH⁻ após formação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. As soluções de KOH e NaHCO_3 foram previamente aquecida a mesma temperatura de 90 °C. No béquer de preparação, formou-se uma suspensão que foi transferida para um balão de fundo redondo em refluxo com agitação magnética constante, a 90°C por 3 dias. Nesse tempo, ocorreu a nucleação e crescimento dos cristais. Da suspensão resultante dos três dias de reação, separou-se o precipitado do sobrenadante por centrifugação. O sólido obtido foi então seco por 72 horas em estufa a temperatura de 60°C.

4.2.2 AKAGANEITA

Uma massa 13,7 g do material de partida $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvida em 500 mL de água destilada. A solução obtida foi mantida em agitação magnética constante durante 8 dias a 40°C. A suspensão obtida foi centrifugada e o precipitado obtido foi seco em estufa a 30°C até obter partículas sólidas.

4.2.3 FERRIDRITA

Uma massa de 5 g do material de partida $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em 50 mL de água destilada. Após adição imediata de 30 mL de uma solução 1 mol L⁻¹ de KOH, formou-se uma suspensão. Com auxílio de um pH-metro, o pH da suspensão foi ajustado a ~8 com adição gota a gota da solução de KOH. A suspensão no novo pH foi mantida em agitação magnética durante 5 minutos e, em seguida, o precipitado foi separado do sobrenadante por

centrifugação. O sólido foi inserido numa membrana de diálise, e essa membrana foi colocada em um béquer de 500 mL de água durante 3 dias. Houve troca de água 2 vezes ao dia durante esse tempo. O material final foi então seco em estufa a 50°C durante 24 horas.

4.3 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS ÓXIDOS DE FERRO/PONTOS DE CARBONO.

As soluções de pontos de carbono utilizadas foram de concentração 6 g L⁻¹. Os volumes dessas soluções contêm massas de pontos de carbono igual a 10% da massa da matriz de ferro formada. Não houve diferença de preparação ao se produzir compostos de Ferro/pontos de carbono de ácido cítrico e compostos de Ferro/pontos de carbono de óleo de rícino.

4.3.1 PONTOS DE CARBONO SUPORTADOS EM HEMATITA

Em um béquer, uma massa de 4 g do material de partida da preparação da hematita Fe(NO₃)₃.9H₂O foi dissolvida em 35 mL da solução 6 g L⁻¹ dos pontos de carbono (ácido cítrico ou óleo de rícino). Esse béquer foi aquecido e mantido a 90 °C. Nele, adicionou-se 21 mL de solução 1 mol L⁻¹ de KOH a 90 °C e 3,5 mL de solução 1 mol L⁻¹ de NaHCO₃ a 90 °C. A suspensão formada foi transferida para um balão de fundo redondo que foi, então, mantido a 90 °C por 3 dias sob refluxo com agitação magnética constante. Após esse tempo de reação, a suspensão foi centrifugada e o precipitado obtido foi seco em estufa a 60 °C por 48 horas.

4.3.2 PONTOS DE CARBONO SUPORTADOS EM AKAGANEITA

Uma massa 13,7 g do material de partida, FeCl₃.6H₂O, foi dissolvida em 500 mL de água destilada. A solução obtida foi mantida sob agitação magnética constante durante 8 dias a 40°C. No entanto, no quinto dia de reação, adicionou-se 35 mL da solução 6 g L⁻¹ de pontos de carbono. A suspensão obtida após os 8 dias foi centrifugada e o precipitado foi seco em estufa a 30°C até se obter partículas sólidas.

4.3.3 PONTOS DE CARBONO SUPORTADOS EM FERRIDRITA

Uma massa de 3,5 g do material de partida, Fe(NO₃)₃.9H₂O, foi dissolvido em 35 mL de solução 6 g L⁻¹ de pontos de carbono. Após adição imediata de 21 mL de uma solução 1 mol L⁻¹ de KOH, formou-se uma suspensão. Com auxílio de um pH-metro, o pH da suspensão foi ajustado a ~8 com adição gota a gota da solução de KOH. A suspensão no novo pH foi mantida em agitação magnética durante 5 minutos e, em seguida, o precipitado foi separado

do sobrenadante por centrifugação. O sólido foi inserido numa membrana de diálise, e essa membrana foi colocada em um béquer de 500 mL de água durante 3 dias. Houve troca de água 2 vezes ao dia durante esse tempo. O material final foi então seco em estufa a 50°C.

4.4 TESTES FOTOCATALÍTICOS DOS COMPÓSITOS.

4.4.1 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

Os ensaios fotocatalíticos consistiram em estudar a descoloração de soluções do corante azul de metileno (catiônico).

4.4.1.1 CURVAS DE CALIBRAÇÃO: AZUL DE METILENO

Soluções de 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 70 ppm de cada um dos corantes foram preparadas e suas absorvâncias (em 610 nm para o índigo de carmim e 644 para azul de metileno) foram medidas no espectrômetro de absorção na região do ultravioleta e visível. Uma curva de calibração concentração (no eixo X) versus absorvância (no eixo Y) foi então construída e deduziram-se as equações:

$y = 0,041x + 0,0488$ Equação da curva de calibração para índigo carmim.

$y = 0,072x + 0,484$ Equação da curva de calibração para azul de metileno.

4.4.1.2 ENSAIO DE FOTOFENTON

As soluções dos corantes foram utilizadas a concentrações de 40 ppm no ensaios fotocatalíticos. Em béqueres, 10 mg de cada composto Ferro/Pontos de carbono foram adicionados à 10 mL de solução dos corantes. Esses béqueres foram inicialmente mantidos em agitação magnética em caixa escura para se estudar a capacidade de adsorção do corante na superfície dos materiais.

Após o tempo necessário de adsorção, adicionou-se 5 µL de H₂O₂ e incidiu-se luz UVC de 245 nm de comprimento de onda e 20 W de potência. Em diferentes intervalos de tempo durante a adsorção e o teste de fotofenton, alíquotas foram retiradas, centrifugadas e analisadas por espectrometria UV/vis (UV-2550 SHIMADZU). Dessas análises, os valores de absorvância foram registrados e foram associadas às respectivas concentrações do corante. O pH e a condutividade das soluções foram monitorados durante toda a duração do ensaio.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.5.1 RENDIMENTO QUÂNTICO DOS PONTOS DE CARBONO

Os espectros de absorvância dos pontos de carbono foram obtidos pelo espectrômetro ultravioleta UV-2550 Shimadzu.

O valor do rendimento quântico é determinado por tratamento de dados de uma reta absorvância versus área sob o espectro de emissão. Para a construção dessa reta, 4 pontos (amostras) de absorvância entre 0,01 e 0,1 foram preparados para os PC e o padrão sulfato de quinina (padrão de rendimento quântico 54%). Esses 4 pontos foram então analisados no fluorímetro Varian Cary 100, no comprimento de onda de excitação 340 nm. Dos espectros de emissão obtidos, determinaram-se as áreas abaixo do espectro de emissão na região de 345 até 550 nm.

As inclinações das retas de absorvância versus área do espectro de emissão para os PC's e o padrão sulfato de quinina foram comparadas e definiu-se o rendimento quântico segundo a equação:

$$\phi_{PC} = \phi_{SQ} \times \left(\frac{S_{PC}}{S_{SQ}} \right) \times \left(\frac{\varphi_{PC}}{\varphi_{SQ}} \right)^2$$

ϕ é o rendimento quântico, S é o valor da inclinação da reta absorvância versus área sob o espectro de emissão e φ é o índice de refração. Os índices PC e SQ são respectivamente pontos de carbono e sulfato de quinina.

A tendência da fluorescência dos pontos de carbono foi estudada no mesmo fluorímetro. Para isso, uma amostra de cada material foi sucessivamente excitada com luzes de comprimentos de onda de 340 a 500 nm com intervalos de 20 nm.

Os parâmetros utilizados para análise no fluorímetro do material PC-AC/EDA foram 2,5 mm para abertura da fenda de excitação e 5 mm para abertura da fenda de emissão. Por outro lado, os parâmetros de análise do PC-RIC foram 10 mm para abertura da fenda de excitação e 10 mm para abertura da fenda de emissão.

4.5.2 TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DOS PONTOS DE CARBONO

A quantificação dos grupos funcionais ácidos e bases foi obtida por titulação potenciométrica no TitroLine 7000 SCHOTT. Nessa análise, 4,5 mg de PC/RIC e 6,7 mg de PC/AC-EDA foram dispersos em soluções de HCl $3 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹ e foram tituladas por uma solução de NaOH 0,013 mol L⁻¹.

4.5.3 POTENCIAL ZETA DOS PONTOS DE CARBONO

As cargas superficiais (potencial zeta) dos pontos de carbono nos pH 2, 3, 4, 5, 6 foram estudadas no equipamento NANO SIZE ZS da Malvern.

4.5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DOS PONTOS DE CARBONO

Os tamanhos dos PC/RIC e PC/AC-EDA foram calculados das imagens obtidas do microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI do centro de microscopia da UFMG.

4.5.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As análises termogravimétricas de TG/DTG e DTA dos pontos de carbono e dos materiais de matriz de ferro foram realizadas no termogravímetro DTG60H Shimadzu. As temperaturas foram de 25 a 1000 °C na velocidade de 10 °C min⁻¹ com um fluxo de nitrogênio de 50 mL min⁻¹.

4.5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Os tamanhos e formatos de partículas dos compostos Fe/PC foram medidos das imagens fornecidas pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) Quanta FEG 3D FEI –FEG nas voltagens 15 kV e 20 kV e pelo microscópio de feixe duplo - FEI Quanta 3D FEG na voltagem 5 kV.

4.5.7 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os grupos funcionais dos pontos de carbono e dos compostos Fe/PC's foram analisados qualitativamente em pastilhas de KBr pelo espectrômetro de absorção na região do infravermelho Bruker. Os espectros obtidos na região de 4000 a 400 cm⁻¹.

4.5.8 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

As análises dos padrões de difração de raios-X foram realizadas no Difratorômetro SHIMADZU XRD6000 sob radiação Cu- $k\alpha$ ($\lambda = 0,154$ nm) e varredura dos ângulos 2θ de 10 a 70 °. na voltagem de 30 kV , corrente de 30 mA e velocidade de 4 °min⁻¹.

4.5.9 VOLTAMETRIA CÍCLICA

A voltametria cíclica foi realizada nos compostos Fe/PC's pelo potenciostato Palm- Sens a temperatura ambiente com arranjo convencional de 3 eletrodos. Desses, o contra- eletrodo foi um fio de Platina. O eletrodo de referência foi Ag/AgCl e o eletrodo de trabalho foi de carbono vítreo com MgClO₄ como eletrólito.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS

PARTE 1 PONTOS DE CARBONO

5.1 PONTOS DE CARBONO

A confirmação da obtenção dos pontos de carbono (PC) foi uma condição necessária antes de prosseguir com a síntese dos nanocompósitos Fe/PC. A caracterização detalhada dos PCs forneceu fortes indicações do sucesso da síntese dos PCs. No entanto, uma análise comparativa entre os PCs obtidos a partir ácido cítrico/etilenodiamina (PC-AC/EDA) e a partir do óleo de rícino (PC-RIC) será apresentada.

Uma das primeiras indicações da obtenção dos pontos de carbono é a observação do fenômeno da fluorescência quando excitados com luz ultravioleta. A figura 1 apresenta imagens da fluorescência sob a luz de comprimento de onda 390 nm. Os produtos da preparação serão chamados PC-RIC e PC-AC/EDA.

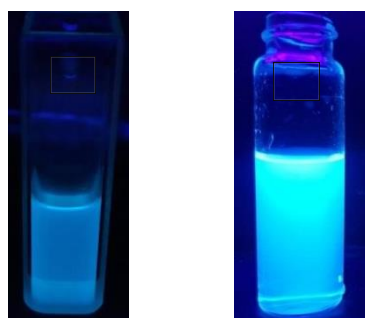


Figura 1. PC-RIC (a) e PC-AC/EDA (b) sob luz de comprimento de onda 390 nm.

As soluções obtidas da preparação dos PC-RIC e PC-AC/EDA sob a luz visível apresentaram coloração amarela e marrom intenso, respectivamente. Essa diferença de coloração é explicada pela diferença de concentrações das soluções de PC-RIC e PC-AC/EDA no final da reação e por um possível número maior de cromóforos nos PC-AC/EDA. De fato, após secagem das soluções de PC-RIC e PC-AC/EDA obtidas, calculou-se

concentrações de 6 g L^{-1} e 16 g L^{-1} respectivamente. A Figura 2 mostra as soluções dos PC-RIC e PC-AC/EDA na luz visível.

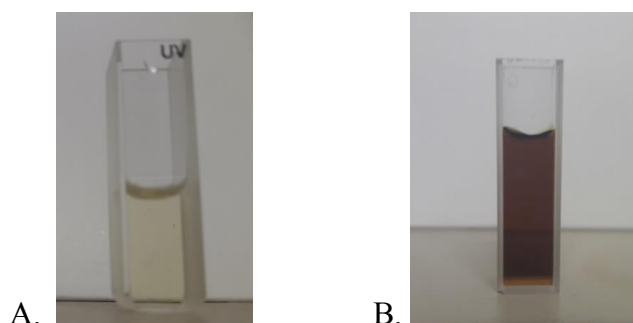


Figura 2. PC-RIC (a) e PC-AC/EDA (b) sob luz visível.

Quando se compara as massas dos PCs em relação às massas dos reagentes de partida, determinou-se rendimentos de reação de apenas 12% para os PC-RIC e 61,5% para os PC-AC/EDA. O caráter pouco solúvel ($0,1 \text{ g} / 100 \text{ mL}$) do óleo de rícino em água não favorece a sua decomposição hidrotérmica. Por outro lado, o ácido cítrico, muito solúvel em água ($145 \text{ g} / 100 \text{ ml}$) sofre a carbonização em meio aquoso de forma mais eficiente.

5.1.1 PREPARAÇÃO DOS PC'S - PROCESSO HIDROTÉRMICO

A produção de PCs por processo hidrotérmico é uma carbonização hidrotérmica na qual ocorre primeiramente a hidrólise ou condensação dos precursores, seguido de polimerização e aromatização [8].

Durante a primeira etapa da carbonização hidrotérmica, seja ela hidrólise ou condensação, mantém-se boa parte dos grupos funcionais (grupos oxigenados, nitrogenados, etc.) dos precursores. Muitos trabalhos utilizam um tratamento ácido oxidativo no material de partida para promover mais grupos funcionais e facilitar a primeira etapa [37,38]. A polimerização dos fragmentos do precursor e sua aromatização permitem ligações duplas $\text{C}=\text{C}$ conjugadas que possibilitam uma boa deslocalização de elétrons. A deslocalização de elétrons e os grupos funcionais oxigenados ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$) ricos em elétrons e seu caráter indutivo retirador conferem aos pontos de carbono propriedades como excelentes doadores e

receptores de elétrons [4]. Neste trabalho, a propriedade alvo dos pontos de carbono foi a sua capacidade de transferir cargas.

5.1.2 PONTOS DE CARBONO ÁCIDO CÍTRICO- ETILENODIAMINA

5.1.2.1 PROPRIEDADES ÓTICAS

ESPECTRO DE ABSORÇÃO DA REGIÃO DO UV/VIS – PC-AC/EDA

A Figura 3 abaixo apresenta o espectro de absorção dos PC-AC/EDA na região do ultravioleta e visível. Os PC-AC/EDA absorvem luz em duas regiões distintas, na região do UV entre 200 e 280 nm e na região do Visível com máximo em 345 nm. A absorção em 240 nm é relativa a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ de grupos aromáticos sp^2 . Na região do visível, a banda de absorção em 345 nm origina-se da transição $n \rightarrow \pi^*$ promovidas pelos grupos funcionais superficiais.

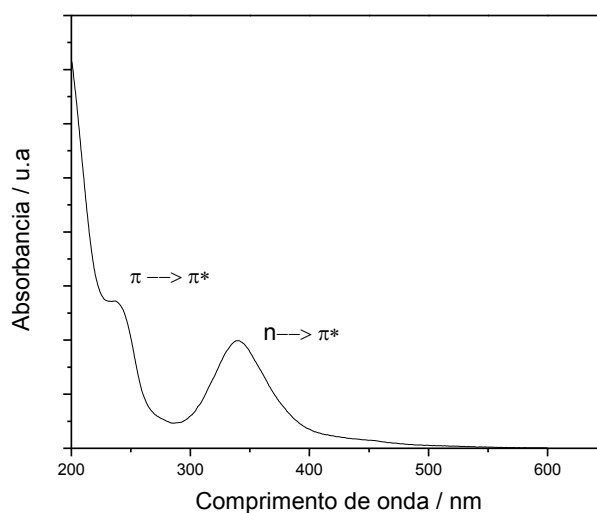


Figura 3. Espectro UV-VIS dos PC-AC/EDA.

ESPECTROS DE EMISSÃO – PC-AC/EDA

A figura 4 apresenta o espectro de emissão dos PC-AC/EDA com excitação na região do ultravioleta (340-445 nm) com intervalo de 15 nm. A variação do comprimento de onda de emissão a medida que se altera o comprimento de onda da luz de excitação é característica dos PC.

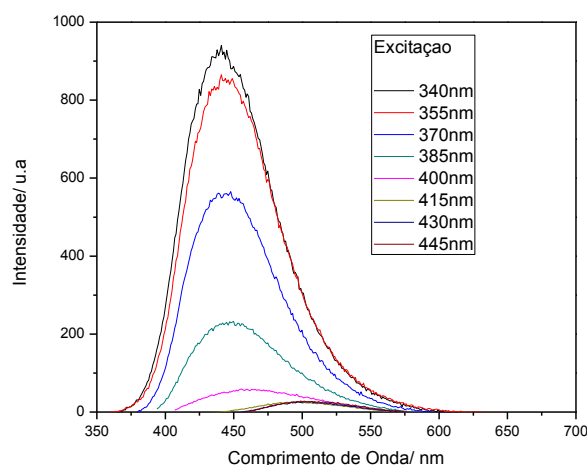


Figura 4. Dependência da fluorescência dos PC-AC/EDA com comprimento de onda de excitação.

Para ser fotoluminescentes, os PC precisam apresentar múltiplos cromóforos conjugados como carbonos sp^2 e grupos funcionais superficiais ($-C=O$, $-COOH$). O deslocamento batocrômico observado com crescentes comprimentos de onda de excitação é associado a diferentes tamanho de partículas de PC e aos defeitos estruturais neles presentes. Esses defeitos promovidos pelos diferentes grupos funcionais superficiais agem como armadilha que só emitem a comprimentos de onda específicos segundo uma energia de excitação específica. Sarswaat e Free (2015) identificam que a variação do comprimento de onda de emissão com a energia de excitação é inversamente proporcional aos tamanhos dos PC. Isto significa que PC de tamanhos menores apresentam uma grande variação de comprimento de onda de emissão ao mudar o comprimento de onda de excitação. Por outro lado, PC de maior tamanho apresentam uma dependência menos evidente do comprimento de onda de excitação com o de emissão. Os PC-AC/EDA variam os seus máximos de emissão de 440 a 500 nm para comprimento de onda de excitação de 340 a 445 nm.

A Figura 5 apresenta a variação da área abaixo da banda de emissão (comprimento de onda de excitação 340 nm) com a absorbância. Essa variação há de ser linear. Calcula-se o rendimento quântico comparando a inclinação da reta abaixo com a inclinação da reta para o padrão sulfato de quinina (que foi de 603552).

Essa comparação se dá pela equação a seguir:

$$\Phi_{PC} = \Phi_{SQ} \times \left(\frac{S_{PC}}{S_{SQ}} \right) \times \left(\frac{\varphi_{PC}}{\varphi_{SQ}} \right)^2$$

Φ é o rendimento quântico, S é o valor da inclinação da reta absorvância versus área sob o espectro de emissão e φ é o índice de refração. Os índices PC e SQ são respectivamente dos pontos de carbono e sulfato de quinina.

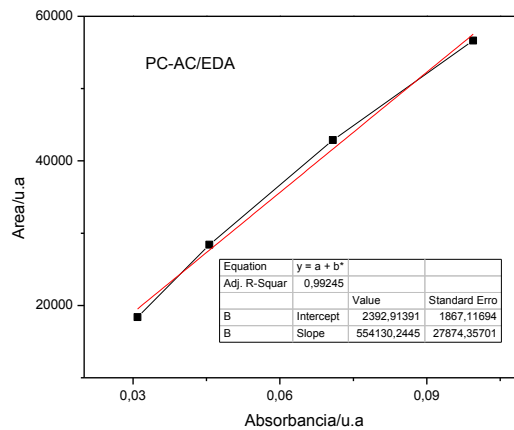


Figura 5. Variação integral da banda de emissão (excitação 340 nm) com a absorvância para PC-AC/EDA.

Por utilizar soluções muito diluídas do padrão sulfato de quinina e dos PC-AC/EDA, os índices de refração se aproximam do valor da água, 1,3, e o termo $(\varphi_{PC}/\varphi_{SQ})^2$ é igual a 1. As inclinações das retas área vs absorvância para o padrão sulfato de quinina e os PC-AC/EDA respectivamente foram iguais a 603552 e 554130. O rendimento quântico do sulfato de quinina é conhecido e igual a 54%. Com isso, determinou-se que o rendimento quântico dos PC-AC/EDA é igual a 49,6%.

O rendimento quântico é influenciado tanto pela estrutura química (grupos funcionais) como a morfologia e superfície (tamanho de partículas e defeitos na superfície) dos PC [40]. A adição de etilendiamina na preparação dos PC de ácido cítrico constitui uma passivação da superfície e ao mesmo tempo funcionalização dela com adição de grupos nitrogenados. Por serem moléculas orgânicas, a superfície dos PC é rica em ligações C-O com os quais podem interagir impurezas que diminuem a fluorescência e então o RQ. A adição do etilendiamina diminui a reatividade da superfície dos PC enquanto incorporam grupos funcionais, que se constituem em centros fotoluminescentes.

Em muitos trabalhos, os rendimentos quânticos dos pontos de carbono preparado a partir do ácido cítrico e funcionalizados com compostos nitrogenados variam entre 30 e 60%. Alguns rendimentos quânticos desses PC e suas fontes de nitrogênio são 42,2% com ureia [41], 36% com amônia [42] e 54% com tris(hydroxymethyl)aminomethane [43].

Zhu et al, no entanto, sintetizaram PC de ácido cítrico e etilenodiamina com rendimento quântico 80% [44]. Essa diferença de rendimento quântico comparado com os PC-AC/EDA (50%) apresentados nesse trabalho se deve ao modo de preparo. Zhu et al. condensam inicialmente o ácido cítrico e a etilenodiamina a uma temperatura baixa (não especificada) até formar polímeros. Durante a condensação, são mantidos praticamente todos os grupos funcionais dos reagentes de partida. Em seguida, a temperatura mais elevada (não especificada) os polímeros são carbonizados até obter PC. Os PC-AC/EDA, neste trabalho foram obtidos a uma temperatura de preparação de 190 °C por 5 horas. Sugere-se que à 190 °C, certo número de grupos funcionais são eliminados na polimerização e como o rendimento quântico é influenciado por grupos funcionais, esse parâmetro apresentou um valor menor do que aquele atingido no trabalho descrito por Zhu et al.

5.1.2.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO - PC-AC/EDA

O espectro de absorção na região do IV (figura 6) apresenta bandas em 1519 cm^{-1} relativa à deformação -NH e em 3230 cm^{-1} relativa ao estiramento do grupo amina. Em 1126 cm^{-1} aparece o máximo da banda relativo ao estiramento vibracional assimétrico C-NH-C . Isso comprova que houve condensação na primeira etapa da carbonização hidrotérmica do ácido cítrico e etilenodiamina na preparação dos PC-AC/EDA pela abordagem bottom-up. Em 675 cm^{-1} , aparece uma banda relativa ao estiramento C=C que evidencia que houve aromatização após uma possível polimerização na formação dos PC-AC/EDA. As bandas em 3230 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} são referentes a estiramentos de grupos hidroxila e carbonila respectivamente, típicos da superfície dos PC.

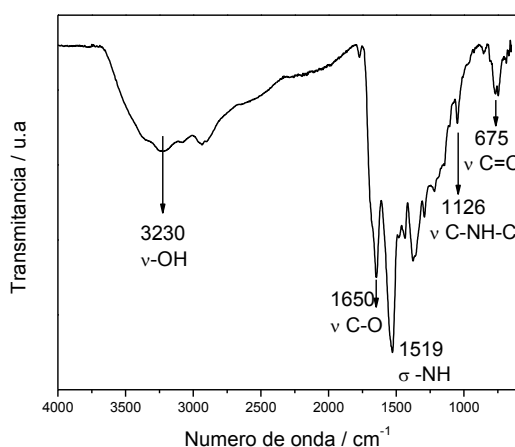


Figura 6. Espectro de absorção na região do infravermelho - PC-AC/EDA.

Neste trabalho, um dos objetivos foi preparar compósitos de óxido de ferro e PC. A presença dos grupos oxigenados nos PC garante uma grande afinidade com íons de ferro.

5.1.2.2 TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA – PC-AC/EDA

A curva de titulação (Figura 7) sugere que os grupos funcionais presentes no PC- AC/EDA são majoritariamente ácidos. Os pKa's nos quais esses grupos aparecem (Tabela 1), todos acima de 3, indica que são ácidos fracos.

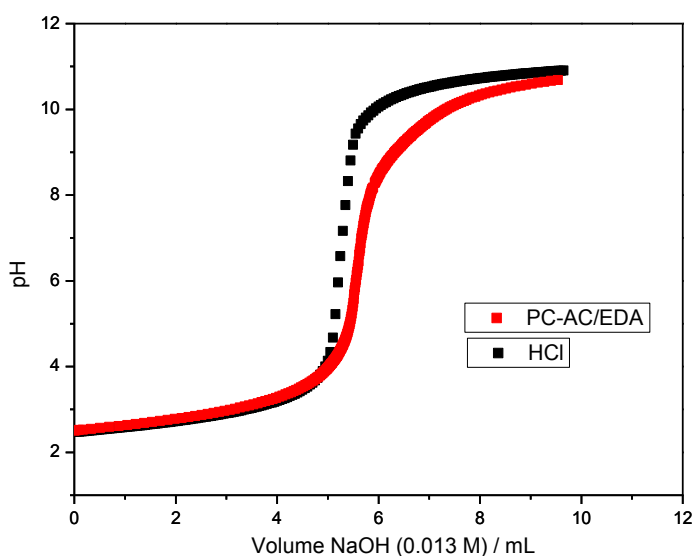


Figura 7. Curva de titulação do PC-AC/EDA.

