



GUILHERME MELLO MATTOS DE CASTRO

**REAÇÃO EM MEIO NÃO AQUOSO PARA A SÍNTESE
DE CATALISADORES: OXIDAÇÃO DOS ELEMENTOS
METÁLICOS PELO ÁCIDO CÍTRICO**

LAVRAS – MG

2017

GUILHERME MELLO MATTOS DE CASTRO

**REAÇÃO EM MEIO NÃO AQUOSO PARA A SÍNTESE DE
CATALISADORES: OXIDAÇÃO DOS ELEMENTOS METÁLICOS PELO ÁCIDO
CÍTRICO**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Lavras, como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Química, para a
obtenção do título de Mestre.

Orientador

Prof. Dr. Mario César Guerreiro

LAVRAS – MG

2017

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

de Castro, Guilherme Mello Mattos.

Reação Em Meio Não Aquoso Para A Síntese
Decatalisadores: Oxidação Dos Elementos Metálicos Pelo Ácido
Cítrico / Guilherme Mello Mattos de Castro. - 2017.

50 p.

Orientador(a): Mário César Guerreiro.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2017.

Bibliografia.

1. Síntese sol-gel. 2. catálise Heterogênea. 3. Processos
Fenton. I. Guerreiro, Mário César. . II. Título.

GUILHERME MELLO MATTOS DE CASTRO

**REAÇÃO EM MEIO NÃO AQUOSO PARA A SÍNTESE DE
CATALISADORES: OXIDAÇÃO DOS ELEMENTOS METÁLICOS PELO ÁCIDO
CÍTRICO**

**REACTION IN NON-AQUEOUS ENVIRONMENT FOR THE SYNTHESIS
OF CATALYSTS: OXIDATION OF METALLIC ELEMENTS BY CITRIC ACID**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Lavras, como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Química, para a
obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 17 de abril de 2017.

Dra. Lidiany Mendonça Zacaroni Lima UFLA

Dra. Priscila Ferreira de Sales IFMG Campus: Bambuí

Prof. Dr. Mário César Guerreiro

Orientador

LAVRAS – MG

2017

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família, em especial meu pai Hugo, minha mãe Regina, meu irmão Hugo e irmãs Bruna e Renata, aos meus cunhados Danilo e Cauê pela cooperação e ajuda em todos os momentos da minha vida. Agradeço também minha namorada Cinthia pelo companheirismo nos momentos difíceis dessa caminhada.

Ao Professor Mário César Guerreiro, por ter me aceitado no grupo de pesquisa da qual tenho orgulho de fiz parte. Obrigado pela amizade oferecida e fortalecida ao longo desses longos anos desde a graduação até a pós graduação. Serei sempre grato pela confiança em mim depositada e pelas inúmeras oportunidades ao longo desses anos que foram e são extremamente valiosas para meu crescimento profissional e pessoal. Por fim, obrigado pelo ensinamentos que vieram em todos os dias de convivência sobre praticamente tudo, relacionado à química ou muito além dela. Aos professores Jonas e Iara, pelas imensas contribuições ao meu trabalho e minha formação.

Aos meus irmãos que a vida concedeu durante essa fase em Lavras: todos da Família Bendito Grau e os meus companheiros, colegas e amigos do laboratório a K, Dri, Elton, Massafra, Kassi ao Preguiça entre outros que passaram e colaboraram para a finalização desse projeto. Em especial a Aline Marques que desde o começo da minha jornada na pesquisa vem colaborando e me ensinando muito, ao Will e ao Marco véio que durante esses dois anos me ajudaram e me deram forças , apoio e dicas para produzir esse trabalho e que juntos através de grandes discussões conseguimos desenvolver vários projetos juntos nesse período.

Aos Professores Alexandre Cuin (UFJF), Iara do Rosário e Jonas Leal (UFLA) pelas diversas contribuições nesse trabalho além de ajudas imprescindíveis com as caracterizações e discussões.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química pela oportunidade de realizar minha graduação e mestrado e pela estrutura e suporte oferecidos para a realização deste e outros trabalhos.

À CAPES, CNPQ e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

RESUMO:

Catalisadores baseados em uma mistura de óxidos de ferro, hematita e maghemita, foram sintetizados por meio de modificações no processo de síntese sol-gel para a formação do composto de coordenação em um meio não aquoso e utilizando como precursores Fe^0 e Mo^0 tendo como agente complexante o ácido cítrico. O processo utilizou como embasamento os conceitos da química verde, de utilizar como matéria-prima compostos baratos, que não necessitem de grandes quantidades de solvente, que tenham uma alta seletividade e produtividade e que não sejam prejudiciais à saúde humana e do planeta Terra. Foram sintetizados 5 materiais diferenciados pela porcentagem de substituição do Mo