Na tabela 1, os grupos funcionais com $pK_a > 8$ e com $pK_a < 6$ são os mais abundantes, isso é devido a presença de mais de um grupo funcional com esses pK_a .

Tabela 1. Concentração dos grupos funcionais nos diferentes pK_a 's – PC-AC/EDA

Amostra	Grupos funcionais			
	$3 < pK_a < 6$	$6 < pK_a < 8$	$pK_a > 8$	Total
PC-AC/EDA	$1,42 \text{ mmol g}^{-1}$	$0,71 \text{ mmol g}^{-1}$	$2,1 \text{ mmol g}^{-1}$	$4,23 \text{ mmol g}^{-1}$
	33%	17%	50%	
	-COOH /Fenilaminas/anéis piridínicos	Lactonas	PhOH/Aminas	

Muitos trabalhos reportam uma importante formação de derivados do ácido citrazínico

(Figura 8) após reação do ácido cítrico com composto nitrogenado por processo hidrotermal [45].

O ácido citrazínico comporta na sua estrutura, fenilaminas, grupos carboxílicos e hidroxílicos ligados ao anel. É coerente que esses grupos também sejam abundantes nos PC- AC/EDA. As aminas simples podem ser residuais à etilenodiamina assim como os grupos carboxílicos provem da própria estrutura do ácido cítrico. As lactonas, em menor quantidade, são formadas por reações intramoleculares dos grupos carboxílicos e hidroxílicos do ácido cítrico.

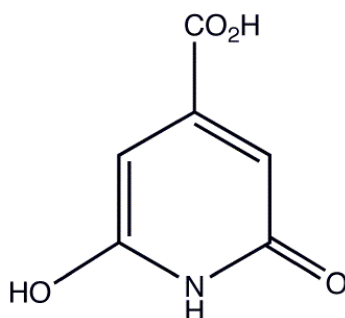


Figura 8. Estrutura do ácido citrazínico

Para a formação dos compósitos Fe/PC, a presença de grupos hidroxilas e, mais especificamente, hidroxilas fenólicas é particularmente interessante devido à interação especial entre -PhOH e os íons Fe^{3+} [46]. Alguns trabalhos utilizam essa interação para detecção seletiva de íons Fe^{3+} [10, 47].

5.1.2.4 POTENCIAL ZETA – PC-AC/EDA

De forma geral, a tendência é que em meio ácido, haja uma carga superficial positiva devido à protonação. E, à medida que o meio se torna mais básico, a carga superficial se torna mais negativa devido à desprotonação. A figura 9 apresenta o gráfico da variação do potencial zeta com o pH de 2 a 6.

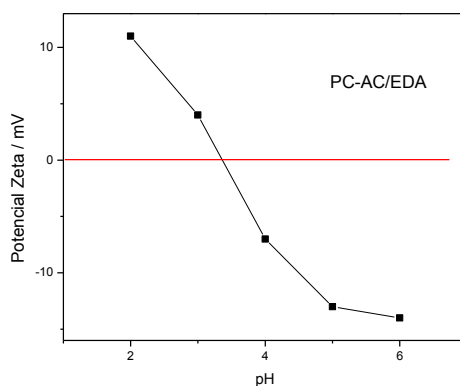


Figura 9. Variação do potencial zeta dos PC-AC/EDA com o pH.

Valores mais negativos ou mais positivos promovem repulsão entre as partículas devido a repulsão das cargas iguais. Isto inibe precipitação dos PC-AC/EDA e favorece a estabilidade da solução. O ponto isoeletrônico dos PC-AC/EDA se encontra no pH 3, 4. Nos pH 2 e 3, os grupos responsáveis pela carga superficial positiva são provavelmente as aminas protonadas. Em pH 4, 5 e 6, os grupos carboxílicos desprotonados são provavelmente responsáveis pela carga superficial negativa encontrada.

5.1.2.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X – PC-AC/EDA

Após secagem, os PC-AC/EDA permaneceram no estado físico sólido a temperatura ambiente, e sua caracterização por difração de raios-X foi possível. O difratograma (figura 10) apresenta um halo amorfo característico de carbono centrado em 22° . Various estudos relatam que os pontos de carbono apresentam um carácter cristalino. Os picos largos no difratograma são possivelmente devido ao tamanho nanométrico dos PC-AC/EDA.

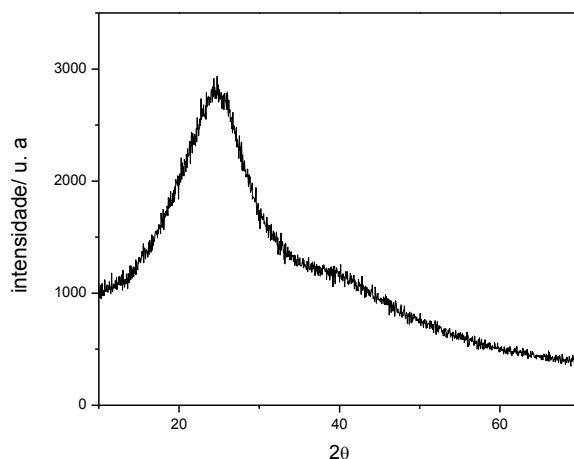


Figura 10. Difratograma dos PC-AC/EDA.

5.1.2.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO – PC-AC/EDA

Os pontos de carbono tem diâmetro entre 1 e 10 nm. Devido a esse tamanho reduzido, observá-los por microscopia é um desafio. Na figura 11 abaixo, os pontos mais escuros são as imagens dos PC-AC/EDA. Os seus diâmetros foram medidos e a média deles é 2,04 nm.

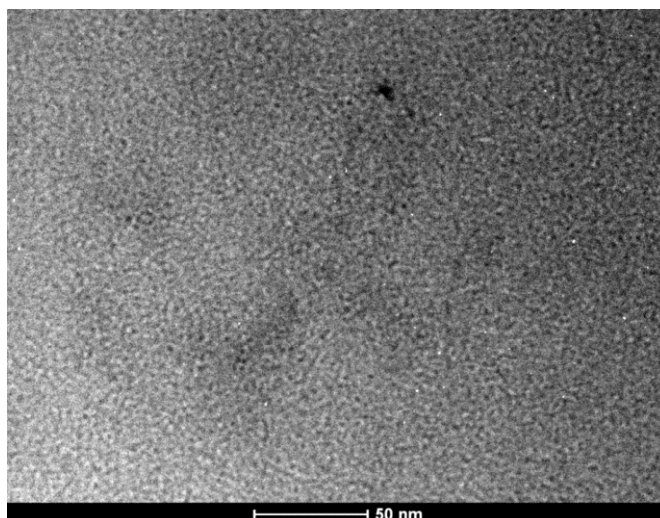


Figura 11. Imagem de MET dos PC-AC/EDA.

Na medição dos diâmetros, considerou-se apenas os pontinhos individuais e não os aglomerados. A distribuição dos diâmetros é apresentada no gráfico abaixo (Figura 12).

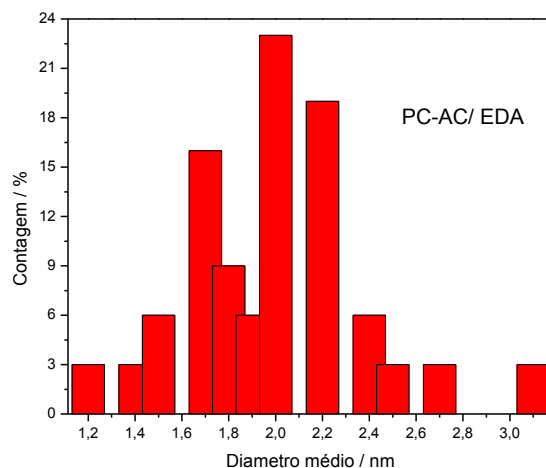


Figura 12. Distribuição de diâmetro dos PC-AC/EDA.

A faixa de diâmetro da maioria das partículas de PC-AC/EDA é de 1,7 a 2,2 nm.

5.1.3 PONTOS DE CARBONO – ÓLEO DE RÍCINO

5.1.3.1 PROPRIEDADES ÓTICAS

ESPECTRO DE ABSORÇÃO DA REGIÃO DO UV/VIS – PC-RIC

Os PC's- óleo de rícino (PC-RIC) apresentaram bandas de absorção com máximos em 225 nm e em 280 nm referente à transição eletrônica $n \rightarrow \pi^*$. Na concentração 6 g/L, a absorção em

280 nm se estende até a região do visível em 400 nm. Isso permite o estudo da fluorescência dos PC-RIC sob comprimento de onda de excitação 340 nm necessário para comparação com o sulfato de quinina. O espectro de absorção na região do UV-VIS é apresentado na figura 13.

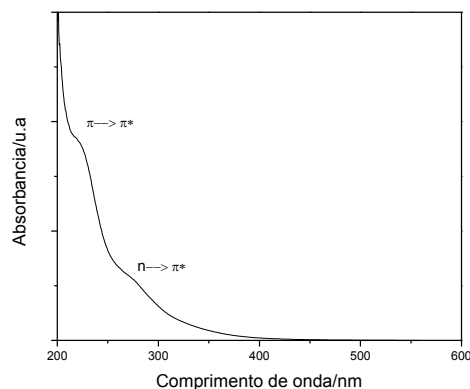


Figura 13. Espectro de absorção na região do UV-VIS dos PC-RIC.

ESPECTRO DE EMISSÃO – PC-RIC

Após varredura em comprimento de onda de excitação de 340 a 440 nm com intervalo de 20 nm, os PC-RIC apresentaram a fluorescência típica dos pontos de carbono. O comprimento de onda de emissão varia de acordo com o comprimento de onda de excitação. Na figura 14, o espectro de emissão mostra essa dependência e os máximos de absorção variam de 420 a 560 nm.

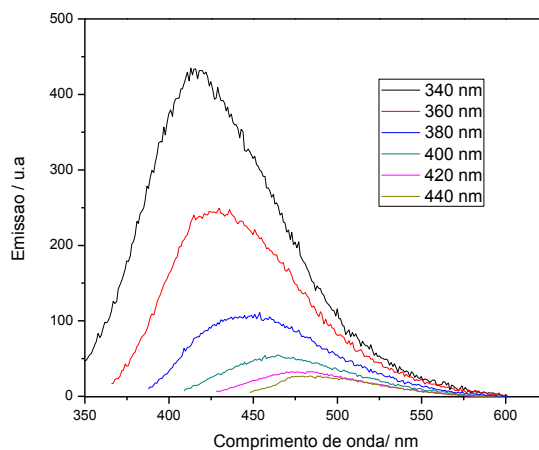


Figura 14. Espectro de emissão dos PC-RIC.

A variação do valor de da absorbância em função da área localizada sob a banda de emissão no comprimento de onda de excitação de 340 nm é indicada pela reta na Figura 15. E a comparação da inclinação desta reta com o padrão sulfato de quinina forneceu o valor do

rendimento quântico de 9,7%.

A razão dos índices de refração é igual a 1 por serem soluções muito diluídas. Com os parâmetros de medida da fluorescência do PC-RIC, a inclinação da curva do sulfato de quinina foi igual a 2970830 enquanto que a dos PC-RIC foi de 533762. Com o rendimento quântico conhecido do sulfato de quinina, determinou-se o valor do rendimento quântico dos PC-RIC (9,7%).

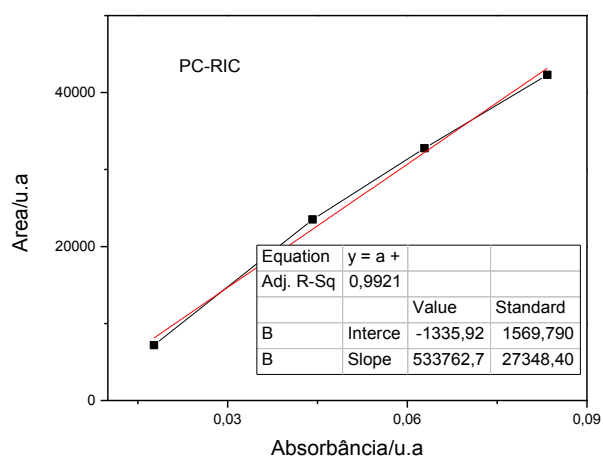


Figura 15. Variação integral da banda de emissão (excitação 340 nm) com a absorbância para PC-RIC.

5.1.3.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO – PC-RIC

O processo hidrotermal para obtenção dos PC modificou consideravelmente a estrutura dos triglicerídeos do óleo de rícino (Figura 17). Os espectros de absorção na região do IV do material de partida, óleo de rícino, e dos PC-RIC são apresentados na figura 16.

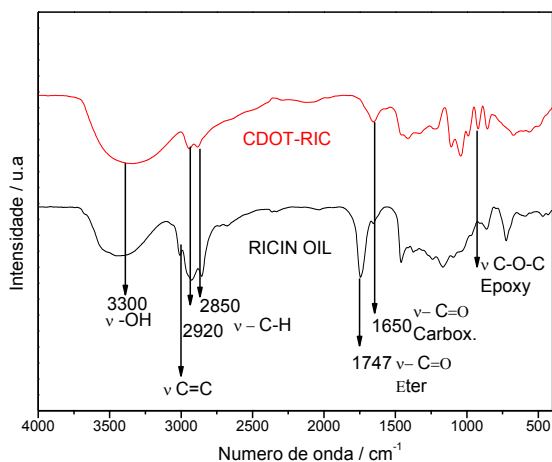


Figura 16. Espectro de absorção na região do óleo de rícino e PC-RIC.

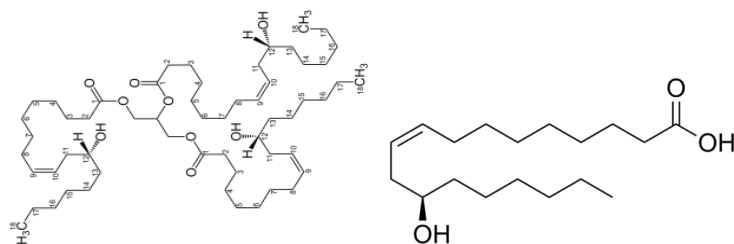


Figura 17. Estrutura do ácido ricinoléico (a direita) e seu triglicerídeo (a esquerda).

No espectro do óleo de rícino, as bandas em 1747 e 1650 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento de $-\text{C} = \text{O}$ do éster e ácido carboxílico respectivamente. Desses dois grupos funcionais, após a formação do PC-RIC, apenas a banda relativa ao estiramento de carbonila para o ácido carboxílico permanece. Isto supõe uma decomposição bem sucedida dos grupos éster de triglicerídeos do óleo de rícino para formar PC-RIC. O desaparecimento dos ésteres indica uma quebra de ligação devido à hidrólise na primeira etapa da carbonização hidrotérmica. As bandas em 2920 e 2850 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento simétrico e assimétrico de $-\text{CH}_2$ e a faixa a 3300 cm^{-1} são relativas à vibração de estiramento $-\text{OH}$. A razão dos sinais dos estiramentos- CH_2 e $-\text{OH}$ indica uma maior densidade dos grupos oxigenados PC-RIC em comparação com o óleo de rícino. Em 950 cm^{-1} , aparece no espectro dos PC-RIC, a banda referente aos estiramentos de ligações $\text{C}-\text{O}$ de grupo epóxi. Também a banda a 3008 cm^{-1} referente a $\text{C} = \text{C}$ desaparece após a formação do PC-RIC. Isso corrobora a ideia da quebra da ligação de óleo de rícino para formar o PC-RIC hidrofílico.

5.1.3.3 TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICA – PC-RIC

A curva de titulação potenciométrica (Figura 18) determinou que os PC-RIC apresentam um caráter ácido, no entanto, há menos grupos ácidos quando comparado a PC- AC/EDA.

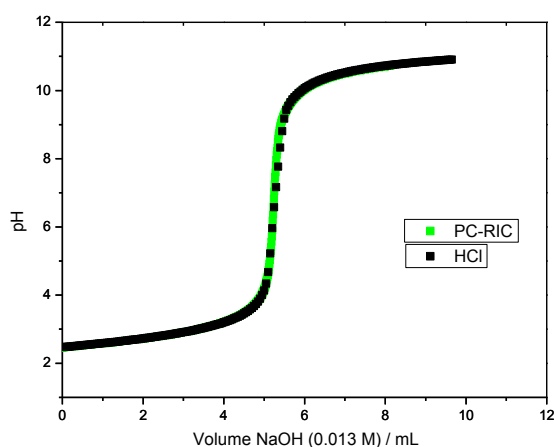


Figura 18. Curva de titulação do PC-RIC.

A concentração total dos grupos funcionais é de 1,17 mmolg⁻¹(Tabela 2). Já que o material de partida apresenta poucos grupos funcionais, é coerente os PC-RIC também apresentam poucos grupos funcionais.

Tabela 2. Concentração dos grupos funcionais nos diferentes pKa's – PC-RIC

Amostra	Grupos funcionais			
	3<pKa<5	6<pKa<8	8<pKa<10	Total
PC-RIC	0,20 mmolg ⁻¹	0,45 mmolg ⁻¹	0,52 mmolg ⁻¹	1,17 mmolg ⁻¹
	18%	38%	44%	
	-COOH	-Ácido carbônico	-PhOH, Epóxido	

Os PC-RIC, diferentes dos PC-AC/EDA, não formam lactonas em pka entre 6 e 8. Isto é coerente com os grupos funcionais encontrados pela espectrometria de absorção na região do infravermelho. Os grupos éteres presentes no óleo de rícino desaparece após a formação dos PC-RIC. A presença do ácido carbônico, também solúvel em água, na solução dos PC- RIC é residual as reações de formações dos mesmos. Os grupos fenólicos e ácidos carboxílicos, típicos, dos pontos de carbonos foram titulados e constituem 62% dos grupos funcionais com pKa entre 3 e 10.

5.1.3.4 POTENCIAL ZETA-PC-RIC

Diferente dos PC-AC/EDA, a solução dos PC-RIC é constituída dos PC e de estrutura de carbono residuais da preparação. É o caso do ácido carbônico, por exemplo. Devido a essa heterogeneidade, a medição do potencial zeta em função do pH é um tanto difícil. No entanto, a pH 6, a solução dos PC-RIC apresentou carga superficial média de -29,6 mV. O pH 6 é o pH da solução dos PC-RIC após processo de carbonização hidrotermal, não houve adição de ácido ou base para atingir tal pH.

5.1.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO – PC-RIC

Na imagem dos PC-RIC (figura 19), o diâmetro médio medido para os PC-RIC é de 1,76 nm. Devido à resolução não tão satisfatória, é difícil afirmar a morfologia quase esférica dos PC-RIC. As imagens dos PC-RIC fornecidas pela MET evidenciam alguns aglomerados. A formação dos PC-RIC leva a formação de pontos de carbono e outras estruturas de carbono, esses aglomerados podem ser originados dessas outras estruturas ou de pontos de carbonos aglomerados.

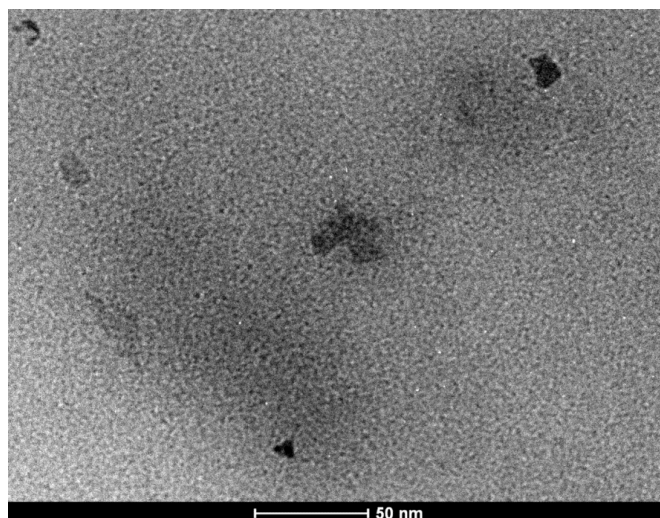


Figura 19. Imagem de MET de PC-RIC.

A distribuição de diâmetro (figura 20) dos PC-RIC é centrada em 1,7 nm e a faixa de diâmetro da maioria das partículas é de 1,5 a 1,8 nm.

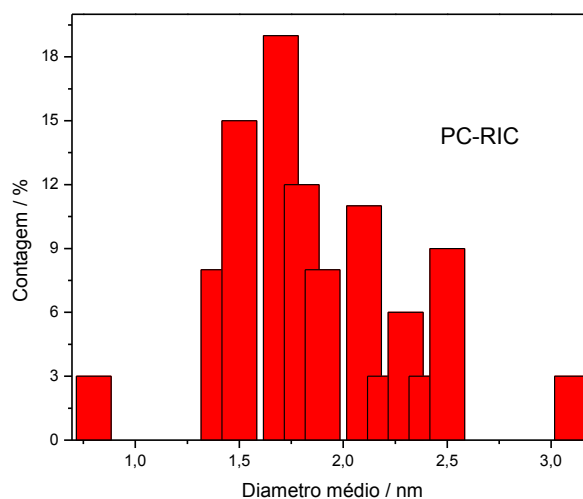


Figura 20. Distribuição de diâmetro dos PC-RIC.

5.1.4 ESTUDO COMPARATIVO DOS PC-AC/EDA E PC-RIC PROPRIEDADES ÓTICAS

Tanto os PC-RIC como os PC-AC/EDA apresentam fluorescência típica dos pontos de carbono. Ao variar o comprimento de onda de excitação de 340 a 440 nm, a variação dos comprimentos de onda de emissão dos PC-RIC é de 420 a 560 nm (variação de 140 nm) enquanto a dos PC-AC/EDA é de 440 a 500 nm (variação de 60 nm). Como essa variação é inversamente proporcional aos tamanhos das partículas, pode-se suspeitar que os PC-RIC são em média menores que os PC-AC/EDA.

Essa indicação foi comprovada pela microscopia eletrônica de transmissão. Os PC- RIC e PC- AC/EDA possuem diâmetros médios de 1,7 e 2,0 nm, respectivamente. A figura 21 esquematiza a superfície dos PC-AC/EDA e PC-RIC.

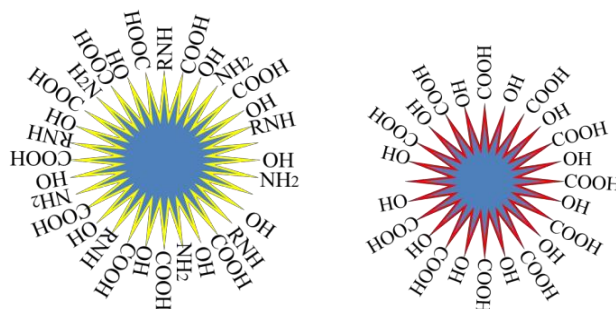


Figura 21. Esquema dos PC-AC/EDA (à esquerda) e dos PC-RIC (à direita).

Os rendimentos quânticos foram de ~50% e ~10% para os PC- AC/EDA e PC-RIC, respectivamente. Apesar do rendimento quântico não ser a propriedade alvo do trabalho, ele oferece uma boa indicação de que se têm mais grupos funcionais e talvez uma maior deslocalização de elétrons por ligações duplas conjugadas em PC-AC/EDA. A propriedade alvo é ótima transferência de carga e ela ocorre pelos grupos oxigenados.

PARTE 2

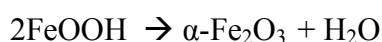
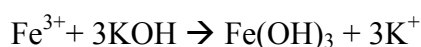
ÓXIDOS DE FERRO E SEUS COMPÓSITOS

Após a produção dos PC, um segundo desafio foi a preparação dos óxidos de ferro e dos compósitos formados por cada um desses óxidos metálicos e cada um dos dois PC (/PC-RIC e PC-AC/EDA). Os óxidos de ferro preparados foram a hematita hematita (α -Fe₂O₃), a akaganeíta (β -FeOOH) e a ferridrita (xFe₂O₃.yH₂O).

Neste trabalho foram produzidos 6 compósitos: Hematita/PC-AC/EDA, Hematita/PC- RIC, Akaganeíta/PC-AC/EDA, Akaganeíta/PC/RIC, Ferridrita/PC-AC/EDA e Ferridrita/PC- RIC.

5.2.1 HEMATITA E SEUS COMPÓSITOS

A caracterização dos compósitos será discutida em comparação com a caracterização da hematita sintetizada. As etapas da formação da matriz hematita a partir dos íons Fe³⁺ é proposta a seguir [48]



Todas as etapas ocorreram a 90 °C. Por ter um oxihidróxido de ferro (FeOOH) como intermediário na formação da hematita, é necessário ressaltar que esse componente pode fazer parte tanto da hematita como dos compósitos formados pela hematita.

5.2.1.1 HEMATITA (α -Fe₂O₃)

Após preparação e secagem da hematita, ela se apresenta na forma de um pó vermelho escuro com alguns aglomerados. Esses aglomerados possuem brilho metálico em algumas regiões. Para certificar que o produto obtido é a hematita, realizou-se uma análise por espectroscopia de absorção da região do infravermelho.

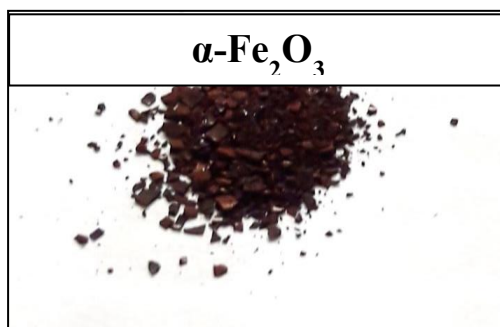


Figura 1. Foto da hematita sintetizada

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO – Fe₂O₃

A espectroscopia de absorbância na região do infravermelho pode ser utilizada eficientemente para diferenciar os diversos polimorfos de óxido de ferro (III) [49]. A hematita (α -Fe₂O₃) e maghemita (γ -Fe₂O₃) são os óxidos de ferro (III) mais usuais. Em γ -Fe₂O₃, as bandas de estiramento das ligações Fe-O apresentam máximo em 630, 590, 430 cm⁻¹ enquanto que em α -Fe₂O₃ as bandas relativas aos mesmos estiramentos aparecem em ~540 cm⁻¹ e 470 cm⁻¹. A figura 2, apresenta o espectro de absorção da região do infravermelho do óxido de ferro (III). As bandas em 560 e 470 cm⁻¹ confirmaram a formação da estrutura hematita. A banda em 3500 cm⁻¹ é relativa ao estiramento OH de água adsorvida.

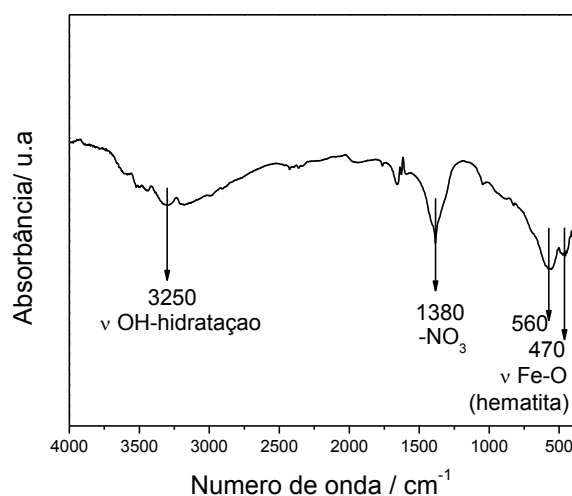


Figura 2. Espectro de absorção na região do infravermelho de α -Fe₂O₃

A banda intensa em 1380 cm⁻¹ é típica de nitratos. O material de partida da preparação da hematita foi o Fe(NO₃)₃·9H₂O, isso explica a presença de nitrato residual no óxido de ferro produzido.

DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X - α - Fe_2O_3

O difratograma de raios-X da hematita sintetizada, na Figura 3, apresenta picos nos ângulos 2θ iguais a 25° , 33° , 36° , 41° , 50° , 54° , 63° e 64° . Esses valores de ângulo correspondem a estrutura cristalina da hematita. Os picos relativamente largos indicam que a hematita sintetizada possui uma cristalinidade média que pode ser explicada pela presença de impurezas como nitratos e/ou água na estrutura do óxido metálico [50].

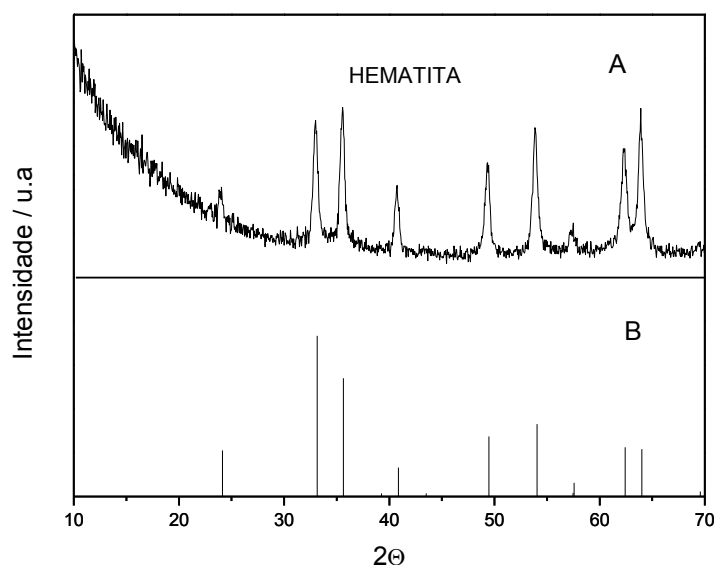


Figura 2. Difratograma de raios-X α - Fe_2O_3 sintetizada (A) e padrão da hematita da base de dados americana de estrutura mineralógica amcsd 0000143 (B).

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - α - Fe_2O_3

A literatura reporta que as partículas de hematita possuem formato esférico quando preparadas a 90°C [51]. A Figura 4 apresenta imagens obtidas de MEV. O formato esférico da hematita sintetizada é mais uma indicação do sucesso na produção do óxido metálico. O diâmetro médio calculado foi de 60 nm.

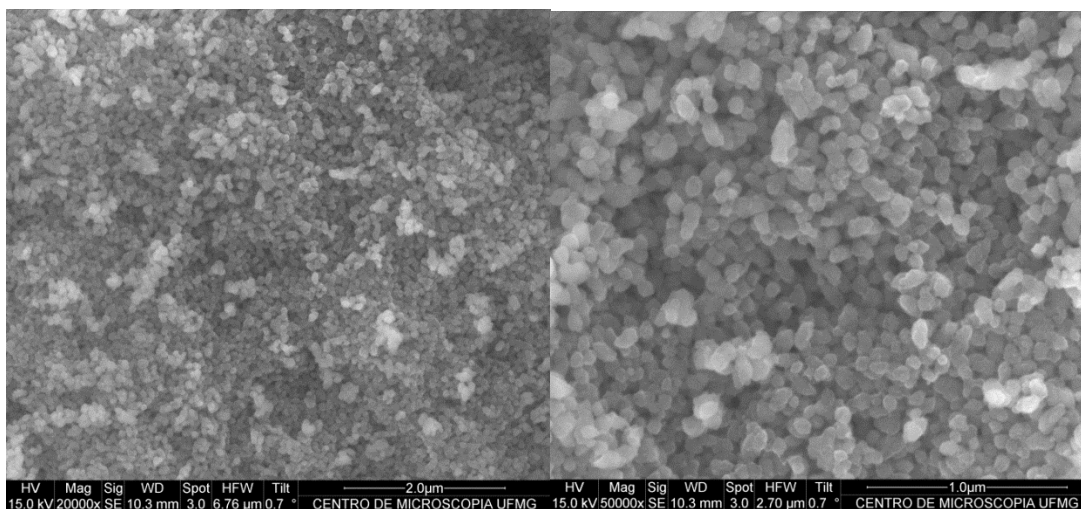


Figura 4. Imagens MEV da hematita sintetizada.

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA - α -Fe₂O₃

A hematita sintetizada apresenta 3 perdas de massa na análise termogravimétrica (Figura 6). A primeira até 103°C (3,2%) é associada a água adsorvida enquanto a segunda até 398°C (5,2%) é associada à água ligada na estrutura cristalina e à perda de nitratos residuais. A última perda até 991°C (6,5%) é referente a desidroxilação. Ao todo, houve 15% de perda em massa para obter-se óxido de ferro (III) puro.

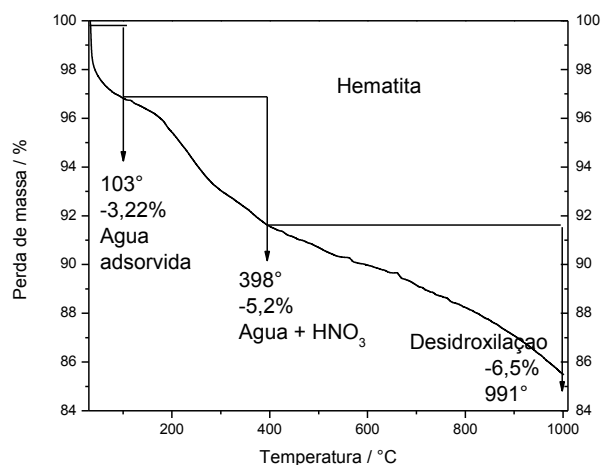
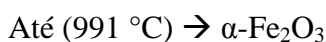
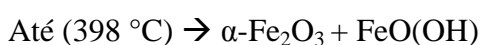
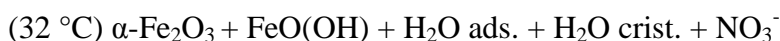


Figura 6. Análise termogravimétrica do α -Fe₂O₃ sintetizado. (N₂, 10°C/min)

VOLTAMETRIA CÍCLICA α - Fe₂O₃

Na voltametria cíclica, os picos de oxidação são relacionados com a banda de valência enquanto os picos de redução são relacionados com a banda de condução. No entanto, para os materiais sintetizados nesse trabalho, os elétrons são localizados apenas na banda de valência (t2g), seja para Fe³⁺ ou Fe²⁺. Assim a voltametria cíclica forneceu informações apenas da banda de valência.

A figura 7 apresenta o voltamograma no ciclo de 50 mV para hematita sintetizada. O potencial de oxidação é de 1,8 V. Aplicando esse valor nas equações seguintes, o valor de energia da banda de valência é -6,3 eV.

$$E_{BV} = -(E_{ox} + 4,5) \text{ eV}$$

Os valores de band gap da hematita encontrados na literatura são usualmente de 2,0- 2,2 eV para hematita [52,53]. No entanto, Gilbert et. al apresentam band gap de hematita de 1,8 eV. Segundo os autores, esse valor abaixo do comum é devido a impurezas na estrutura da hematita [54].

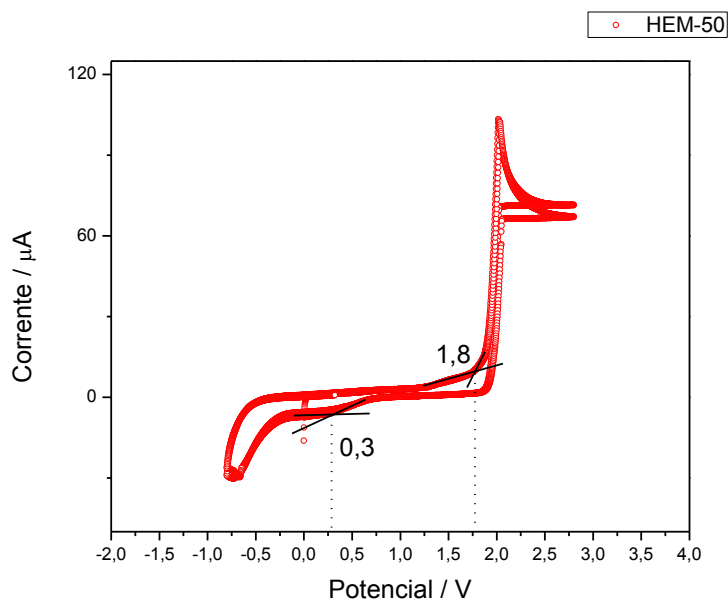


Figura 7. Voltamograma do α -Fe₂O₃ sintetizado

5.2.1.2 HEMATITA / PONTOS DE CARBONO ÁCIDO CÍTRICO - ETILENODIAMINA (α - Fe₂O₃ / PC-AC/EDA)

O compósito α - Fe₂O₃ / PC-AC/EDA foi preparado de forma idêntica ao óxido de ferro puro. No entanto, a dissolução do precursor, o nitrato de ferro, aconteceu em uma solução de PC/AC-EDA ao invés de água destilada. Com isso, a formação dos cristais ocorreu

na presença dos pontos de carbono. O aspecto do compósito α -Fe₂O₃ / PC-AC/EDA (Figura 8) foi semelhante ao da hematita sintetizada, pó vermelho. Seu brilho, no entanto, foi mais terroso.

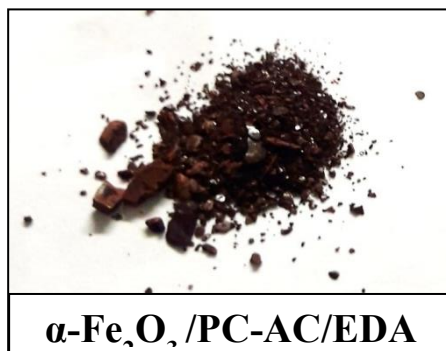


Figura 8. Foto do compósito α -Fe₂O₃ / PC-AC/EDA

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO - α -Fe₂O₃ / PC-AC/EDA

O compósito α -Fe₂O₃ / PC-AC/EDA apresenta como matriz a hematita. Isso é evidenciado pela espectroscopia de absorção na região do IV (Figura 9). Todas as bandas presentes no espectro de absorção na região do IV da estrutura da hematita aparecem no espectro do compósito.

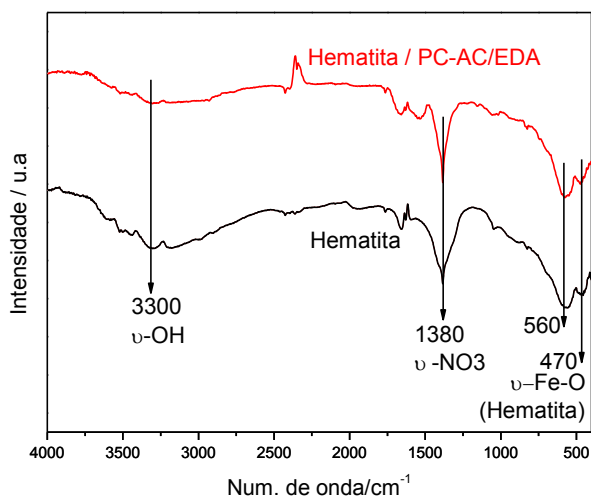


Figura 9. Espectro de absorção na região do infravermelho de α -Fe₂O₃ / PC-AC/EDA

Na preparação do compósito, a quantidade de pontos de carbono adicionada é de 10% m.m da quantidade de óxido de ferro. No compósito formado, a proporção de PC pode ser inferior a 10% devido a perda durante a síntese. Acredita-se que a quantidade de PC na matriz hematita do compósito seja muito pequena de forma que a vibração de seus grupos funcionais não seja

perceptível pela espectroscopia de absorção na região do IV.

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X - α - Fe₂O₃ / PC-AC/EDA

O difratograma de raios-X do compósito α - Fe₂O₃ / PC-AC/EDA (figura 10) apresenta todos os picos que indicam a fase de hematita na matriz do compósito. No entanto, observou-se a presença de um novo pico no ângulo 2theta igual a 30°. Além disso, em α - Fe₂O₃ / PC-AC/EDA a razão dos picos em 33°/36° e a razão proporção de intensidade dos picos em 63°/64° foram diferentes daquelas observadas no difratograma da hematita. Essas diferenças indicam a presença de uma fase diferente da hematita no compósito. Essa outra fase pode ser a maghemita (γ - Fe₂O₃).

Um dos modos de preparação da maghemita é o aquecimento (>200 °C) da goetita (FeOOH) na presença de compostos orgânicos [55]. A formação da hematita pelo processo utilizado passa por um intermediário oxihidróxido de ferro. A síntese do compósito ocorre na presença dos PC, compostos orgânicos. Esses dois fatores podem explicar a formação da fase maghemita, γ -Fe₂O₃, além da hematita, α -Fe₂O₃, como matriz de α - Fe₂O₃ / PC-AC/EDA. É importante informar que a maghemita foi provavelmente formada em menor quantidade em relação a hematita. Isso é devido a 2 fatores essenciais. Primeiramente, a temperatura de síntese do compósito, 90 °C, foi inferior ao mínimo de 200 °C geralmente utilizada para formação da maghemita.

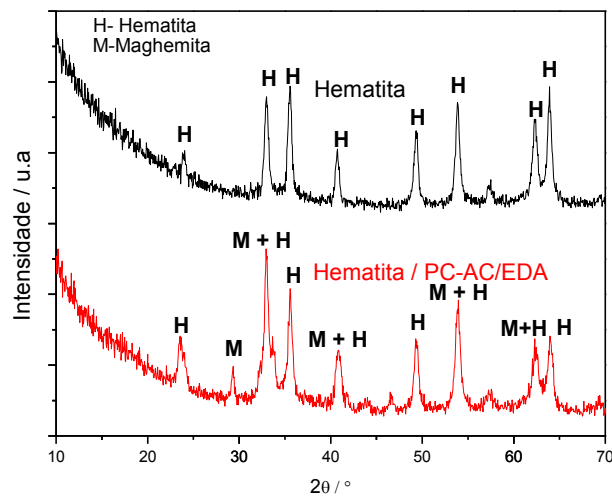
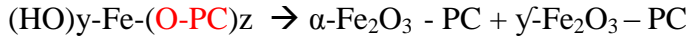
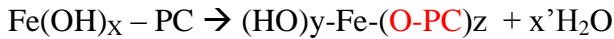


Figura 10. Difratograma de α - Fe₂O₃ / PC-AC/EDA comparado com α - Fe₂O₃.

Uma proposição das etapas das reações para formação do compósito α - Fe₂O₃ / PC-AC/EDA é apresentada a seguir (adaptação da proposição de formação da hematita):





Por ter grupos oxigenados, sugere-se que os PC interagem com os íons de ferro [47], seja por ligação ou interação de Van Der Waals.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - α -Fe₂O₃ / PC-AC/EDA

Nas imagens (figura 11) do compósito α -Fe₂O₃ / PC-AC/EDA obtidas da microscopia eletrônica de varredura, as partículas apresentam um formato quase esférico. Isso é esperado devido a presença de hematita como matriz principal. O DRX sugeriu fases de maghemita na estrutura do compósito. A maghemita também apresenta um formato quase esférico e, portanto é difícil de ser distinguida da hematita por MEV.

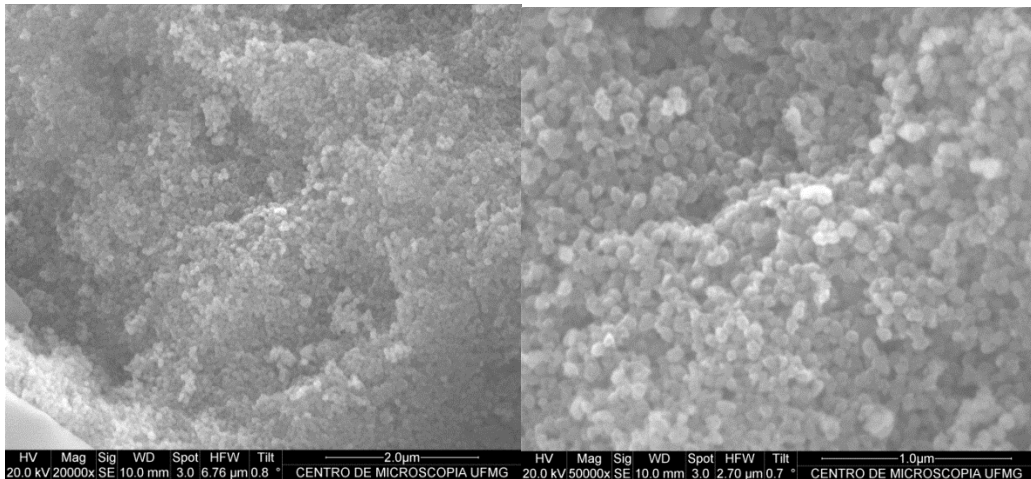


Figura 11. Imagens MEV da α -Fe₂O₃ / PC-AC/EDA.

Analisando cerca de 60 partículas nas imagens obtidas do MEV, o diâmetro médio calculado foi de 56 nm, isto é, 4 nm abaixo do diâmetro médio da hematita sintetizada. Na formação do compósito, os PC-AC/EDA podem agir como agentes estabilizantes por ter grupos oxigenados como carbonilas e hidroxilas [46].

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA - α -Fe₂O₃ / PC-AC/EDA

A Figura 13 apresenta o gráfico obtido da análise termogravimétrica do compósito α -Fe₂O₃ / PC-AC/EDA. Como no caso da hematita sintetizada, a primeira perda até 111 °C é atribuída a água adsorvida (-5%). A segunda perda (-16%) até 463 °C é relativa a perda de

nitrito, de água presa na estrutura da matriz do compósito e dos PC-AC/EDA [26]. É possível que parte da desidroxilação inicie no intervalo de temperatura da segunda perda. A terceira perda de massa (-2%) até 606°C é referente à oxidação de oxihidróxido de ferro para maghemita. A quarta e última perda até 991 °C é referente à desidroxilação de oxihidróxido de ferro para hematita hematita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e transição de maghemita para hematita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [56].

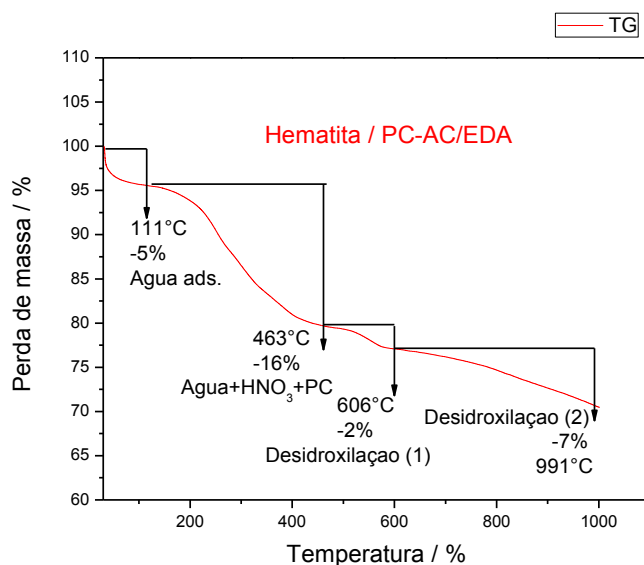
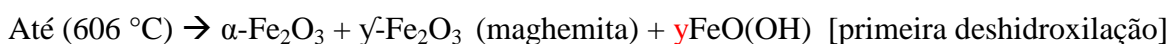
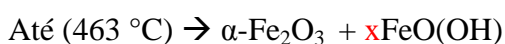


Figura 13. Análise termogravimétrica do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / PC-AC/EDA (N_2 , $10^\circ\text{C}/\text{min}$).

Ao todo, houve 29% de perda de massa. As transformações que ocorreram a cada perda de massa são propostas abaixo:



Durante a segunda perda, ocorre a perda dos pontos de carbono. Para estimar a quantidade de pontos de carbonos no compósito, é necessária comparar a segunda perda de massa do compósito com a segunda perda de massa da hematita sintetizada (Figura 14). No entanto, é importante ressaltar que, no compósito, é possível que a primeira desidroxilação tenha iniciado durante a segunda perda ao invés da terceira. Isso influencia o cálculo da quantidade dos PC – AC/EDA superestimando-a.

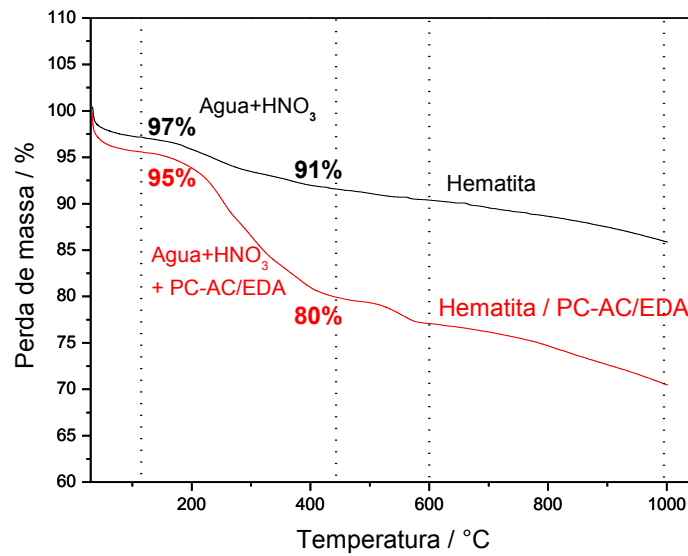


Figura 14. Comparação das curvas TG de α -Fe₂O₃ – PC-AC/EDA e α -Fe₂O₃. (N₂, 10°C/min)

Calculo da % de PC = Perda (água + HNO₃ + PC-AC/EDA) – Perda (água + HNO₃)

$$= (95 - 80)\% - (97 - 91)\% = 9\%$$

A concentração de PC no compósito α -Fe₂O₃ / PC-AC/EDA é no máximo 9% m.m. Isso, desde que haja no compósito, a mesma massa de nitratos residuais e água presa na estrutura da hematita sintetizada.

VOLTAMETRIA CÍCLICA - α - Fe₂O₃ / PC-AC/EDA

O voltamograma no ciclo de 50 mV para o compósito α - Fe₂O₃ / PC-AC/EDA apresenta valor de 1,6 V para o potencial de oxidação (figura 15). Aplicando esses valores às equações da energia da banda de valência, calcula-se valor de -6,1 eV.

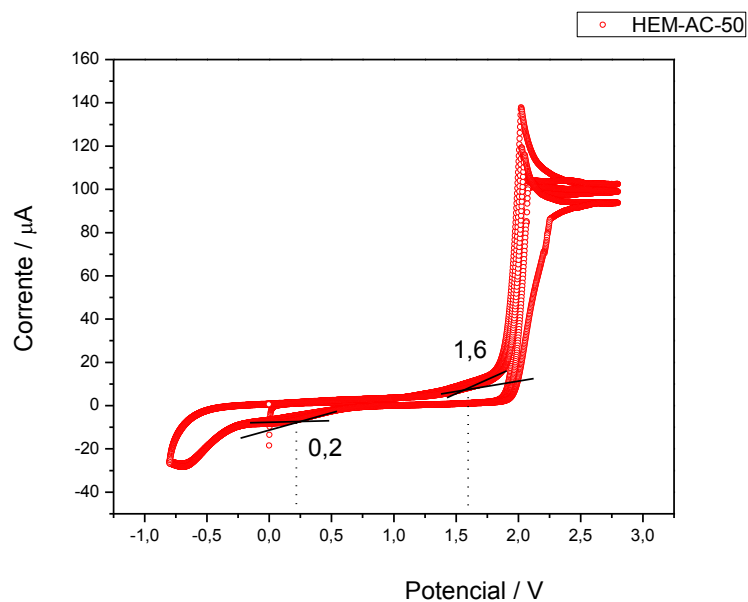


Figura 15. Voltamograma do α -Fe₂O₃ / PC-AC/EDA

5.2.1.3 HEMATITA / PONTOS DE CARBONO ÓLEO DE RÍCINO (α -Fe₂O₃ / PC-RIC)

O compósito α -Fe₂O₃ / PC-RIC, foi preparado de forma semelhante à hematita. No entanto, a dissolução do precursor Fe(NO₃)₃.9H₂O se fez em solução de PC-RIC. A quantidade de PC-RIC foi 10% m.m da massa final do óxido de ferro. O compósito α -Fe₂O₃ / PC-RIC, pó amarronzado, tem brilho terroso (Figura 16).

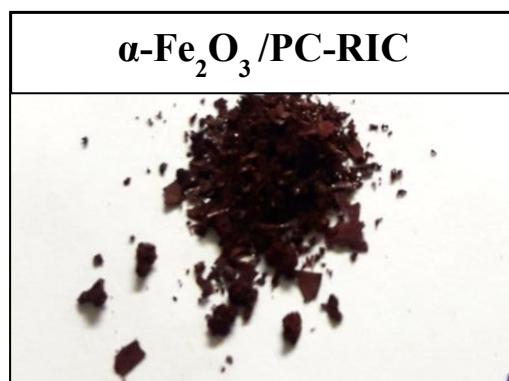


Figura 16. Foto do compósito α -Fe₂O₃ / PC-RIC

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO - α - α -Fe₂O₃ / PC-RIC

A figura 17 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho da hematita sintetizada e do compósito α -Fe₂O₃ / PC-RIC.

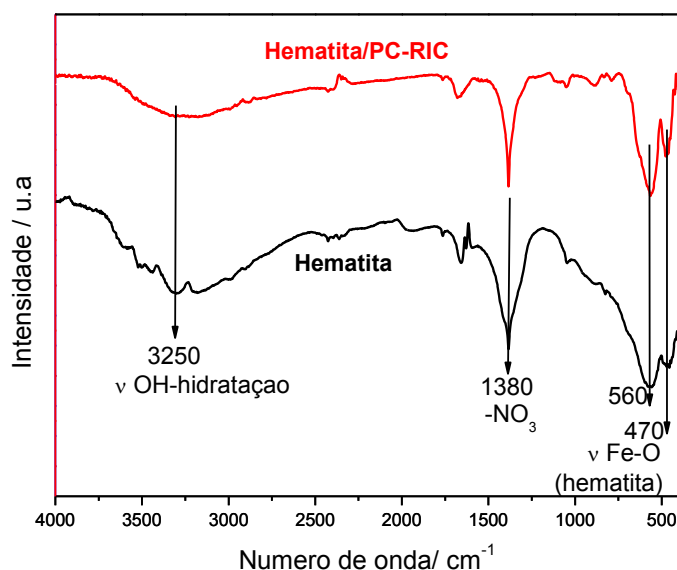


Figura 17. Espectro de absorção na região do infravermelho de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / PC-RIC.

A matriz do compósito $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / PC-RIC é constituído de hematita majoritariamente. O espectro de absorção na região do IV do compósito apresenta bandas típicas ao estiramento Fe-O da hematita (560 e 470 cm^{-1}). Ao comparar, nos dois espectros, as intensidades das bandas em 1380 cm^{-1} (referente a nitratos) e em 470 cm^{-1} (referente a Fe-O), sugere-se que o compósito apresenta mais nitratos residuais na sua estrutura. Diferente dos PC de ácido cítrico cuja superfície foi passivada com etilenodiamina, os PC-RIC possuem uma superfície muito reativa devido aos grupos funcionais orgânicos [57]. Propõe-se que os íons nitrato, oriundos do precursor $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se agregaram à superfície dos PC-RIC e assim introduziram-se na estrutura do compósito. Visto que todos os materiais foram lavados e secos com o mesmo procedimento, a presença de mais nitratos no compósito dificilmente poderia ser atribuída ao modo de preparo.

DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / PC-RIC

Os difratogramas de raios-X (figura 18) da hematita e do compósito $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / PC-RIC apresentaram como principal diferença o pico largo no ângulo (2theta) 22° . Esse pico é típico de estruturas de carbono com caráter amorfo. Pela similaridade dos dois difratogramas, sugere-se que a matriz do compósito é constituída, em sua maior parte, por hematita. Isso é coerente com as análises do espectro de absorção na região do IV. É possível que parte da matriz do compósito seja formada por maghemita devido a presença de composto orgânico na formação do óxido de ferro.

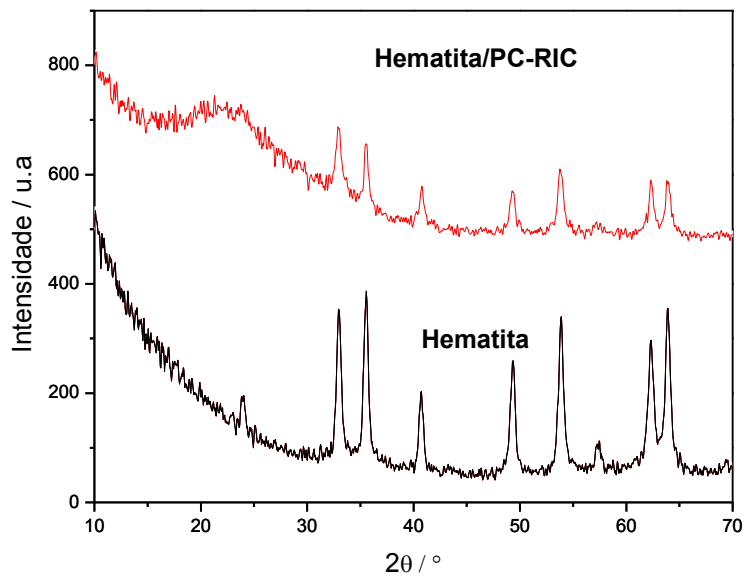


Figura 18. Difratoograma de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / PC-RIC comparado com $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / PC-RIC

Nas imagens obtidas por MEV, vê-se que as partículas do compósito $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / PC-RIC possuem um formato quase esférico, parecido ao formato da hematita. Essa observação é coerente com os resultados de difração de raios-X, e de espectroscopia de absorção na região do IV que apontam que a matriz do compósito é formada por hematita principalmente.

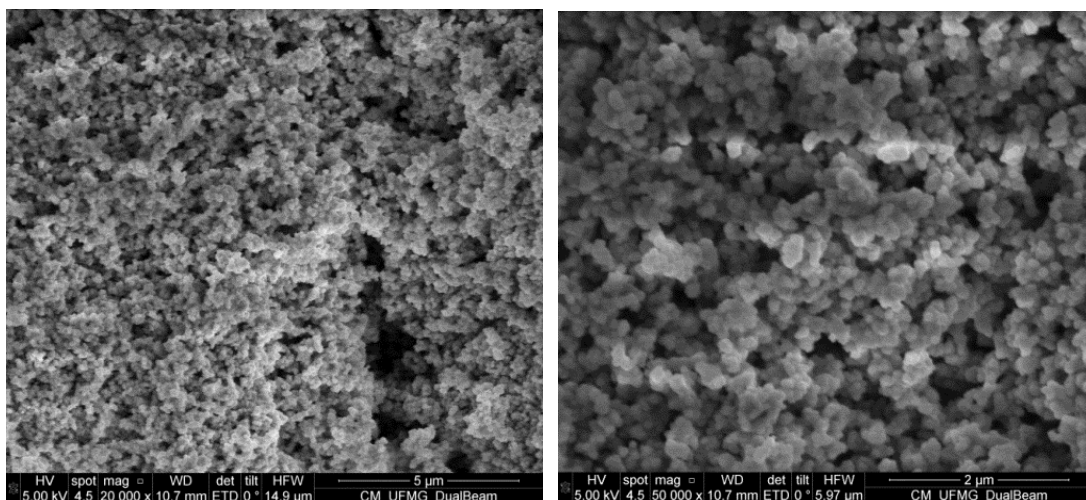


Figura 19. Imagens MEV da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / PC-RIC.

O diâmetro médio calculado das partículas do compósito $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / PC-RIC é de 86 nm, isto é 26 nm maior que o diâmetro médio calculado para hematita pura sintetizada. Com a discussão apresentada na seção espectroscopia de absorção na região do infravermelho, acredita-se que os PC-RIC arrastam componentes residuais à síntese. Dessa forma, quando

integrado a estrutura do compósito, os PC-RIC promovem defeitos e componentes residuais a estrutura da matriz do compósito.

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA - α -Fe₂O₃ / PC-RIC

A figura 21 apresenta a perda de massa do compósito α -Fe₂O₃ / PC-RIC em relação a temperatura. Há 4 perdas principais. A primeira até 77 °C é relativa a evaporação da água adsorvida. A segunda até 303 °C é referente a evaporação de moléculas de água mais internas à estrutura, nitratos residuais superficiais e parte dos PC-RIC. A terceira perda até 665°C é devido a desidroxilação de estrutura FeOOH, PC-RIC e resíduos de reação incrustados na matriz do compósito. A última perda, até 991°C, é devida a desidroxilação até a formação da hematita pura.

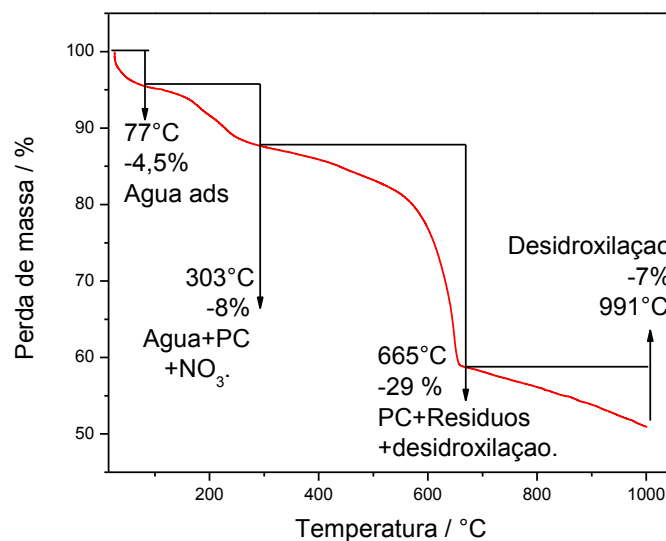


Figura 21. Análise termogravimétrica do α -Fe₂O₃ / PC-RIC. (N₂, 10°C/min)

Ao todo, houve 50% de perda de massa. As transformações que ocorreram a cada perda de massa são propostas abaixo:

(31 °C) α -Fe₂O₃ - PC-RIC + xFeO(OH) + H₂O ads. + H₂O crist. + NO₃⁻ + PC + resíduos

Até (77 °C) → α -Fe₂O₃ - PC-RIC + xFeO(OH) + H₂O crist. + NO₃⁻ + PC + resíduos

Até (303 °C) → α -Fe₂O₃-PC-RIC + xFeO(OH) + resíduos

Até (665 °C) → α -Fe₂O₃ + γ -Fe₂O₃ (maghemita) + yFeO(OH) [primeira desidroxilação]

Até (991 °C) → z (α -Fe₂O₃) [segunda desidroxilação]

A figura 22 apresenta a comparação das curvas termogravimétricas da hematita e do compósito α -Fe₂O₃ / PC-RIC. Sugeriu-se que a perda dos PC-RIC ocorreu no segundo e

terceiro evento termogravimétrico. O cálculo para determinar a quantidade de PC-RIC na estrutura do compósito seria:

Cálculo da % de PC

$$\begin{aligned} & \text{Perdas (água+NO}_3^-+\text{PC-RIC+desidroxilação1)} - \text{Perdas (água+NO}_3^-+\text{desidroxilação)} \\ &= (6+29)\% - (2+4)\% = 29\% \end{aligned}$$

Uma porcentagem de 29% dos PC-RIC no compósito não é coerente com o modo de preparo do mesmo. Foi utilizada apenas 10% m.m dos PC-RIC em relação a massa de óxido de ferro. Pode-se concluir que há, na estrutura do compósito, resíduos de síntese presos na matriz do compósito.

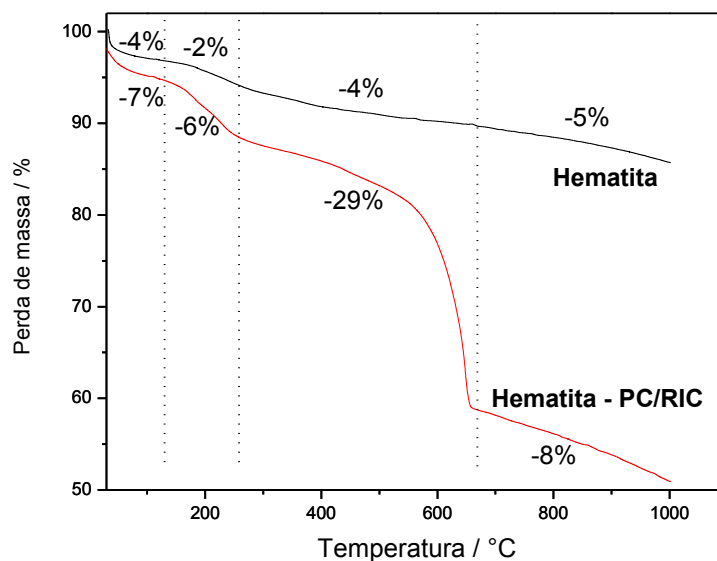


Figura 22. Comparação das curvas TG de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / PC-RIC e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. (N_2 , $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

VOLTAMETRICA CÍCLICA - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / PC-RIC

A figura 23 apresenta o voltamograma no ciclo de 50 mV para o compósito $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / PC-RIC. O potencial de oxidação foi igual ao potencial de oxidação encontrado para a hematita, 1,8 V. Dessa forma, os valores de energia da banda de valência é -6,3 eV.

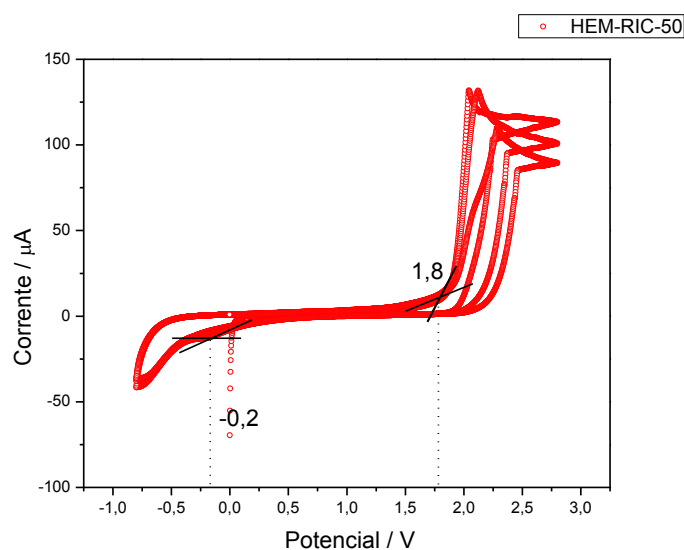
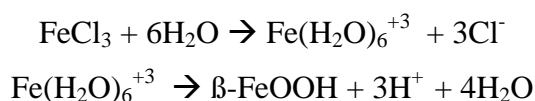


Figura 19. Voltamograma do α -Fe₂O₃/ PC-RIC

5.2.2 AKAGANEITA E SEUS COMPÓSITOS

A caracterização dos compósitos será discutida em comparação com a caracterização da akaganeíta sintetizada. As equações a seguir apresentam uma proposição das etapas de formação da matriz akaganeíta no meio reacional. [59, 60]



O polimorfo mais comum do FeOOH é a goetita (α -FeOOH). Uma das diferenças entre os polimorfos goetita e akaganeíta é a presença de túneis preenchidos com Cl⁻ na akaganeíta. A primeira etapa de reação libera íons cloreto no meio reacional, esses íons serão em seguida incorporados à estrutura do oxihidróxido de ferro formado. Assim, garante-se a formação da akaganeíta ao invés na goetita. Devido a necessidade de formar túnel de cloro na estrutura da matriz akaganeíta, a solução de pontos de carbono foi adicionado na metade do tempo necessário para formar o oxihidróxido de ferro [61]. Os pontos de carbono por ter uma carga superficial negativa competiriam com o cloro na formação da matriz akaganeíta. Adicionar a solução dos pontos de carbono na metade do tempo garante a nucleação da akaganeíta primeiramente e a adição dos pontos de carbono no crescimento dos cristais. A akaganeíta é termicamente instável e à temperaturas próximas de 90 °C, pode haver formação de hematita. Por esse motivo, a temperatura de preparação foi mantida a 40 °C.

5.2.2.1 AKAGANEITA - β -FeOOH

A akaganeíta sintetizada apresenta uma coloração marrom alaranjada e brilho terroso. Diferentes dos outros óxidos de ferro sintetizados nesse trabalho, a akaganeíta foi a única que apresentou uma boa dispersão em água.

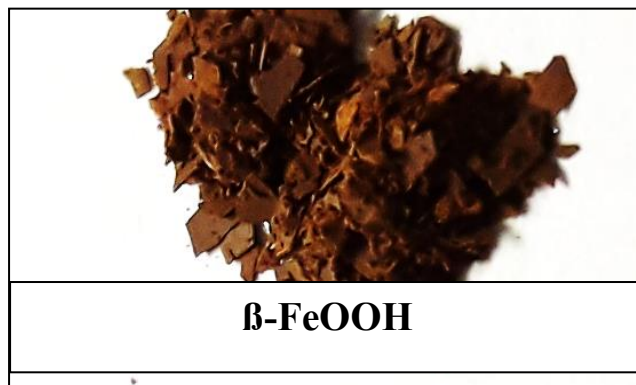


Figura 24. Foto da akaganeíta sintetizada.

Para comprovar a formação da akaganeíta, realizou-se uma análise por espectroscopia de absorção da região do infravermelho.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO IV –AKAGANEÍTA

A akaganeíta apresenta bandas típicas relativas à deformação -OH em 860 cm^{-1} , 670 cm^{-1} e ao estiramento Fe-O em 447 cm^{-1} [62]. O espectro (figura 25) obtido ao analisar a akaganeíta sintetizada por espectroscopia de absorção na região do IV confirmou a formação do oxihidróxido de ferro alvo. A goetita, cujo espectro na região do IV é muito parecido com o da akaganeíta apresentaria bandas em 860 cm^{-1} e 795 cm^{-1} referente a deformação da hidroxila [63].

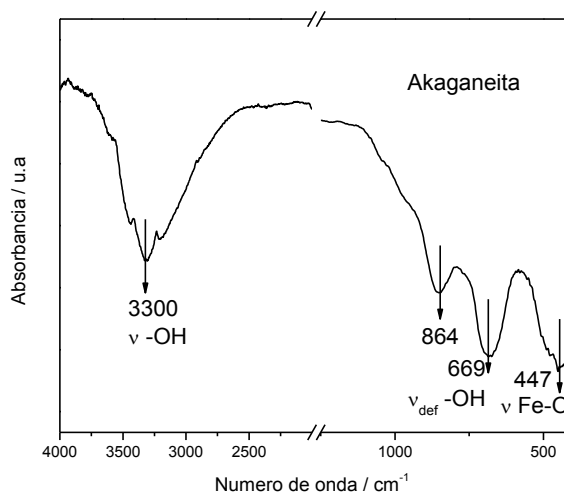


Figura 25. Espectro de absorção na região do infravermelho da Akaganeíta.

DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X – Akaganeíta

A estrutura da akaganeíta apresenta picos característicos a valores de 2θ iguais a 12° , 16° , 26° , 34° , 35° , 39° , 53° e 56° [64]. O difratograma (figura 26) obtido para o oxihidróxido de ferro confirma a obtenção da akaganeíta. No entanto, a largura dos picos sugerem certo grau de amorficidade e/ou pequeno tamanho de partícula da akaganeíta preparada.

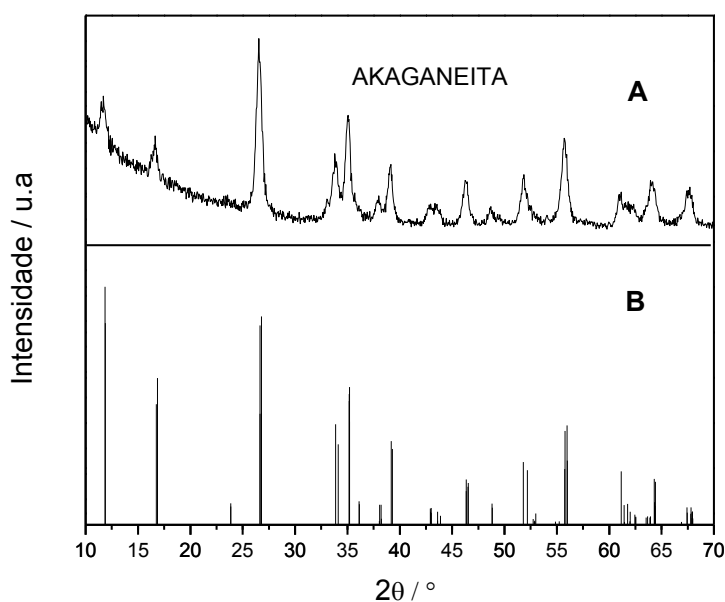


Figura 26. Difratograma de raios-X da akaganeíta sintetizada (A) e padrão american mineralogista structure database amcsd 0001349 (B).

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE transmissão – β -FeOOH

A akaganeíta apresenta partículas em formato de bastões alongados com orientação preferencial. Isso significa que os bastões estão alinhados de forma paralela uns aos outros num certo sentido [65]. A figura 27 apresenta as imagens obtidas da microscopia eletrônica de varredura da akaganeíta. A média de comprimento de cerca 60 bastões foi medido e obteve-se um valor de 96 nm..

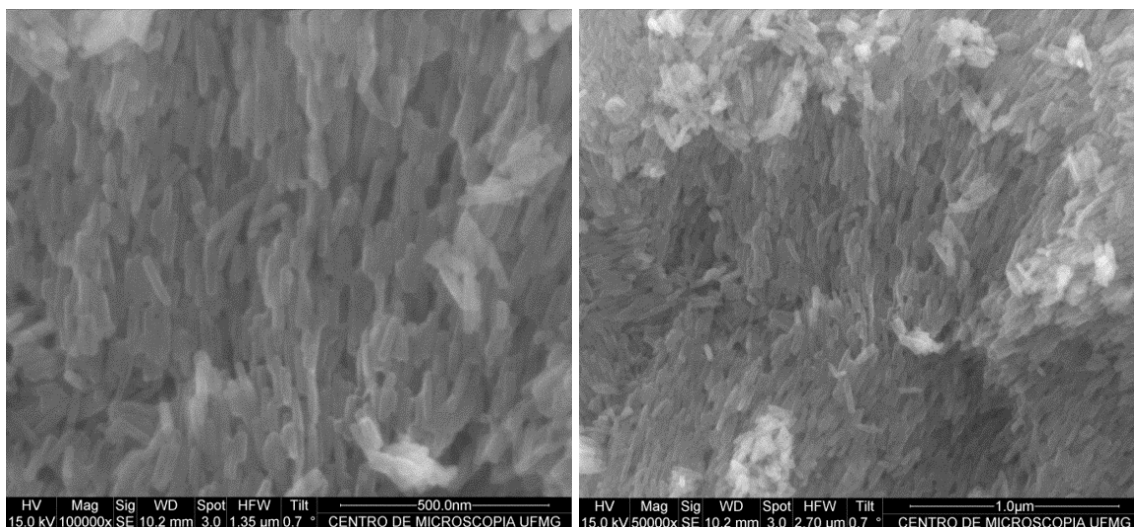


Figura 27. Imagens MEV da akaganeíta.

As imagens de microscopia eletrônica e transmissão para akaganeíta estão apresentadas na figura 29.

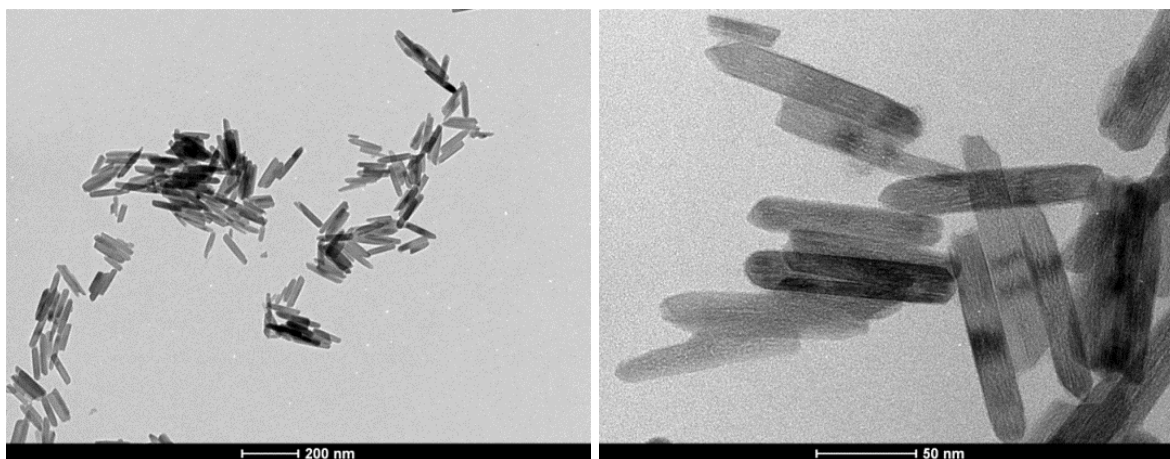


Figura 29. Imagens MET da akaganeíta

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – β -FeOOH

Ao aumentar a temperatura, ocorre duas perdas principais. A primeira ocorre até 411°C (-24%) e a segunda até 991°C (-15%). A primeira perda é relativa à água adsorvida para temperaturas mais baixas e a desidratação até formação da hematita. A desidratação continua até 991°C para transformação completa da akaganeíta em hematita.

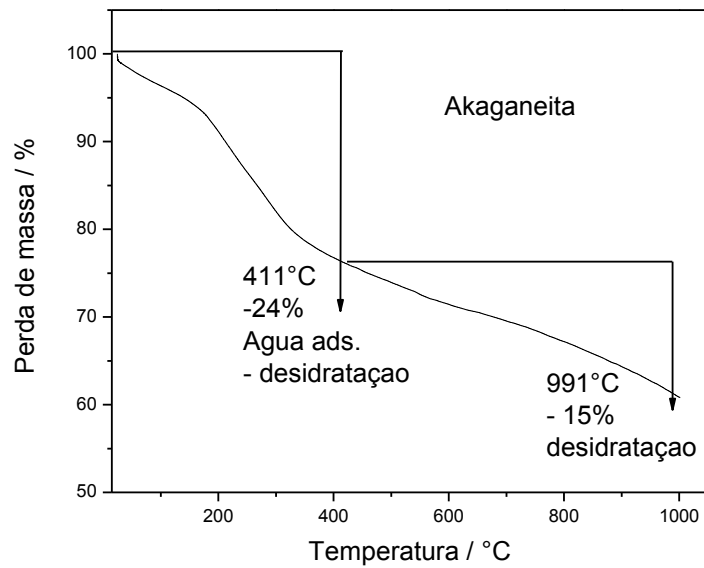


Figura 30. Curva TG da akaganeíta. (N₂, 10°C/min)

As sucessivas perdas em função da temperatura estão propostas a seguir [64]

(25 °C) β -FeOOH + H₂O ads + H₂O cristalização

411 °C → β -FeOOH + α -Fe₂O₃

991 °C → α -Fe₂O₃

VOLTAMETRICA CÍCLICA - β -FeOOH

A figura 31 apresenta o voltamograma no ciclo de 50 mV para a akaganeíta. Os potenciais de oxidação foi igual a 1,7 V. Dessa forma, os valores calculados de energia da banda de valência é -6,2 eV. O band gap da akaganeíta encontrado na literatura é de 2,12 eV. [66]

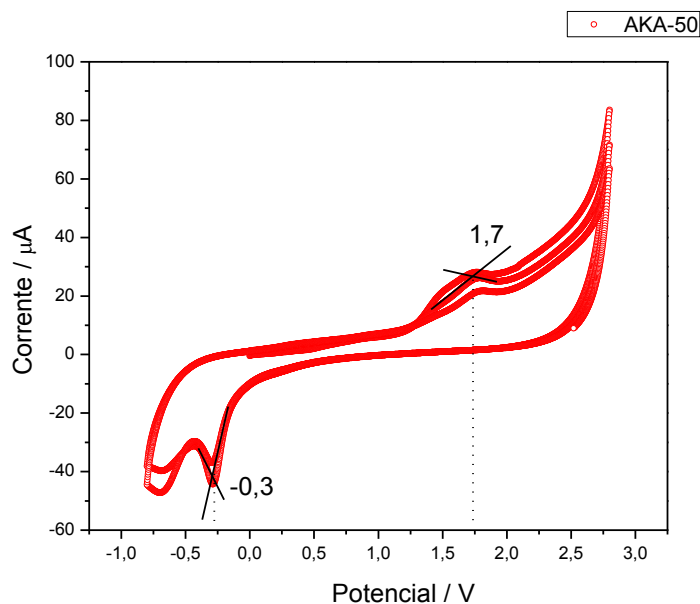


Figura 31. Voltamograma do β -FeOOH.

5.2.2.2 AKAGANEÍTA / PC-AC/EDA (β -FeOOH / PC-AC/ EDA)

O compósito akaganeíta / PC-AC/EDA apresentou uma coloração marrom alaranjada de tom mais escuro que a akaganeíta e brilho terroso. Sua dispersão em água foi menor comparado com a akaganeíta.

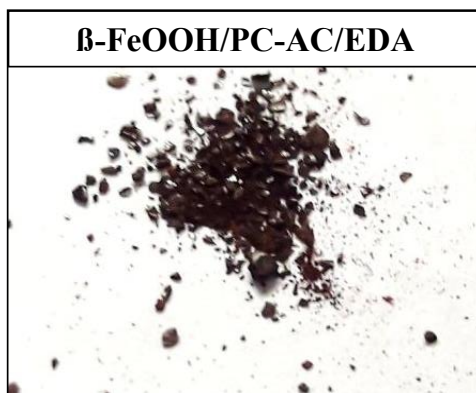


Figura 32. Foto do compósito β -FeOOH/PC-AC/EDA

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAMERVELHO - β -FeOOH / PC-AC/ EDA

A figura 33 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho para akaganeíta e o compósito β -FeOOH / PC-AC/ EDA. Tanto as bandas de deformação da hidroxila (864 cm^{-1} e 669 cm^{-1}) como de estiramento Fe-O (447 cm^{-1}) típicas da akaganeíta estão presentes no espectro do compósito. Essa observação é uma forte indicação de que a

matriz do compósito é o polimorfo β -FeOOH. Analisando as intensidades das bandas, observa-se que as razões das intensidades das bandas em 447 cm^{-1} e 669 cm^{-1} no espectro da akaganeíta e do seu compósito são diferentes. A banda relativa ao estiramento Fe-O é bem menos intensa no espectro do compósito. Sugere-se que a adição dos PC-AC/EDA influenciou o crescimento dos cristais de forma que o número de ligações Fe-O é menor no compósito.

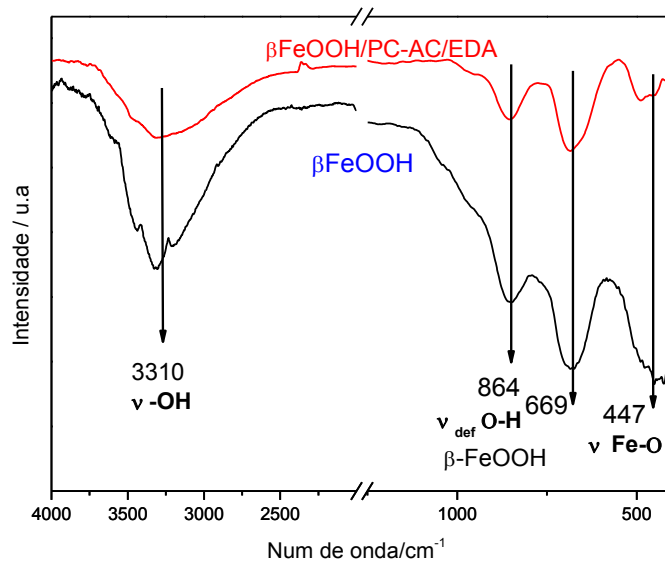


Figura 33. Espectro de absorção na região do infravermelho da β -FeOOH / PC-AC/ EDA e akaganeíta.

DIFRATOMETRIA DE RAIOS – X - β -FeOOH / PC-AC/ EDA

Os difratogramas (figura 34) da akaganeíta e do compósito β -FeOOH / PC-AC/EDA apresentaram como principal diferença o pico largo no ângulo (2θ) 22° . Esse pico é típico às estruturas de carbono. A análise dos difratogramas sugere a obtenção da akaganeíta como matriz do compósito e a adição de matéria orgânica na sua estrutura.

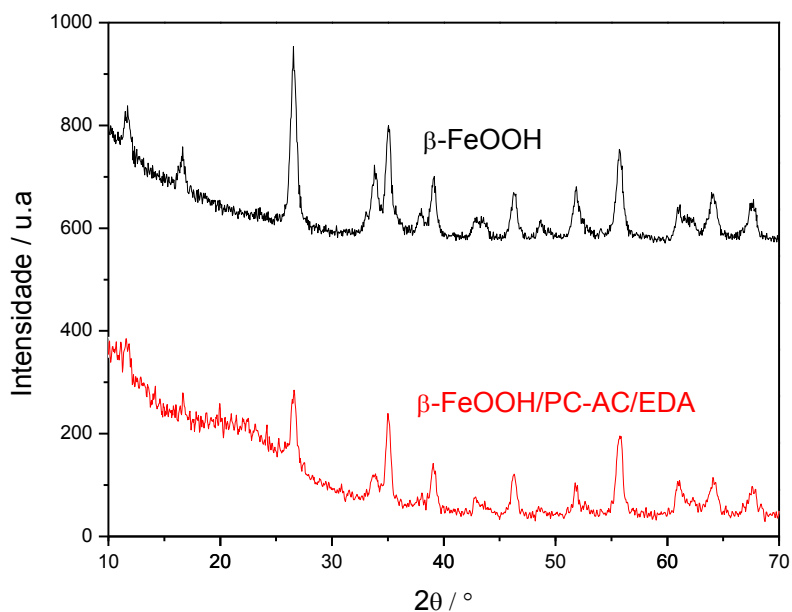


Figura 34. Difratomogramas da β -FeOOH / PC-AC/ EDA e da akaganeíta.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO – β -FeOOH / PC-AC/ EDA

Na figura 35, as imagens da microscopia eletrônica de varredura do compósito β -FeOOH / PC-AC/EDA apresentaram um formato de bastão. Como a akaganeíta, eles são alinhados em paralelos num sentido comum.

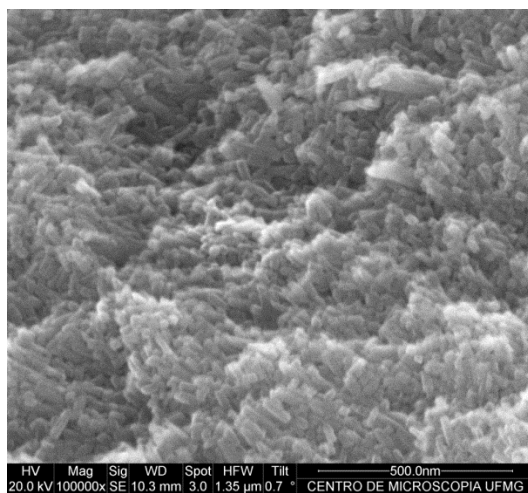


Figura 35. Imagens MEV da β -FeOOH / PC-AC/ EDA.

O comprimento médio obtido para as partículas de β -FeOOH / PC-AC/ EDA foi de 76 nm, isto é 20 nm abaixo do comprimento da akaganeíta sintetizada. Sugere-se que a adição de PC-AC/EDA influenciou o crescimento dos cristais da matriz akaganeíta. Como no caso do

compósito hematita/PC-AC/EDA, os PC-AC/EDA podem agir como agente estabilizante que recobre a matriz akaganeíta promovendo partículas menores. As imagens obtidas do compósito β -FeOOH / PC-AC/ EDA por microscopia eletrônica de transmissão revelaram franjas reticulares nos bastões (figura 37).

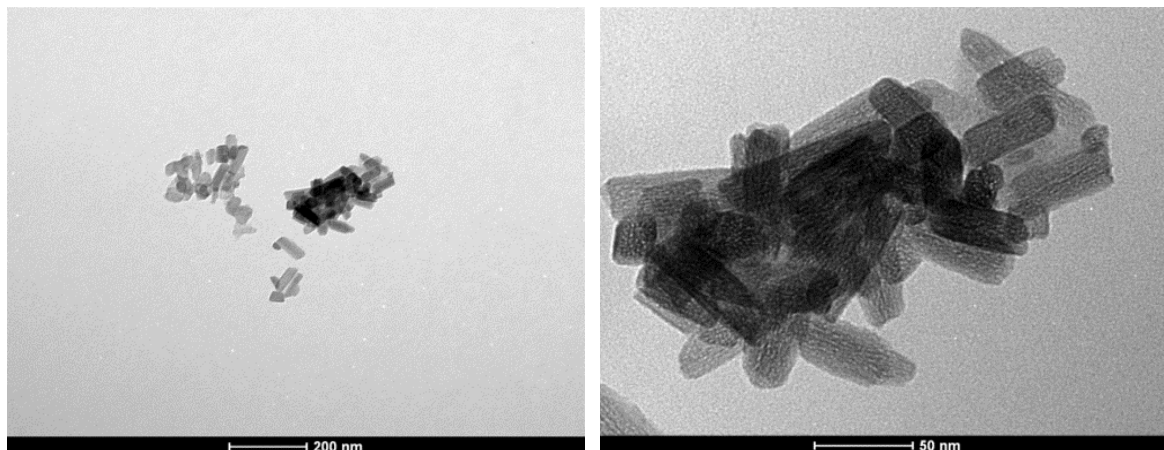


Figura 37. Imagens MET do compósito β -FeOOH / PC-AC/ EDA.

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA - β -FeOOH / PC-AC/ EDA

O compósito β -FeOOH / PC-AC/ EDA apresentou 3 perdas de massas. A primeira, até 140 °C, é relativa a água adsorvida (-4%). A segunda perda (-15%) até 430 °C é relativa evaporação de PC-AC/EDA e a oxidação de parte de oxihidróxido de ferro até formação da hematita. Até 991°C, se completa a formação da hematita (-9%). A curva termogravimétrica está apresentada na figura 31.

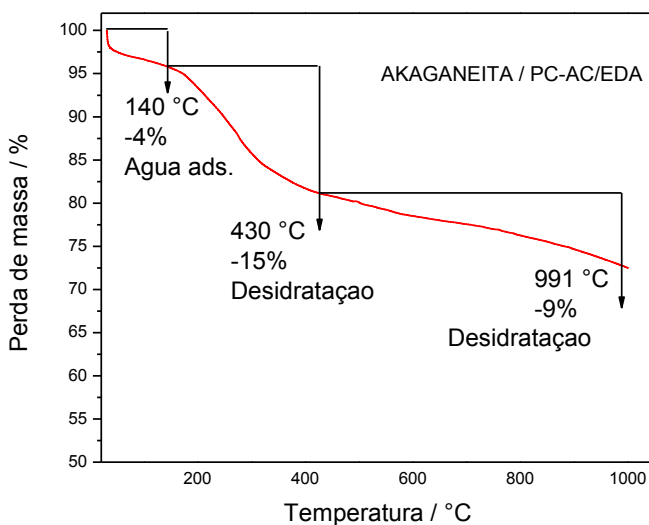


Figura 38. curva termogravimétrica - β -FeOOH / PC-AC/ EDA. (N₂, 10°C/min)

As sucessivas perdas em função da temperatura estão propostas a seguir:

(25 °C) β -FeOOH/ PC-AC/EDA + H₂O ads + H₂O cristalização

140°C → β -FeOOH/ PC-AC/EDA + H₂O cristalização

430°C → β -FeOOH + α -Fe₂O₃

991 °C → α -Fe₂O₃

As curvas termogravimétricas da akaganeíta sintetizada e do compósito β -FeOOH/ PC-AC/EDA estão apresentadas a seguir (figura 39).

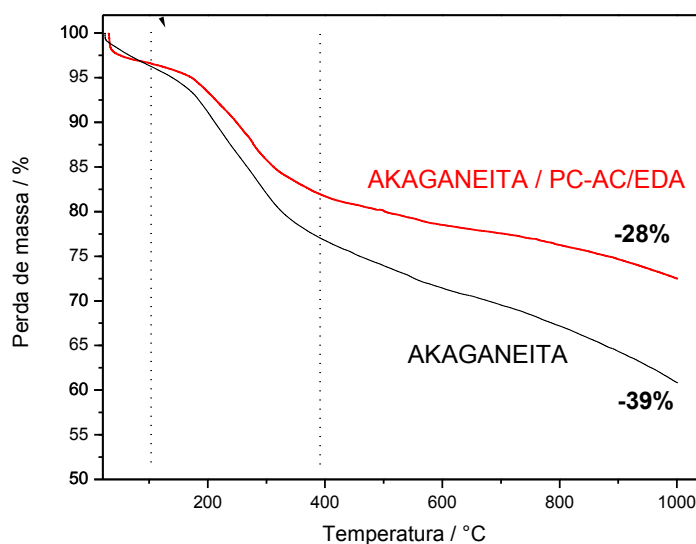


Figura 39. Curvas termogravimétricas de β -FeOOH e de β -FeOOH/PC-AC/ EDA. (N₂, 10°C/min)

Ao todo, o compósito perdeu 28% da sua massa inicial enquanto a akaganeíta perdeu 39%. Essa observação é inesperada, pois o compósito possui PC-AC/EDA além da matriz oxihidróxido de ferro. Isso foi comprovado pelo difratograma na figura 27. Os pontos de carbonos se evaporam aos poucos a partir de temperaturas acima de 300°C. Na formação do compósito, os PC-AC/EDA possuem carga superficial negativa, portanto eles podem estabilizam os íons Fe³⁺ competindo com as moléculas de água. Isso diminui assim o aprisionamento de água da estrutura do compósito. A competição entre os PC e as moléculas de águas para estabilizar os íons de Fe³⁺ ocorre devido aos grupos carboxílicos e hidroxilas dos PC. [46,47]. É possível haver formação de quelatos na estabilização do ferro pelos PC favorecendo uma maior entropia no sistema reacional.

VOLTAMETRICA CÍCLICA - β -FeOOH / PC-AC/EDA

O voltamograma no ciclo de 50 mV para o compósito β -FeOOH / PC-AC/EDA

apresenta valor de 1,4 V para o potencial de oxidação (figura 33). A energia da banda de valência é de -5,9 eV.

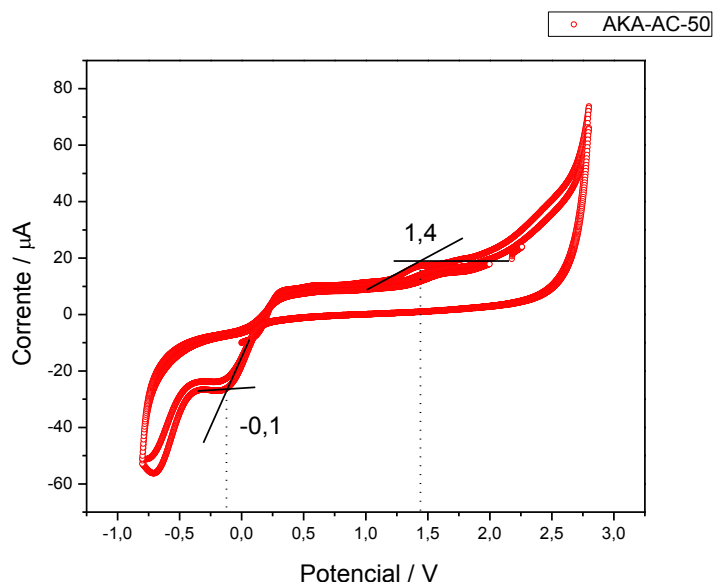


Figura 40. Voltamograma do β -FeOOH / PC-AC/EDA

5.2.2.3 AKAGANEÍTA / PC-RIC (β -FeOOH / PC-RIC)

O composto akaganeíta / PC-RIC apresentou uma coloração marrom alaranjada como a akaganeíta sintetizada e brilho terroso.



Figura 41. Foto do composto β -FeOOH / PC-RIC

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAMERVELHO - β -FeOOH / PC-RIC

A figura 42 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho para akaganeíta e o composto β -FeOOH / PC-RIC. A comparação dos dois espectros mostrou que as vibrações das ligações no composto absorvem energia de mesmo número de onda que a akaganeíta. Disso, conclui-se que a matriz do composto é constituída de akaganeíta.

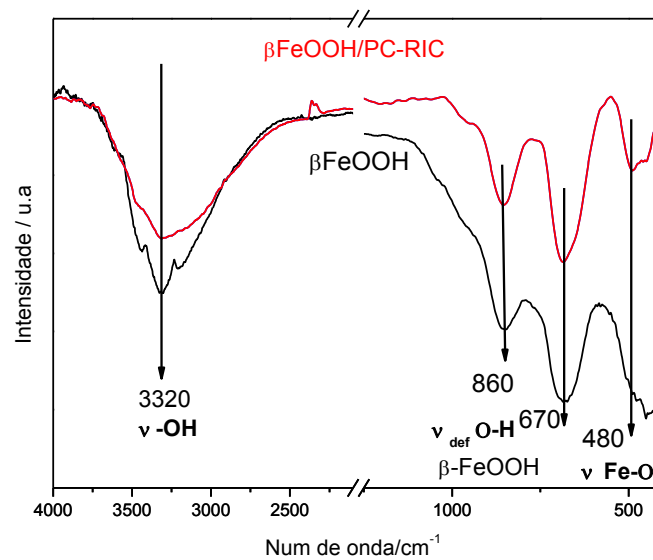


Figura 42. Espectro de absorção na região do infravermelho da $\beta\text{-FeOOH}$ / PC-RIC e akaganeíta.

DIFRATOMETRIA DE RAIOS – X - $\beta\text{-FeOOH}$ / PC-RIC

Os difratogramas (figura 43) da akaganeíta e do compósito $\beta\text{-FeOOH}$ / PC-RIC apresentaram como principal diferença o pico largo no ângulo (2θ) 22° que é típico às estruturas de carbono. Em acordo com o resultado obtido na espectroscopia de absorção na região do infravermelho, o difratograma do compósito $\beta\text{-FeOOH}$ / PC-RIC mostra que houve formação da akaganeíta como matriz do compósito e ainda que houvesse incorporação dos pontos de carbono na estrutura.

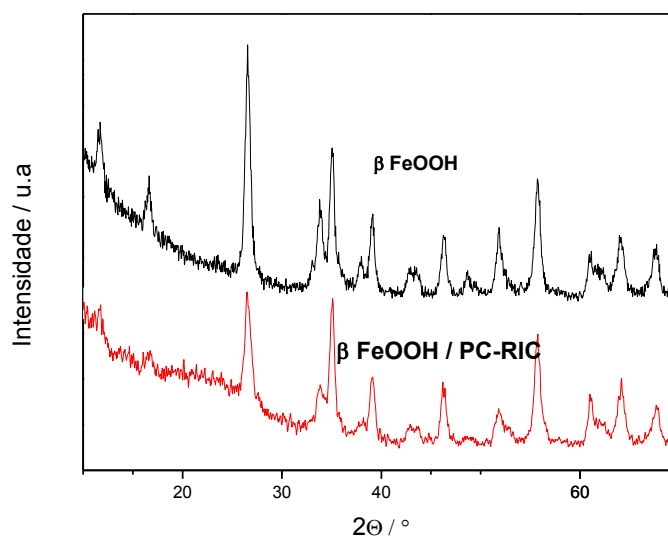


Figura 43. Difratogramas da $\beta\text{-FeOOH}$ / PC- RIC e da akaganeíta.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO – β -FeOOH / PC-RIC

As imagens do compósito β -FeOOH / PC-RIC obtidas por microscopia eletrônica de varredura (figura 44) apresenta bastões alinhados em grupo. Como, descrito anteriormente, essa morfologia é condizente com uma matriz akaganeíta.

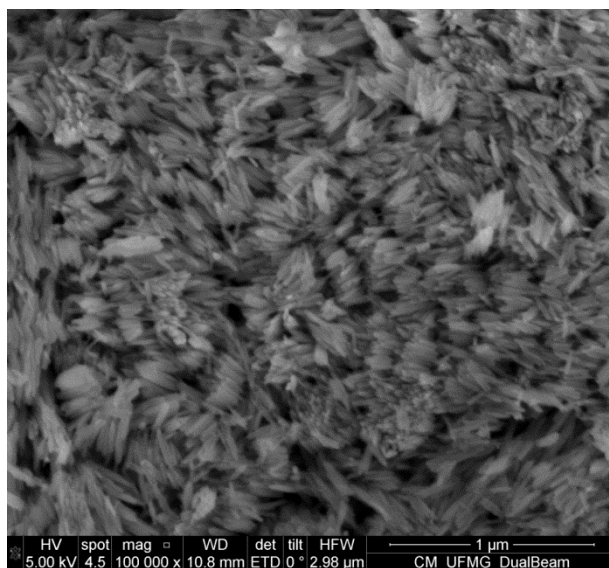


Figura 44. Imagem da MEV para β -FeOOH / PC- RIC.

A média calculada do comprimento das partículas do compósito foi 98 nm. Esse valor é muito próximo do comprimento médio da akaganeíta (96 nm). Diferente dos PC-AC/EDA, a adição dos PC-RIC não influenciou o tamanho de partícula da matriz akaganeíta. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão destacam franjas reticulares nas partículas do compósito (Figura 46).

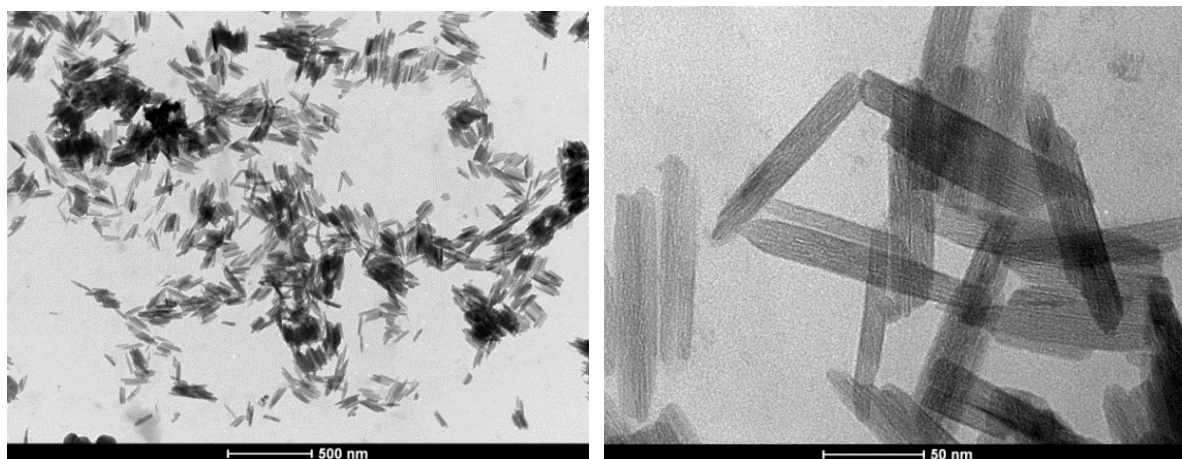


Figura 46. Imagem da MET para β -FeOOH / PC- RIC.

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA - β -FeOOH / PC-RIC

O compósito β -FeOOH / PC-RIC sofreu 3 perdas de massas. A primeira, até 178 °C, é

devida evaporação da água adsorvida (-6%). A segunda perda (-14%) até 441 °C é relativa perda de PC-RIC e à desidratação de parte de oxihidróxido de ferro até formação da hematita. Até 988°C, completa-se a formação da hematita (-9%). A curva termogravimétrica está apresentada na figura 47.

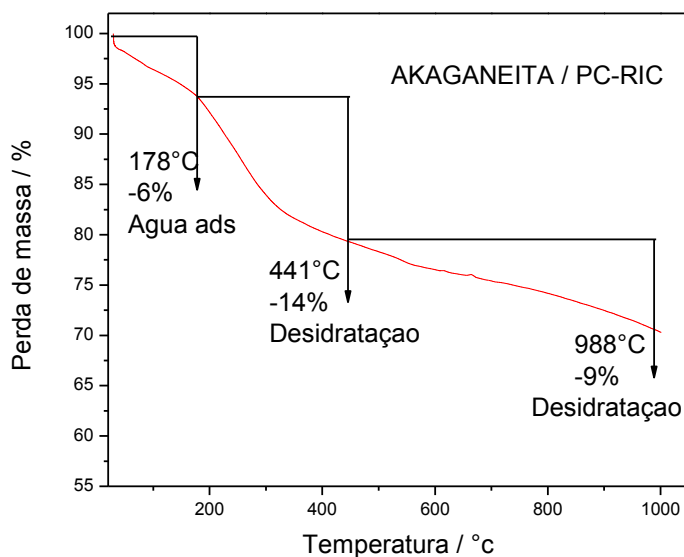


Figura 47. Curva termogravimétrica - β -FeOOH / PC-RIC. (N_2 , $10^\circ C/min$)

As sucessivas perdas em função da temperatura estão propostas a seguir:

(25 °C) β -FeOOH/ PC-RIC + H_2O ads + H_2O cristalização

178°C \rightarrow β -FeOOH/ PC-RIC + H_2O cristalização

448°C \rightarrow β -FeOOH + α -Fe₂O₃

988 °C \rightarrow α -Fe₂O₃

A figura 48 mostra as curvas termogravimétricas da akaganeíta sintetizada e do compósito β -FeOOH/ PC-RIC.

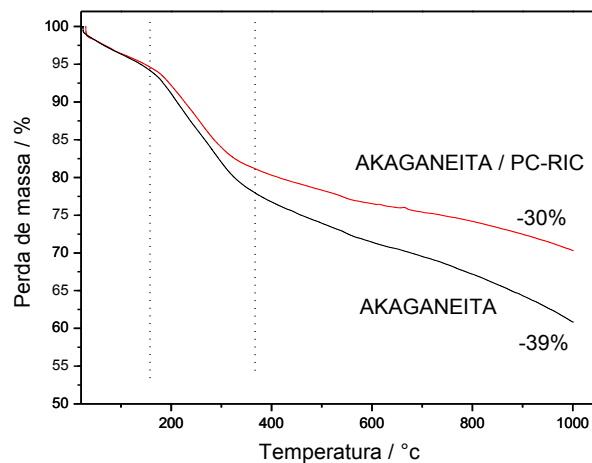


Figura 48. curvas termogravimétricas de β -FeOOH e de β -FeOOH/PC-RIC. (N_2 , $10^\circ C/min$)

Ao aumentar a temperatura, o compósito perdeu um total de 30% da sua massa inicial enquanto a akaganeíta perdeu 39%. Como no caso do β -FeOOH/PC-AC/EDA, essa observação é inesperada. A perda dos pontos de carbonos da estrutura do compósito é esperada a partir de temperaturas acima de $300^\circ C$ [26]. O que explica uma menor perda de massa do compósito em relação a akaganeíta é a competição entre os pontos de carbono e as moléculas de água dificultando o aprisionamento de moléculas de água da estrutura do compósito. Esse fenômeno foi descrito para o compósito β -FeOOH/PC-AC/EDA. De forma análoga, essa competição é apresentada para o compósito β -FeOOH/PC-RIC.

VOLTAMETRICA CÍCLICA - β -FeOOH / PC-RIC

A figura 50 apresenta o voltamograma no ciclo de 50 mV para o compósito β -FeOOH/PC-RIC. O potencial de oxidação foi igual a 1,6 V. Dessa forma, o valor calculado de energia da banda de valência é de -6,1 eV.

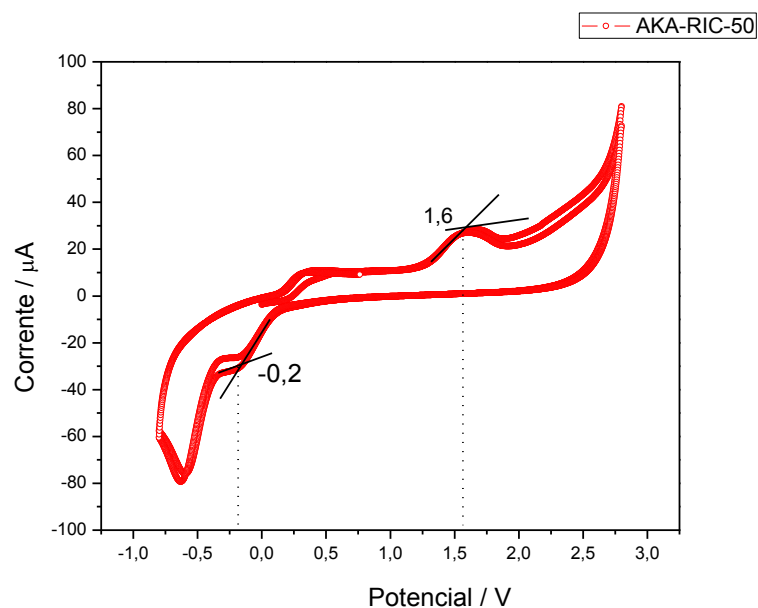


Figura 50. Voltamograma do β -FeOOH / PC-RIC.

5.2.3 FERRIDRITA E SEUS COMPÓSITOS

A caracterização dos compósitos será discutida em comparação com a caracterização da ferridrita sintetizada. Diferentes dos outros óxidos metálicos estudados (hematita e akaganeíta), a fórmula da ferridrita ainda está discutida. As propostas de fórmula são $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [68], $\text{Fe}_5(\text{O}_4\text{H}_3)_3$ [69] e $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 2(\text{H}_2\text{O})_6$ [70]. A ferridrita é conhecida como óxido de ferro hidratado, como seu nome indica. Ela tem uma elevada área superficial e adsorve o CO_2 do ar com facilidade. Existe duas principais formas de ferridrita, a ferridrita duas linhas e a ferridrita 6 linhas. O número de linhas é o número de picos que aparecem no difratograma dessas estruturas. Nesse trabalho, obteve-se a ferridrita duas linhas.

5.2.3.1 FERRIDRITA

A ferridrita sintetizada apresenta uma coloração marrom escuro a preta. Após seca, ela forma pedacinhos densos com brilho terroso.



Figura 51. Foto da ferridrita

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO IV – Ferridrita

A figura 52 apresenta o espectro de absorção na região do IV para a ferridrita. A banda intensa e larga em 3300 cm^{-1} é referente ao estiramento de hidroxilas de água adsorvida e água estrutural. Entre 1700 e 1300 cm^{-1} , as bandas são relativas a deformações das ligações O- H de águas estrutural e adsorvida (1625 cm^{-1}). O estiramento da vibração Fe-O absorve em 860 e 650 cm^{-1} . Por ser hidratado, de forma geral o espectro apresenta bandas largas.

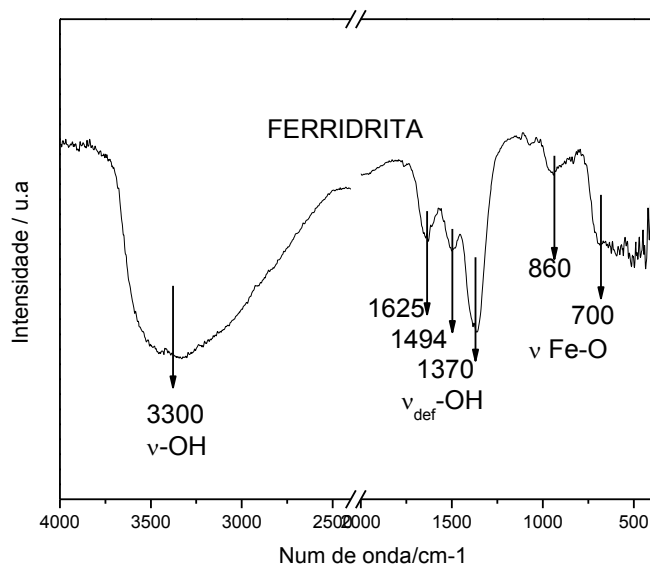


Figura 52. Espectro de absorção na região do infravermelho da ferridrita sintetizada.

DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X – ferridrita

O difratograma da ferridrita (figura 53) apresenta apenas dois picos largos em 35° e 63° , típicos da ferridrita duas linhas [71]. A largura dos picos caracteriza uma estrutura com carácter amorfo.

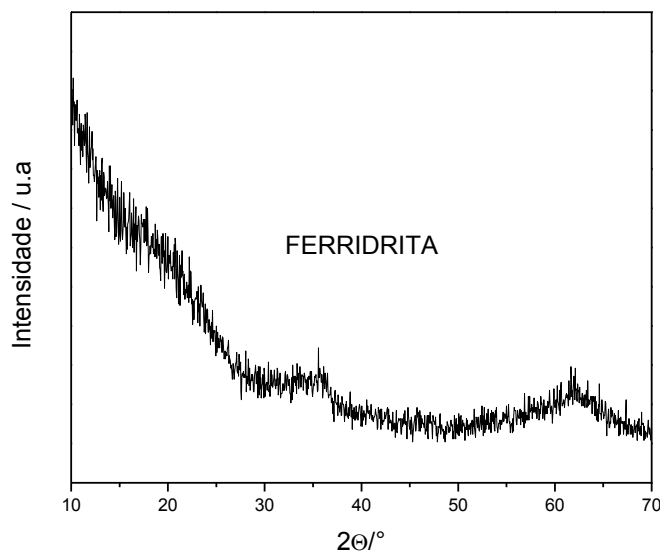


Figura 53. Difratoograma da ferridrita sintetizada.

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – FERRIDRITA

A ferridrita apresenta 3 perdas de massas (figura 54). A primeira até 275 °C é associada a água adsorvida (-19%). Já a segunda perda até 512°C é referente à evaporação de água estrutural e ao início da formação da hematita (-3%). A estrutura então se transforma completamente em hematita até 988°C [72]. A ferridrita apresenta elevada área superficial, é coerente que se tenha uma grande porcentagem de água adsorvida na sua massa. Xu et al. relatam que ao aumentar a temperatura a ferridrita se transforma em hematita apenas após evaporação da água adsorvida e parte da água estrutural. Para a ferridrita sintetizada, a formação da hematita começa em ~275°C.

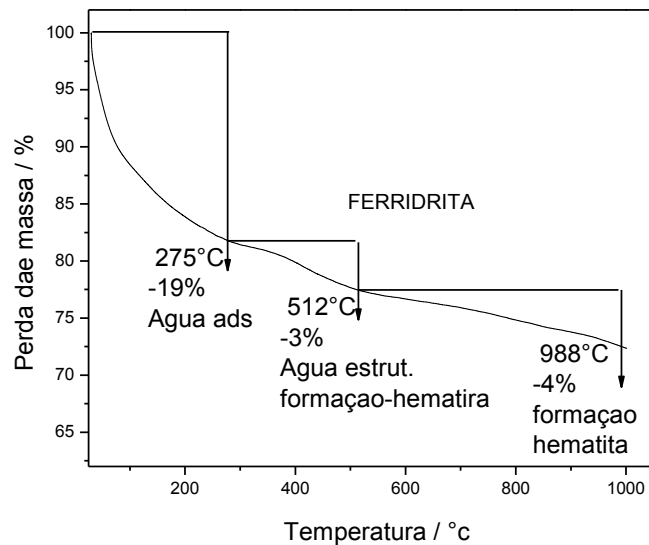


Figura 54. Curva termogravimétrica da ferridrita sintetizada.

5.2.3.2 FERRIDRITA / PC-AC/EDA

O compósito ferridrita/PC-AC/EDA apresenta coloração marrom escuro a preta semelhante à ferridrita. Seu brilho é terroso.



Figura 56. Foto do compósito ferridrita/PC-AC/EDA.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO IV – FERRIDRITA/PC-AC/EDA

A figura 57 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho para a ferridrita e o compósito ferridrita-PC-AC/EDA. Todas as bandas características da ferridrita aparecem no espectro do compósito. Isto é, o estiramento da hidroxila em 3300 cm^{-1} , a deformação das ligações OH entre 1700 e 1300 cm^{-1} e o estiramento Fe-O em ~ 860 e $\sim 650\text{ cm}^{-1}$. No espectro do compósito, de forma geral as bandas são menos largas, isso indica uma menor quantidade de água na estrutura.

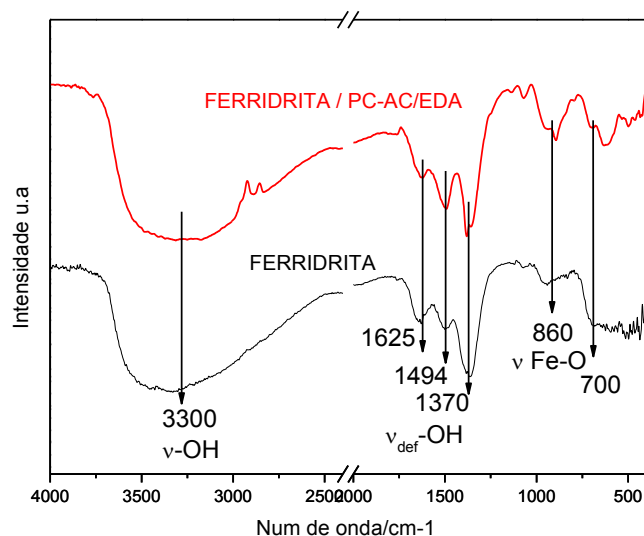


Figura 57. Espectro de absorção na região do infravermelho da ferridrita / PC-AC/EDA.

DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X – ferridrita / PC-AC/EDA

Os difratogramas (figura 58) da ferridrita e do composto ferridrita / PC-AC/EDA apresentaram como principal diferença o pico largo no ângulo (2θ) 22° que é típico às estruturas de carbono. A espectroscopia de absorção na região do infravermelho e Difração de raios-X mostram que houve formação da ferridrita duas linhas como matriz do composto e ainda que houvesse incorporação dos pontos de carbono na estrutura. A adição dos PC-AC/EDA não influenciou a cristalinidade da matriz ferridrita.

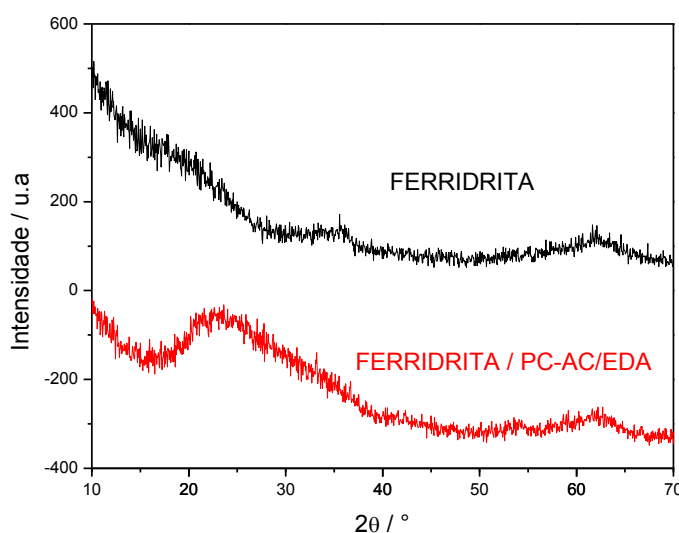


Figura 58. Difratogramas da ferridrita e do composto ferridrita / PC-AC/EDA.

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – FERRIDRITA/ PC-AC /EDA

O compósito ferridrita / PC-AC/EDA apresenta 3 perdas de massas (figura 59). A primeira até 126 °C é associada a água adsorvida (-15%). Já a segunda perda até 310°C é referente à evaporação de água estrutural, os pontos de carbono e ao início da formação da hematita (-8%). A última perda até 988°C é de 7% e com ela ocorre a transformação completa em hematita.

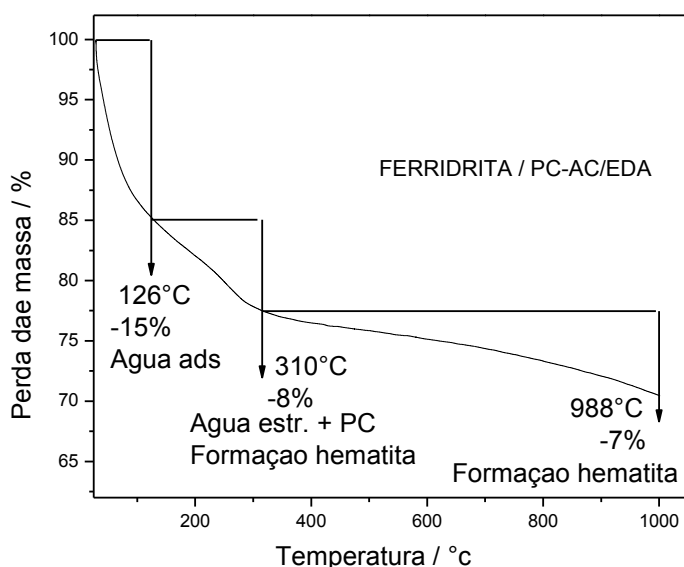


Figura 59. Curva termogravimétrica do compósito ferridrita / PC-AC/EDA.

A formação da hematita começa após 126°C, ou seja, 100°C abaixo ferridrita (275°C). A introdução dos PC-AC/EDA diminui a força de interação da água adsorvida com a matriz ferridrita. (Figura 60)

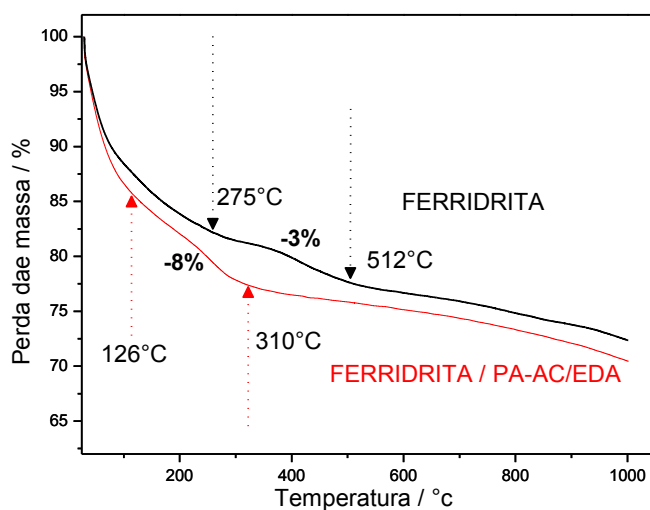


Figura 60. Curvas termogravimétricas da ferridrita e do compósito ferridrita/PC-AC/EDA.

A perda da água estrutural na ferridrita ocorre até 512°C enquanto no compósito, ela ocorre até 310°C. A presença dos PC-AC/EDA também diminui a interação da água estrutura com a ferridrita. Considerando apenas a segunda perda na qual ocorre a perda dos PC, é possível estimar a quantidade de PC-AC/EDA presente no compósito.

$$\begin{aligned} \% \text{ PC-AC/EDA} &= \%(\text{água estrutural} + \text{PC-AC/EDA}) - \%(\text{agua estrutural}) \\ &= (8-3)\% = 5\% \end{aligned}$$

Essa estimativa é verdadeira apenas se a quantidade de moléculas de águas estrutural é a mesma na ferridrita e no compósito.

5.2.3.3 FERRIDRITA / PC-RIC

Como a ferridrita e o compósito ferridrita/PC-AC/EDA, o compósito ferridrita/PC-RIC apresenta coloração marrom escuro a preta e um brilho terroso.



Figura 62. Foto do compósito Ferridrita/ PC-RIC.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO IV – FERRIDRITA/ PC-RIC

Os espectros de absorção na região do infravermelho para a ferridrita e o compósito ferridrita-PC-RIC estão apresentados na figura 63. A semelhança dos dois espectros indica a formação da ferridrita como matriz do compósito. Isto é, o estiramento da hidroxila em 3300 cm^{-1} , a deformação das ligações OH entre 1700 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} e o estiramento Fe-O em ~860 cm^{-1} e ~650 cm^{-1} .

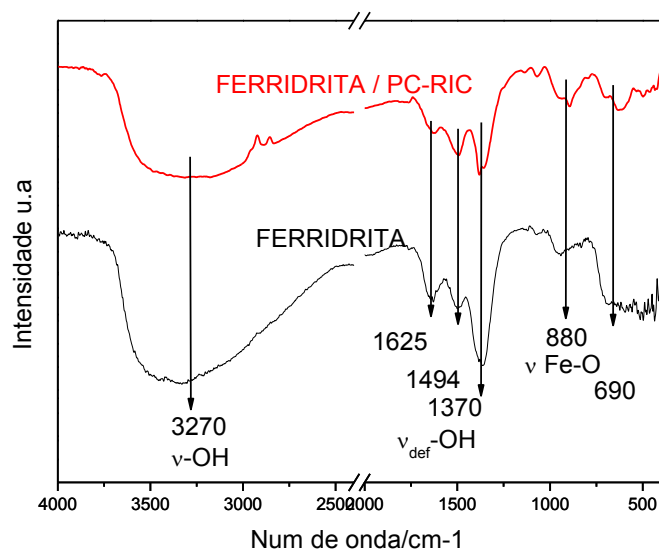


Figura 63. Espectro de absorção na região do infravermelho da ferridrita / PC-RIC.

DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X – ferridrita / PC-RIC

O difratograma (figura 64) do compósito ferridrita / PC-RIC apresentara um pico no ângulo (2θ) 22° . Esse pico largo indica a presença de carbono (PC-RIC) na estrutura do compósito. A semelhança dos difratogramas da ferridrita e do compósito ferridrita/PC-RIC mostra que a matriz do compósito é constituída por ferridrita duas linhas. Essa conclusão está em acordo com a análise por espectroscopia de absorção na região do IV.

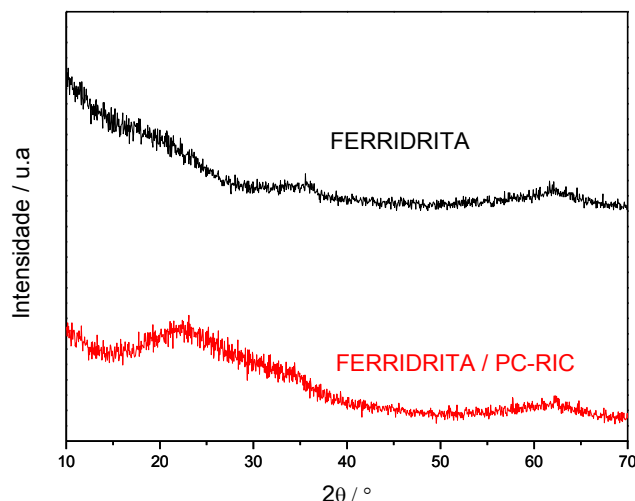


Figura 64. Difratogramas da ferridrita e do compósito ferridrita / PC-RIC.

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – FERRIDRITA/ PC-RIC

A figura 65 apresenta a curva termogravimétrica do compósito ferridrita / PC-RIC.

Nela, destaca-se 2 perdas de massas ao invés de 3 como na curva termogravimétrica da ferridrita. Sugere-se que as perdas de água adsorvida e de água estrutural ocorrem simultaneamente até 288°C. A segunda perda até 988°C é referente a formação da hematita.

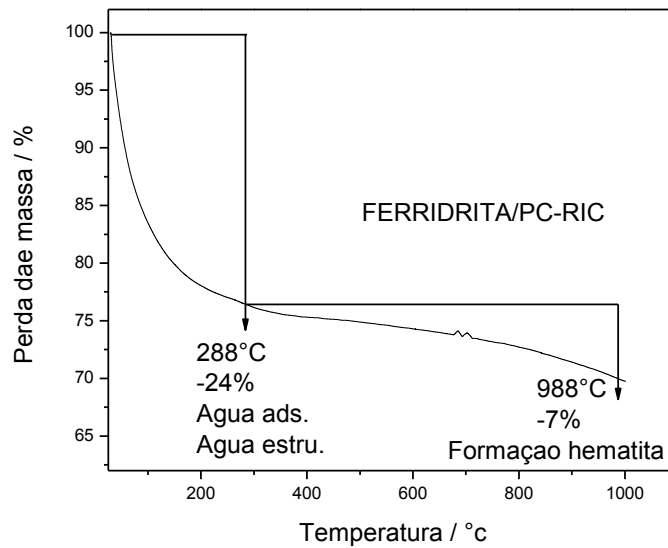


Figura 65. Curva termogravimétrica do composto ferridrita / PC-RIC.

A estimativa da porcentagem de PC-RIC na estrutura do composto não foi obtida devido a dificuldade da quantificação da água estrutural no mesmo. No entanto, a perda total de massa da ferridrita foi de 26% enquanto que a do composto ferridrita/PC-RIC foi de 31%. A figura 66 apresenta as curvas termogravimétricas do composto ferridrita/PC-RIC e da ferridrita sintetizada.

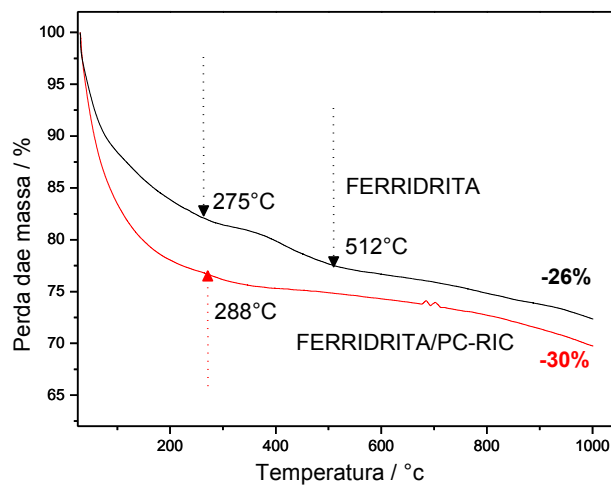


Figura 50. Curvas termogravimétricas da ferridrita e do composto ferridrita/PC-RIC.

RESUMO DA PARTE 2

A tabela a seguir apresenta as principais características entre os óxidos de ferro e seus compósitos.

	Formato	Tamanho	E_{BV}/eV
α -Fe ₂ O ₃	Esférico	60	-6,3
α -Fe ₂ O ₃ /PC-AC/EDA	Esférico	56	-6,1
α -Fe ₂ O ₃ /PC-RIC	Esférico	86	-6,3
β -FeOOH	Bastões	98	-6,2
β -FeOOH/PC-AC/EDA	Bastões	76	-5,9
β -FeOOH/PC-RIC	Bastões	96	-6,1
Ferridrita	Não definido	N/A	N/A
Ferridrita/PC-AC/EDA	Não definido	N/A	N/A
Ferridrita/PC-RIC	Não definido	N/A	N/A

PARTE 3. ENSAIOS FOTOFENTON

TESTES FOTOCATALÍTICOS - FOTOFENTON

As atividades fotocatalíticas dos materiais preparados foram testadas na remoção de coloração de solução do corante azul de metileno. Para um melhor entendimento do sistema, estudou-se a influência do peróxido de hidrogênio e a influência da luz UV no processo fotoFenton. Os fatores que influenciam o processo fotofenton são o pH do meio reacional, a recominação do par elétron-buraco, a cristalinidade do catalisador, etc.

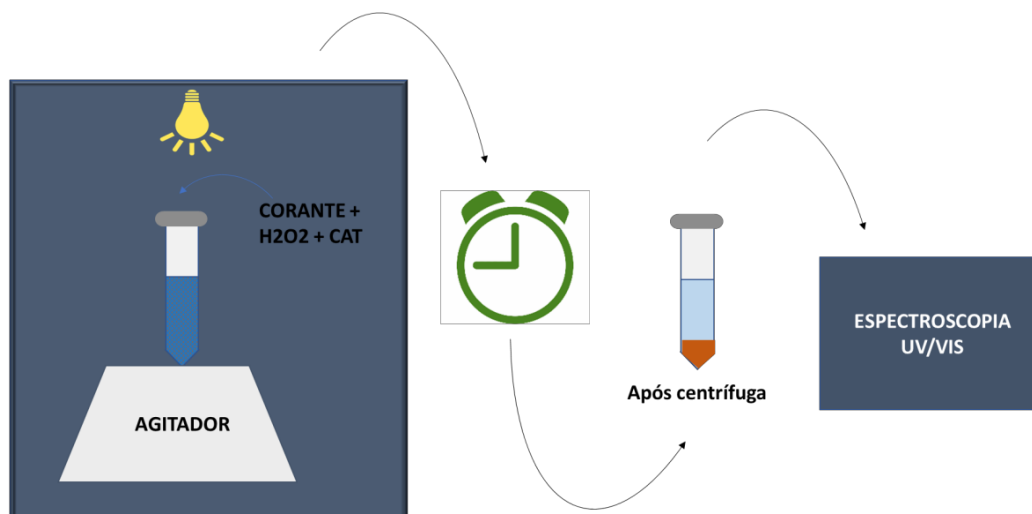
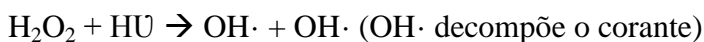


Figura 1. Esquema do ensaio de fotofenton com os compósitos.

Neste trabalho, óxidos de ferros (Fe^{3+}) e seus compósitos foram testados para produção de $\text{OH}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$ a partir do peróxido de hidrogênio para descoloração de soluções de azul de metileno. Uma proposição das reações genéricas envolvidas nas reações fotoFenton está apresentada a seguir:

Decomposição do H_2O_2 por luz UV



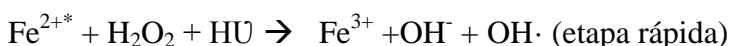
Por ser muito lenta, essa decomposição é auxiliada por catalisador como Fe^{2+} [51]

Formação do catalisador Fe^{2+} a partir de Fe^{3+}



Essa redução é muito lenta, no entanto ela pode ser acelerada pela presença de ligantes doadores como grupos carboxílicos. O band gap e a estabilidade cinética do par elétron-buraco influencia a formação dos íons excitados Fe^{2+*} .

Ação do catalisador



Neste capítulo, os gráficos estudam a descoloração das soluções em função do tempo. A curva de calibração (Figura 2) do corante permitiu correlacionar as absorvâncias com as concentrações.

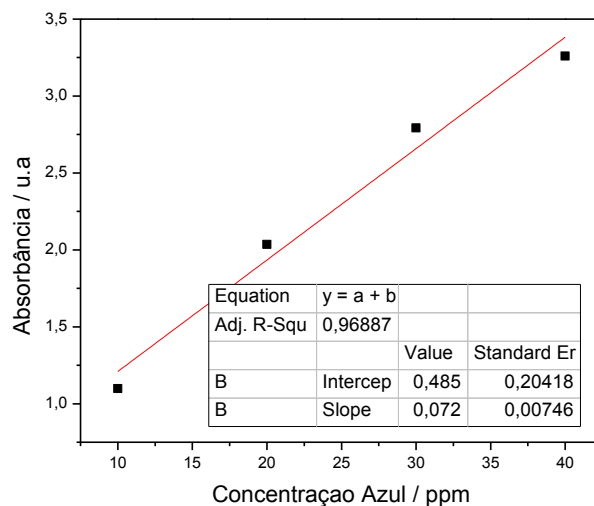


Figura 2. Curva de calibração do azul de metileno.

A descoloração é calculada pela fórmula: $\text{Descoloração} = 1 - \left(\frac{C_x}{C_0}\right)$, C_x é a concentração do corante na solução em um determinado tempo x e C_0 é a concentração inicial.

REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE NA AUSÊNCIA DE FOTOCATALISADOR.

O corante azul de metileno apresenta coloração azul quando dissolvido em água. A forma reduzida (na figura 3) do azul de metileno apresenta coloração azul pois é nessa forma que se tem um maior número de ligações duplas conjugadas. Assim, na presença de oxidante, como o oxigênio O_2 , o corante é azul. A coloração azul do índigo de carmim é devida a região central da sua molécula.

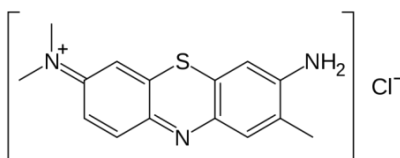


Figura 3. Estrutura química dos corantes azul de metileno.

A descoloração do corante azul de metileno foi estudada sob luz ultravioleta, na presença de peróxido de hidrogênio e em sistema com peróxido de hidrogênio e luz ultravioleta (Figura 4).

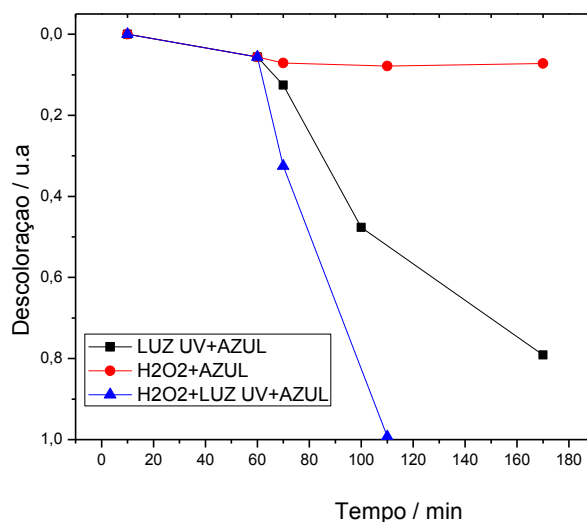


Figura 4. Descoloração do corante azul de metileno fotofenton, fenton e fotocátalise.

O corante catiônico (azul de metileno) é sensível à luz UV. A ação do peróxido de hidrogênio apenas não removeu a coloração das soluções do corante no tempo de estudo. A associação de H_2O_2 e luz UV promoveu uma descoloração mais rápida do que a luz UV apenas. Analisou-se primeiramente a adsorção do corante na superfície dos óxidos metálicos e dos seus compósitos.

Para todos os experimentos realizados neste trabalho, a concentração de azul de metileno foi de 40 ppm (10 mL). Quando utilizado, o volume de água oxigenada (35% v.v) foi de 5 μ L. As reações com adição de H_2O_2 e luz UV são denominadas fotoFenton e as com a presença de H_2O_2 apenas ou luz UV apenas são chamadas de Fenton e fotocátalise respectivamente.

DESCOLORAÇÃO DE SOLUÇÕES DE AZUL DE METILENO POR HEMATITA E SEUS COMPÓSITOS – FOTOFENTON (H_2O_2 + luz UV)

A figura 5 a seguir apresenta as descolorações por fotofenton (luz UV+ H_2O_2) das soluções de azul de metileno (40 ppm).

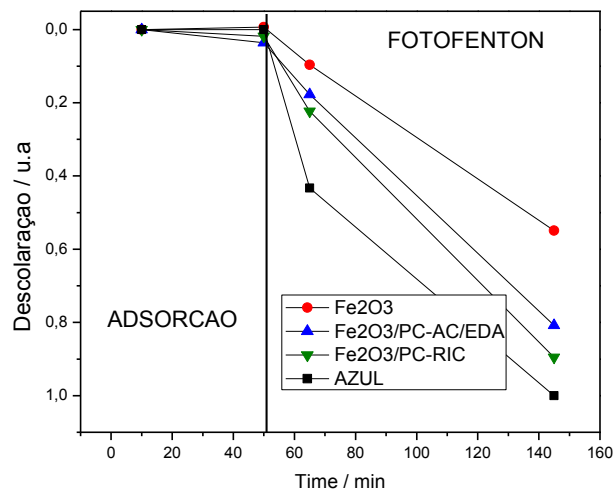
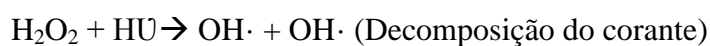


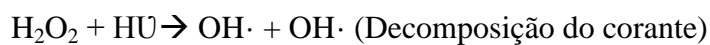
Figura 5. Descoloração do corante azul de metileno por fotofenton – hematita e seus compósitos.

Por ser um corante catiônico, a adsorção do azul de metileno na superfície positiva dos óxidos de ferro é dificultada por repulsão eletrostática. Ao adicionar água oxigenada e a irradiação da luz UV, a ausência de qualquer uma das espécies sólidas testadas promoveu uma remoção mais rápida do azul de metileno. A hematita sintetizada apresentou a descoloração mais lenta. Apesar de ser um semiconductor com band gap relativamente baixo, a hematita apresenta uma rápida recombinação do par elétron buraco impedindo uma alta eficiência em fotofenton [26]. Uma proposta da explicação do que ocorre no meio reacional está apresentada a seguir.

H₂O₂ + Luz UV (sem catalisador)



H₂O₂ + Luz UV + hematita sintetizada



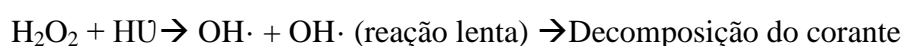
$\text{Fe}^{3+} + \text{HU} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ (reação lenta). A ausência de ligantes doadores na hematita dificulta a redução.

$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+*}$. A rápida recombinação do par elétron-buraco dificulta a formação Fe^{2+*} .

Assim a ação do catalisador $\text{Fe}^{2+*} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HU} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}\cdot$ não ocorre de forma eficiente.

É possível que haja adsorção de H₂O₂ na superfície da hematita ou dos seus compósitos. Há então menos agentes oxidantes disponíveis na solução para descoloração por fotoFenton. Isso explica uma maior eficiência na descoloração sem os catalisadores.

H₂O₂ + Luz UV + compósitos



$\text{Fe}^{3+} + \text{HU} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ Reação acelerada pela presença de ligantes com grupos carboxílicos. A redução ocorre devido à transferência metal-ligante.

$\text{Fe}^{2+} + \text{HU} \rightarrow \text{Fe}^{2+*}$ Formação da espécie excitada Fe^{2+*} .

Assim a ação do catalisador $\text{Fe}^{2+*} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HU} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}\cdot$

A descoloração é em grande parte promovida pela homólise do peróxido de hidrogênio em radicais OH. Sugere-se que a presença da hematita e seus compósitos diminui a disponibilidade dos radicais $\cdot\text{OH}$ devido à adsorção de H_2O_2 . A presença dos PC nos compósitos favorece a formação de Fe^{2+} que catalisam a redução de H_2O_2 . Assim, a ordem de eficiência da descoloração é: branco > compósitos da hematita > hematita sintetizada.

INFLUÊNCIA DO H_2O_2 – FENTON. (Hematita e seus compósitos)

A figura 7 a seguir apresenta as descolorações por fenton (H_2O_2) das soluções de azul de metileno (40 ppm).

Na fotofenton, a descoloração foi principalmente devido a formação de radicais $\cdot\text{OH}$ a partir de H_2O_2 com a luz UV. Na ausência de luz UV, a formação dos radicais OH a partir de H_2O_2 é dificultada.

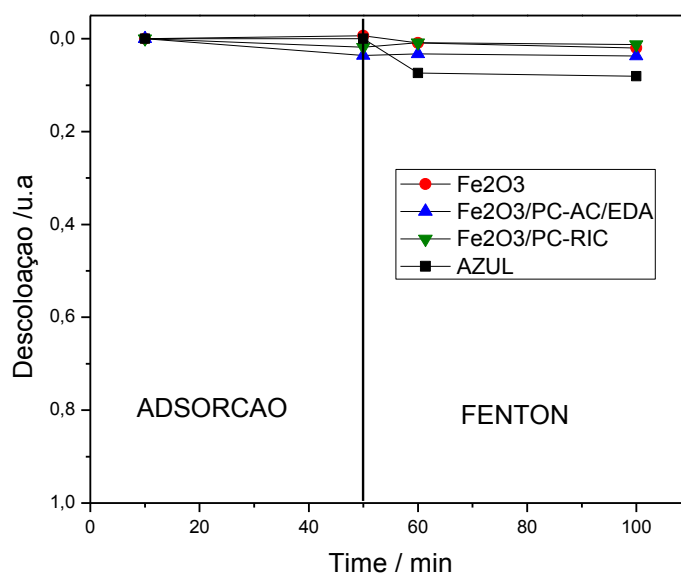


Figura 7. Descoloração do corante azul de metileno por fenton – hematita e seus compósitos.

H_2O_2 , oxidante moderado.

Não decompõe o corante de forma eficiente.

H_2O_2 + hematita sintetizada / compósitos

$H_2O_2 \rightarrow$ Decomposição muito lenta do corante

Fe^{3+} não foi reduzido em Fe^{2+} no tempo do experimento devido à ausência de luz.

INFLUÊNCIA DA LUZ UV – FOTOCATÁLISE. (Hematita e seus Compósitos)

A figura 7 a seguir apresenta as descolorações sob luz UV e sem adição de H_2O_2 das soluções de azul de metileno (40 ppm).

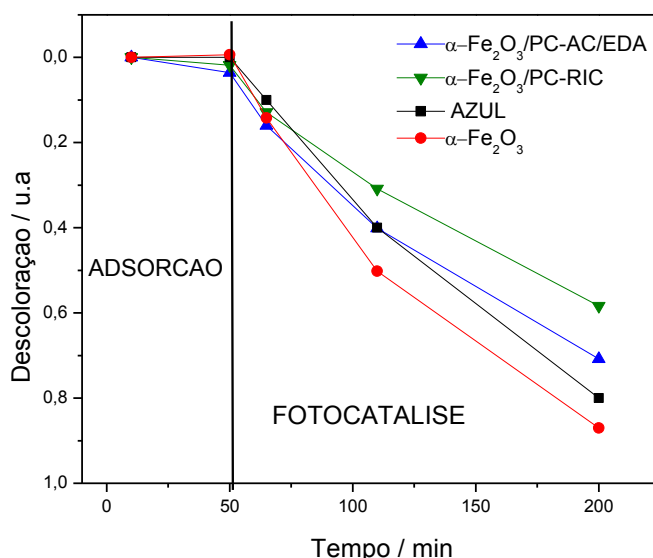


Figura 9. Descoloração do corante azul de metileno por fotocatalise – hematita e seus compósitos.

Como visto no início do capítulo, os corantes azul de metileno e índigo de carmim são sensíveis a luz. Portanto, na fotocatalise, a descoloração é majoritariamente devido a ação da luz UV.

A hematita apresentou a descoloração mais rápida comparada com os compósitos e a única aplicação da luz UV. É importante lembrar que no processo fotoFenton, a hematita tinha apresentado a descoloração menos eficiente. A ausência de peróxido de hidrogênio exclui a explicação desse fato pela quantidade de radicais OH nas soluções. Luz UV (sem catalisador)
Degradação do corante por luz UV.

Luz UV + hematita sintetizada

$Fe^{3+} + \text{AZUL (reduzido)} + \text{HU} \rightarrow Fe^{2+} + \text{Azul (oxidado)}$ Na presença de hematita, sugere-se que o azul de metileno age como doador de elétron e reduz o Fe^{3+} . Assim além da degradação por luz UV, a oxidação do corante promove a descoloração da solução.

Luz UV + compósitos

$Fe^{3+} + \text{HU} \rightarrow Fe^{2+}$ Os pontos de carbono são diretamente ligados a matriz óxido de ferro. A irradiação de luz UV possibilita a redução do Fe^{3+} em Fe^{2+} devido à presença dos PC. Dessa

forma o azul de metileno reduzido não age como redutor e não ocorre a oxidação do mesmo.

A ordem de eficiência dos catalisadores é apresentada a seguir:



Essa ordem é inversamente proporcional a ordem observada no processo fotoFenton. Como sugerido acima, quanto menor for a tendência de formar Fe^{2+} devido a presença dos PC, menor será a descoloração do corante em solução.

DESCOLORAÇÃO DE SOLUÇÕES DE AZUL DE METILENO POR AKAGANEITA E SEUS COMPÓSITOS – FOTOFENTON (H_2O_2 + luz UV)

A figura 10 a seguir apresenta as descolorações por fotofenton (luz UV+ H_2O_2) das soluções de azul de metileno (40 ppm) por akaganeíta e seus compósitos.

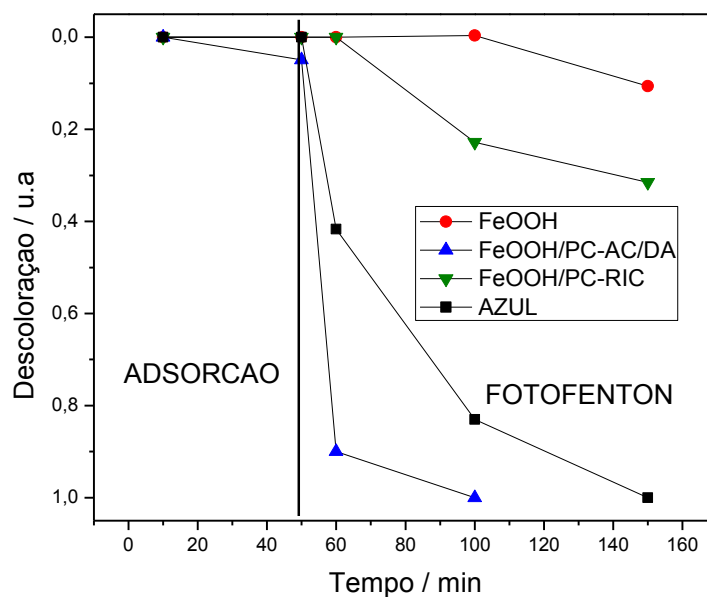
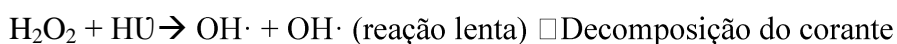


Figura 10. Descoloração do corante azul de metileno por fotofenton – akaganeíta e seus compósitos.

O compósito $\beta\text{-FeOOH} / \text{PC-AC/EDA}$ promoveu a descoloração mais eficiente. A ordem decrescente das descolorações por fotofenton é $\beta\text{-FeOOH} / \text{PC-AC/EDA} >$ Ausência de catalisador $> \beta\text{-FeOOH} / \text{PC-RIC} > \beta\text{-FeOOH}$. A adição dos PC na matriz akaganeíta aumentou a eficiência e atividade fotocatalítica da akaganeíta sintetizada.

A seguir, propõe-se uma explicação sobre a maior eficiência do compósito $\beta\text{-FeOOH} / \text{PC-AC/EDA}$.

H_2O_2 + Luz UV (sem catalisador)



Na presença dos catalisadores, sugere-se que o peróxido de hidrogênio é adsorvido. No entanto, a presença dos PC reduz essa adsorção por serem fortemente ligados aos átomos de ferro. Os PC-AC/EDA apresentam mais grupos oxigenados do que os PC-RIC, com isso, é possível que os átomos de ferro interajam melhor com os PC-AC/EDA do que com os PC-RIC. A adsorção do H₂O₂ nos catalisadores é então menor na superfície de β-FeOOH / PC-AC/EDA e maior na superfície da akaganeíta sintetizada. Assim, quanto maior a adsorção do peróxido de hidrogênio no catalisador, menor a eficiência na descoloração.

H₂O₂ + Luz UV + akaganeíta sintetizada

H₂O₂ + HU → OH· + OH· (reação lenta) □ Decomposição do corante

Fe³⁺ + HU → Fe²⁺ (reação lenta). A ausência de ligantes doadores na akaganeíta dificulta a redução.

Assim a ação do catalisador Fe^{2+*} + H₂O₂ + HU → Fe³⁺ + OH⁻ + OH· não ocorre de forma eficiente para akaganeíta.

H₂O₂ + Luz UV + compósitos

H₂O₂ + HU → OH· + OH· (reação lenta) □ Decomposição do corante

Fe³⁺ + HU → Fe²⁺ Reação acelerada pela presença de ligantes com grupos carboxílicos. A redução ocorre devido a transferência metal-ligante.

Assim a ação do catalisador Fe^{2+*} + H₂O₂ + HU → Fe³⁺ + OH⁻ + OH·

INFLUENCIA DO H₂O₂ – FENTON. (Akaganeíta e seus compósitos)

A figura 13 a seguir apresenta as descolorações das soluções de azul de metileno (40 ppm) com adição de H₂O₂ e na ausência de luz UV utilizando akaganeíta e seus compósitos.

A figura 3 no início do capítulo mostra que os corantes são sensíveis a luz UV. A ausência dela dificulta a descoloração dos corantes mesmo com adição de peróxido de hidrogênio. A figura abaixo apresenta uma alta descoloração da solução de azul de metileno utilizando o compósito β-FeOOH / PC-AC/EDA na ausência de luz UV. Assim, a presença ou não da luz não afetou sua eficiência.

Dos Santos et al. relatam que os Fe³⁺ da akaganeíta podem ser reduzido a Fe²⁺ quando reagem com excesso de H₂O₂ formando radicais OH·. As condições utilizadas pelos autores foi de 10 mg de catalisador (akaganeíta) e 0,1mL de H₂O₂. [80].

Fe³⁺ + H₂O₂ → Fe²⁺ + HOO· + H⁺

Fe²⁺ + H₂O₂ → Fe³⁺ + HO· + OH⁻

No presente trabalho, utilizou-se 10 mg de catalisador e apenas 5 uL de H₂O₂. Portanto, é coerente que não haja formação de radical hidroxila ao utilizar a Akaganeíta. No entanto, os

compósitos apresentam um descoloração nessas mesmas condições. Os compósitos β -FeOOH / PC-AC/EDA e β -FeOOH / PC-RIC apresentam grupos carboxílicos nas suas estruturas e os PC são ótimos doadores de elétrons. A presença dos PC nos compósitos facilita a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} . E assim formam-se as espécies $\text{HOO}\cdot$ e $\text{HO}\cdot$.

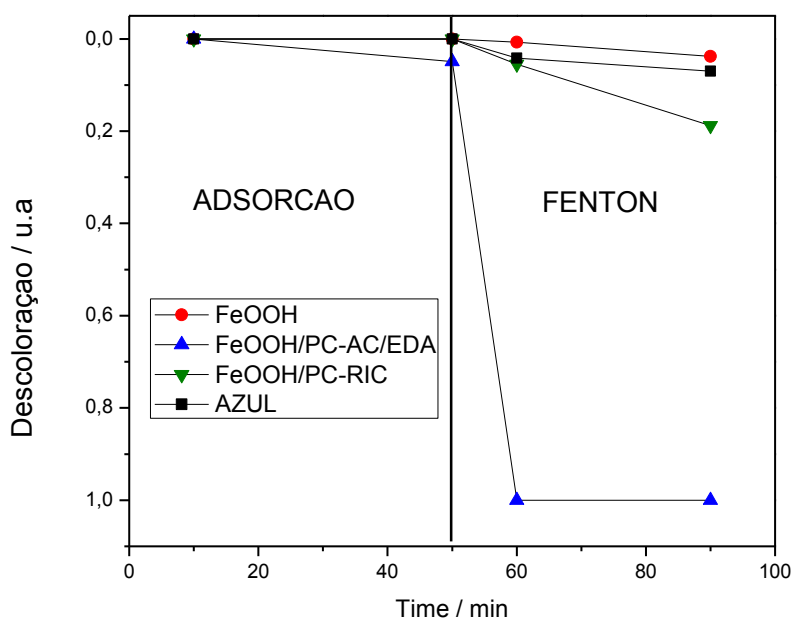


Figura 13. Descoloração do corante azul de metileno por Fenton – akaganeíta e seus compósitos.

INFLUÊNCIA DA LUZ UV – FOTOCATÁLISE. (Akaganeíta e seus compósitos)

A figura 14 a seguir apresenta as descolorações das soluções de azul de metileno (40 ppm) na presença de luz UV sem adição de H_2O_2 utilizando akaganeíta e seus compósitos. Observa-se que na ausência dos catalisadores, a descoloração por fotocatalise foi mais eficiente. Dessa forma, a presença de peróxido de hidrogênio é um agente indispensável na descoloração do azul de metileno quando se utiliza os compósitos β -FeOOH / PC-AC/EDA e β -FeOOH / PC-RIC.

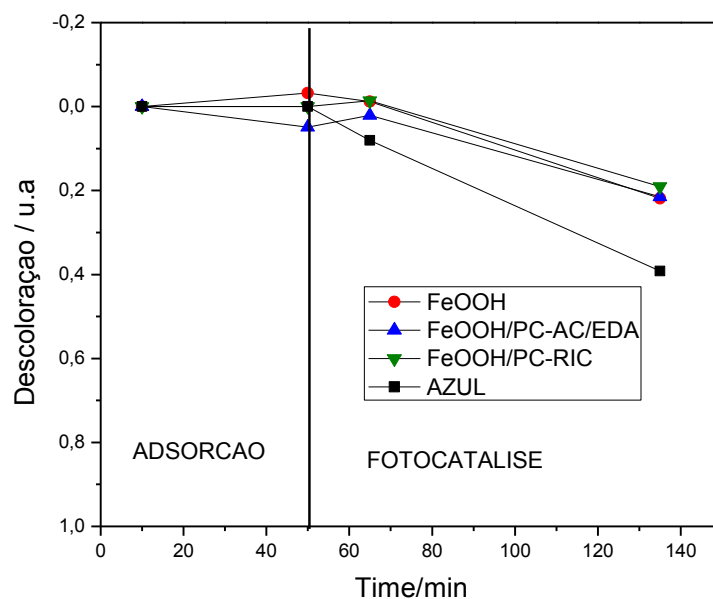


Figura 14. Descoloração do corante azul de metileno por fotocatalise – akaganeíta e seus compósitos.

DESCOLORAÇÃO DE SOLUÇÕES DE AZUL DE METILENO E INDIGO DE CARMIN POR FERRIDRITA E SEUS COMPÓSITOS – FOTOFENTON (H_2O_2 + luz UV)

A figura 15 a seguir apresenta as descolorações das soluções de azul de metileno (40 ppm) na presença de luz UV e de H_2O_2 utilizando a ferridrita e seus compósitos.

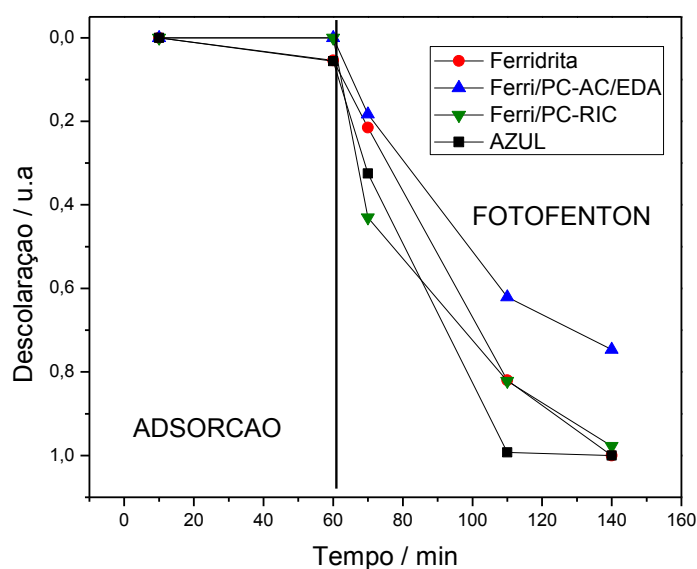


Figura 15. Descoloração do corante azul de metileno por fotofenton – ferridrita e seus compósitos.

A descoloração das soluções é governada pela ação dos radicais hidroxila formados a partir de H_2O_2 sob luz UV. Com isso o sistema sem óxido de ferro forneceu a maior descoloração. É importante mencionar que ao adicionar H_2O_2 aos sistemas contendo a ferridrita ou seus compósitos, houve formação de bolhas. Por ter H_2O_2 , sugere-se que são moléculas de O_2 . A formação do gás oxigênio indica que o catalisador promove a dissociação do peróxido de oxigênio em água e oxigênio sem passar pelos intermediários radicalar $\cdot OH$.

INFLUENCIA DE H_2O_2 – FENTON. (Ferridrita e seus compósitos)

A figura 17 a seguir apresenta as descolorações das soluções de azul de metileno (40 ppm) com adição de H_2O_2 e sem irradiação de luz UV utilizando a ferridrita e seus compósitos.

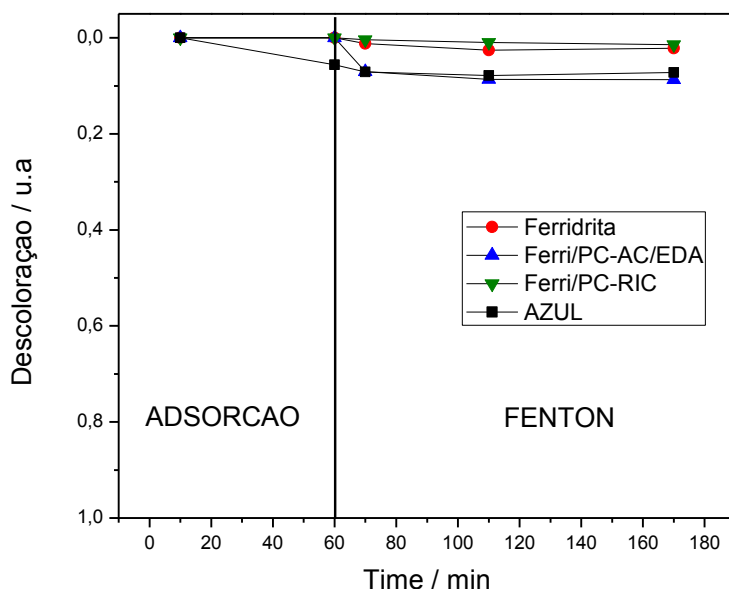


Figura 17. Descoloração dos corantes azul de metileno por fenton – ferridrita e seus compósitos.

Sugeriu-se anteriormente que ao utilizar a ferridrita, a descoloração das soluções era governada pela dissociação do peróxido de hidrogênio em radicais OH na ação da luz. Ao analisar a reação por Fenton, ou seja sem irradiação UV, a ineficiência do H_2O_2 nas descoloração é a mesma quando se utiliza a ferridrita ou seus compósitos.

Observou-se, no entanto, formação de bolhas de gás nos sistemas com os sólidos. Isso indica que os materiais consomem o peróxido de oxigênio e o transformam em H_2O e O_2 sem passar pelos intermediários radicalares. Como as reações sem as ferridritas não apresentam descoloração, a inibição do H_2O_2 em solução não é observada como no processo fotoFenton.

INFLUENCIA DA LUZ UV- FOTOCATÁLISE (Ferridrita e seus compósitos)

A figura 18 a seguir apresenta as descolorações das soluções de azul de metileno (40 ppm) sob luz UV e sem adição de H_2O_2 utilizando a ferridrita e seus compósitos.

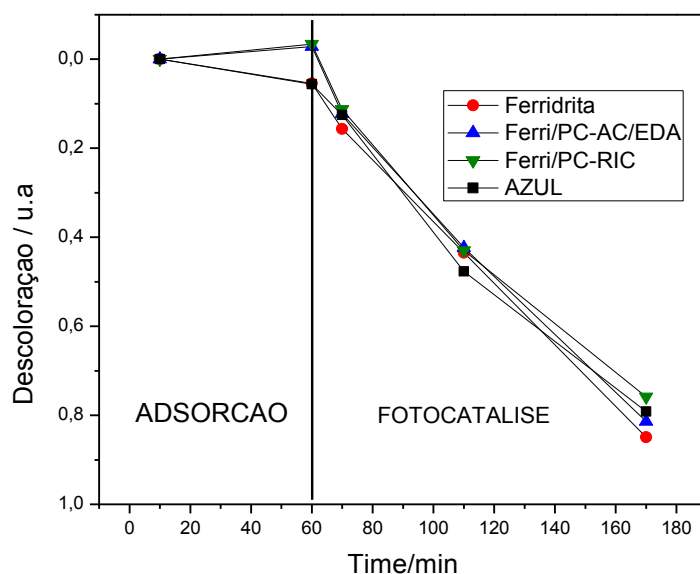


Figura 18. Descoloração dos corantes azul de metileno por fotocatalise – ferridrita e seus compósitos.

A descoloração dos corantes observadas é totalmente devido a ação da luz UV. A presença da ferridrita ou dos seus compósitos não afetou a reação.

RESUMO DA PARTE 3

ADSORÇÃO

O corante azul de metileno não foi adsorvido por nenhum dos materiais testados, isso é devido a repulsão eletrostática.

Os compósitos com PC-AC/EDA apresentaram menor adsorção do que os óxidos de ferro iniciais. E os compósitos com PC-RIC apresentaram maior capacidade de adsorção do que seus respectivos óxidos de ferro.

FOTOFENTON

A ferridrita e seus compósitos decompõe o peróxido de hidrogênio em água e oxigênio sem intermediários radicalares $\cdot OH$ e inibem a fotofenton.

Tanto para hematita como para a akaganeíta, a introdução dos PC na estrutura do óxido de

ferro melhorou a atividade catalítica na fotofenton. De todos os óxidos de ferro e compósitos testados, o compósito β -FeOOH/PC-AC/EDA apresentou a melhor atividade na fotofenton para descoloração do corante azul de metileno.

FENTON

Para todos os materiais, a luz UV foi indispensável para descoloração dos corantes, exceto para o compósito β -FeOOH/PC-AC/EDA. A eficiência deste compósito é elevado com e na ausência de luz UV. No entanto, sem H_2O_2 , a akaganeíta e seus compósitos perdem a sua atividade da descoloração do corante azul de metileno.

CAPÍTULO 6: CONCLUSÃO

CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

A obtenção dos pontos de carbono a partir de ácido cítrico e etilenodiamina (PC- AC/EDA) e a partir de óleo de rícino (PC-RIC) foi possível por processo hidrotermal. Os rendimentos quânticos observados foram de 50% para PC-AC/EDA e 9% para PC-RIC. Os dois tipos de pontos de carbono apresentaram grupos oxigenados, ácidos carboxílicos e hidroxilas. Os PC-AC/EDA apresentaram 4,23 mmol/g de grupos funcionais e os PC-RIC 1,17 mmol/g.

A preparação dos óxidos de ferro seguiu o método hidrotermal proposto por Schwertmann. A caracterização por MEV, DRX e espectroscopia de absorção na região do infravermelho de todos os óxidos de ferro, hematita, akaganeíta e ferridrita, evidenciou a formação dos mesmos. O tratamento dos dados obtidos por voltametria cíclica determinou valores de energia da banda de valência igual a -6.3 eV e -6,2 eV para a hematita e akaganeíta respectivamente.

A síntese dos compósitos óxidos de ferro/pontos de carbono seguiu o procedimento proposto por Schwertmann para obtenção dos óxidos de ferro. Os pontos de carbono foram introduzidos antes da nucleação para hematita e ferridrita e após a nucleação para akaganeíta. A caracterização por DRX confirmaram a introdução dos pontos de carbono na estrutura dos compósitos. A espectroscopia de absorção na região do infravermelho, a microscopia eletrônica de varredura e DRX evidenciaram os óxidos de ferro iniciais como matriz dos compósitos. A voltametria cíclica indicou valores de energia de banda de valência diferentes entre os compósitos e seus óxidos de ferro originais. Assim, os compósitos com PC-AC/EDA apresentaram E_{BV} sempre inferior aos seus óxidos de ferro.

A descoloração do corante azul de metileno na ausência dos compósitos ocorreu apenas com ação da luz UV e foi intensificada com adição de peróxido de hidrogênio na presença de luz UV (fotofenton).

De forma geral, os compósitos óxido de ferro/pontos de carbono apresentaram uma melhor descoloração das soluções de corante por fotofenton quando comparado com seus óxidos de ferro originais. Os compósitos com PC-AC/EDA promoveram uma descoloração mais rápida que os compósitos com PC-RIC do mesmo óxido de ferro. Sugere-se que a presença dos PC

nos compósitos atua como doador de elétron para redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} . A ferridrita e seus compósitos não influenciaram uma descoloração adicional dos corantes. O β -FeOOH/PC-AC/EDA, apresentou a descoloração mais rápida por fotofenton e fenton. Esse resultado é importante, pois elimina a necessidade de luz UV para descoloração de solução dos corantes. A introdução dos PC na estrutura dos óxidos de ferro melhoraram as atividades fotocatalíticas dos óxidos de ferro e permitem uma modificação na morfologia dos óxidos de ferros. Os compósitos de akaganeíta promoveram a mais rápida descoloração de solução de azul de metileno quando comparado com os outros compósitos e a akaganeíta sintetizada. Em trabalhos futuros, o compósito β -FeOOH/PC-AC/EDA poderá ser testado em outros sistemas fotocatalíticos como na degradação do benzeno, a reação de evolução de hidrogênio. Para entender melhor o mecanismo de degradação, a espectrometria de massa poderá ser utilizada para definir os produtos de decomposição.

REFERÊNCIAS

- [1] Moan, J. Visible light and UV radiation in Radiation at Home, Outdoors and in the Workplace. Scandinavian Science Publishers, 2001.
- [2] Xu et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments, *Journal of American Society*. 126, 12736–12737, 2004.
- [3] Sun Y. et al., Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence. *Journal of the American Chemical Society*, vol 128, 2006.
- [4] Wang R. et al. Recent progress on carbon quantum dots: synthesis, properties e applications in photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, 2017.
- [4*] Nie et. al, Carbon Dots with Continuously Tunable Full-Color Emission and Their Application in Ratiometric pH Sensing, *Chem. Mater.*, 26 (10), 2014, 3104–3112.
- [5] Sarswat, Prashant; Michael, Free. Light emitting diodes based on carbon dots derived from food, beverage, and combustion wastes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 27642-27652, 2015.
- [6] Tan L. et al. Synthesis of Highly Bright Oil-Soluble Carbon Quantum Dots by Hot-Injection Method with N and B Co- Doping, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 16, 2016.
- [6*] Demchenko P., Dekaliuk M., Novel Fluorescent carbonic nanomaterials for sensing and imaging. *Methods Appl. Fluoresc.*, 1, 42001, 2014.
- [7] Shi, Lim et al. Carbon quantum dots and their applications. *Chem. Soc. Rev.*, 44, 362-381, 2015.
- [8] Maria-Magdalena, Titirici, et al. Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. *Energy Environ. Sci.*, 5, 6796-6822, 2012.
- [9] Qingqing, Fang et al. Luminescence origin of carbon based dots obtained from citric acid and amino group-containing molecules. *Carbon*, 118, 319-326, 2017.
- [10] Yanan, Li et al. Highly sensitive and selective detection of Fe³⁺ by utilizing carbon quantum dots as fluorescent probes. *Chemical Physics Letters*, 705, 1–6, 2018.
- [11] Huijun, Yu et al. Carbon quantum dots/TiO₂ composites for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Journal of Materials Chemistry*, 2, 10, 3344-3351, 2014.
- [12] Luiz, Oliveira et al. Iron oxides and their applications in catalytic processes: a review. *Quím. Nova*, 36, 1, 2013.
- [13] Nicola Sangiorgi et al. Spectrophotometric method for optical band gap and electronic transitions determination of semiconductor materials. *Optical Materials*, 64, 18-25, 2017.

- [14] Mohammad Karimi et al. Amorphous and nanocrystalline hematite photocatalysts synthesized in ferric chloride-choline chloride acting as a green and reactive synthesis medium. *Optik*, 181,816-822, 2019.
- [15] Dong-Liang, Huang et al. Dye-sensitized hematite composite photocatalyst and its photocatalytic performance of aerobic annulation. *Journal of Photochemistry e Photobiology A: Chemistry*, 360, 132-136, 2018.
- [15*] Li, Shan-shan et al. Iron Oxide with Different Crystal Phases (α - and γ -Fe₂O₃) in Electroanalysis and Ultrasensitive and Selective Detection of Lead(II): An Advancing Approach Using XPS and EXAFS. *Analytical chemistry*, 88, 1,2016, 906-14.
- [16] Rochelle M. Cornell, Udo Schwertmann. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Weinheim: Wiley VCH, 2003.
- [17] Jun, Cai et al. Synthesis and Anion Exchange of Tunnel Structure Akaganeite. *Chem. Mater.*,13, 4595-4602, 2001.
- [18] S. Music et al. Thermal decomposition of β -FeOOH. *Materials Letters*, 58, 444–448, 2004.
- [18*] Chen, Sichem et al. Bromate removal by Fe(II)–akaganeite (β -FeOOH) modified red mud granule material. *RSC Adv.*, 6, 2016, 28257-28262.
- [19] J.,Johnston; D.,Lewis. A detailed study of the transformation of ferrihydrite to hematite in an aqueous medium at 92°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 11, 1823-1831, 1983.
- [20] Stacey, Smith et al. Novel Synthesis and Structural Analysis of Ferrihydrite. *Inorg. Chem.*, 51, 6421–6424, 2012.
- [20*] Chappell, Helen et al. Structure of naturally hydrated ferrihydrite revealed through neutron diffraction and first-principles modeling. *Phys. Rev. Materials* 1, 036002, 2017.
- [21] Udo, Schwertmann et al. From Fe(III) Ions to Ferrihydrite and then to Hematite. *Journal of Colloid e Interface Science*, 209, 215–223, 1999.
- [22] J, Zhang et. al. Electrochemical reduction of nitrite and nitric oxide catalyzed by an iron-alizarin complexone adsorbed on a graphite electrode. *Inorganic Chemistry*, 33, 7, 1392–1398, 1994.
- [23] Romero Murilo, Ragi Regiane, Manzoli José, Transistores de alta mobilidade eletrônica (HEMTs): Princípios de operação e características eletrônicas, *Rev. Bras. Ensino Fis.*, vol. 37, 2015.
- [24] R.,Tempelaar et al. Charge Recombination Suppressed by Destructive Quantum Interference in Heterojunction Materials. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 7, 1, 198-203, 2016.
- [25] Bozetine H. et al. Green chemistry approach for the synthesis of ZnO–carbon dots nanocomposites with good photocatalytic properties under visible light. *Journal of Colloid e Interface Science*, vol.465, 2016.
- [26] Araújo T. et al. Hybrid heterostructures based on hematite and highly hydrophilic carbon dots with photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 1802 ,2016.

- [27] Dariani S. et al. Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO₂ nano-sized particles. *Optik*, 127, 2016.
- [28] Dozzi M. et al. Effects of gold nanoparticles deposition on the photocatalytic activity of titanium dioxide under visible light. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, 2009.
- [29] G, Itekin ; H, Ince, Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes. *J. Environ. Manage.*, 85, 816-832, 2007.
- [30] W, Tedder ; G, Pollan. *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III*, American Chemical Society, Washington DC, 1993.
- [31] Zhihui, Xu et al. Template-Free Hydrothermal Synthesis of β -FeOOH Nanorods and Their Catalytic Activity in the Degradation of Methyl Orange by a Photo-Fenton-Like Process. *Open Journal of Inorganic Non-Metallic Materials*, 3, 58-65, 2013.
- [32] Khan M. et al. Metal oxides as photocatalysts. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19, 2015.
- [33] Farah, Chequer et al. *Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact*. Open access peer-reviewed chapter, 2013.
- [34] S. P. Oliveira; I, W. L. L. Silva; I, R. R. Viana. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. *Cerâmica*, 59, 338-344, 2013.
- [35] Graphene quantum dots enhanced photocatalytic activity of zinc porphyrin toward the degradation of methylene blue under visible-light irradiation, *J. Mater. Chem. A*, 3, 8552-8558, 2015.
- [36] Karina, Chaves, et al. Adsorção de índigo carmim em biomassa morta de *Aspergillus niger*. *Eng. sanit. ambient.* 13, 4, 351-355, 2008.
- [37] Schwertmann U., *Iron Oxides in the Laboratory-Preparation and Characterization*, Wiley-VCH, 2, 188, 2000.
- [38] Yaoping, Hu et al. Waste frying oil as a precursor for one-step synthesis of sulfur-doped carbon dots with pH-sensitive photoluminescence. *Carbon*, 77, 775-782, 2014.
- [39] Maria-Magdalena, Titirici et al. Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. *Energy Environ. Sci.* 5, 6796-6822, 2012.
- [40] Xiangcheng, Sun; Yu, Lei. Fluorescent carbon dots and their sensing applications. *Trends in Analytical Chemistry*, 89, 163-180, 2017.
- [41] Y, Zhang et al. Water-soluble, nitrogen-doped fluorescent carbon dots for highly sensitive and selective detection of Hg²⁺ in aqueous solution. *RSC Adv.*, 5, 40393-40401, 2015.
- [42] Hao, Wang et al. Nitrogen-Doped Carbon Dots for "green" Quantum Dot Solar Cells. *Nanoscale Research*

Letters, 11, 27, 2016.

[43] Zi-Qiang, Xu et al. Highly Photoluminescent Nitrogen-Doped Carbon Nanodots and Their Protective Effects against Oxidative Stress on Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*,

[44] Shoujun, Zhu et al. Highly Photoluminescent Carbon Dots for Multicolor Patterning, Sensors, and Bioimaging. *Angew. Chem.*, 125, 4045–4049, 2013.

[45] Julian, Schneider et al. Molecular Fluorescence in Citric Acid-Based Carbon Dots. *J. Phys. Chem. C*, 121, 2014–2022, 2017.

[46] Gruskienne, R. et al. Preparation and characterization of iron oxide magnetic nanoparticles functionalized by nisin. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 169, 126–134, 2018.

[47] Zhaogan, Wang et al. Surface passivation of carbon dots with ethylene glycol and their high-sensitivity to Fe³⁺. *RSC Adv.*, 7, 2810–2816, 2017.

[48] MORALES-MORALES, Jimmy Alexander et al. Synthesis of Hematite α -Fe₂O₃ Nano Powders by the controlled precipitation method. *Ciencia en Desarrollo [online]*, 8, 1, 99-107, 2017.

[49] H, Namduri, S., Nasrazadani. Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry. *Corrosion Science*, 50, 2493–2497, 2008.

[50] Abdelmajid, Lassouedab et al., Control of the shape and size of iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method. *Results in Physics*, 7, 3007-3015, 2017.

[51] Luca, Demarchis et al. Photo-Fenton reaction in the presence of morphologically controlled hematite as iron source. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 307–308, 99–107, 2015.

[52] D, Sherman; T, Waite. Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. *Am. Mineral.*, 70, 1262, 1985.

[53] L., Marusak; R., Essier; W, White. Optical absorption spectrum of hematite, α -Fe₂O₃ near IR to UV. *J. Phys. Chem. Solids*, 41, 981, 1980.

[54] Gilbert, B. et al. Band-gap measurements of bulk and nanoscale hematite by soft x-ray spectroscopy. *Physical Review B Condensed Matter*, 79, 3, 035108, 2009.

[55] Liu, T. et al. Synthesis and interfacial structure of nanoparticles γ -Fe₂O₃ coated with surfactant DBS and CTAB. *Nanostructured Materials*, 11, 4, 487–492, 1999.

[56] Morris, R. et al. Lepidocrocite to maghemite to hematite: A pathway to magnetic and hematitic Martian soil. *Meteoritics & Planetary Science*, 33, 4, 743–751, 1998.

[57] Konstantinos Dimos. Carbon Quantum Dots: Surface Passivation e Functionalization. *Current Organic Chemistry*,

20, 682-695, 2016.

[58] Yang, J. et al. Blue-shift of UV emission in ZnO/graphene composites. *Journal of Alloys e Compounds*, 556, 1–5, 2013.

[59] Rochelle, Cornell; Udo, Schwertmann. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd Edition. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

[60] Zhu, M. et al. Early stage formation of iron oxyhydroxides during neutralization of simulated acid mine drainage solutions. *Environ Sci Technol.*, 46, 15, 8140-8147, 2012.

[61] Johana, Scheck et al. The role chloride ions during the formation of Akaganeite: Revisited. *Minerals*, 5,4,778-787, 2015.

[62] Enver, Murad; Janice, Bishop. The infrared spectrum of synthetic akaganeite, β -FeOOH. *American Mineralogist*, 85, 5, 716-721, 2000.

[63] Ruan, H et al. Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation: III. FT-IR microscopy of in situ study of the thermal transformation of goethite to hematite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular e Biomolecular Spectroscopy*, 58, 5, 967–981, 2002.

[64] Y, Song et al. Highly ordered Ge-incorporated akaganeite (β -FeOOH): A tunnel-type nanorod. *CrystEngComm*, 13, 1, 287-292, 2011.

[65] Juan Carlo, Villalba et al. Structural refinement and morphology of synthetic akaganeite crystals, [β -FeO(OH)]. *Materials Letters*, 104, 17–20, 2013.

[66] Rochelle, Cornell; Udo, Schwertmann. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd, Completely Revised and Extended Edition. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.

[67] Swapna, Nair; Mercy, Mathews; M., Anantharaman. Evidence For Blue Shift By Weak Exciton Confinement And Tuning of Band gap In Superparamagnetic Nanocomposites. *Chemical Physical Letters*, 406, 398, 2005.

[68] U., Schwertmann; R., Fischer. Natural “amorphous” ferric hydroxide. *Geoderma*, 10, 237, 1973.

[69] Towe, M.; Bradley, J. Mineralogical constitution of colloidal “hydrous ferric oxides”. *Colloid Interface Sci.*, 24, 384, 1967.

[70] Russell, J. D. Infrared Spectroscopy of Ferrihydrite: Evidence for the Presence of Structural Hydroxyl Groups. *Clay Miner.*, 14, 109, 1979.

[71] Schwertmann, U.; Friedl, J.; Stanjek, H. From Fe(III) Ions to Ferrihydrite and then to Hematite. *Journal of Colloid e Interface Science*, 209, 1, 215–223, 1999.

[72] Xu, W. et al. Structural water in ferrihydrite and constraints this provides on possible structure models. *American*

Mineralogist, 96, 4, 513–520, 2011.

[73] Liu, G. et al. Characterization and Surface Reactivity of Ferrihydrite Nanoparticles Assembled in Ferritin. *Langmuir*, 22, 22, 9313–9321, 2006.

[74] H., Zhang et al. Size dependent band gap of nanogoethite, *J. Phys. Chem. C.*, 115, 17704-17710, 2011.

[75] Dorothee, Spuhler et al. The effect of Fe²⁺, Fe³⁺, H₂O₂ and the photo-Fenton reagent at near neutral pH on the solar disinfection (SODIS) at low temperatures of water containing *Escherichia coli* K12. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96, 126–14, 2010.

[76] Fan, Dong et al. One-pot template-free synthesis, growth mechanism and enhanced photocatalytic activity of monodisperse (BiO)₂CO₃ hierarchical hollow microspheres self-assembled with single-crystalline nanosheets. *CrystEngComm*, 14, 3534-3544, 2012.

[77] Agatino, Di Paola et al. Influence of crystallinity and OH surface density on the photocatalytic activity of TiO₂ powders. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 273, 59-67, 2014.

[78] Edilailsa, de Melo et al. Synthesis and characterization of αFe₂-xMxO₃ (M = Co, Ni, Cu or Zn) photocatalysts for the degradation of the indigo carmine dye in water. *Hyperfine Interact*, 238, 59, 2017.

[79] Dos Santos, P. et al. Copper-doped akaganeite: Application in catalytic Cupro-Fenton reactions for oxidation of methylene blue. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 424, 194–202, 2016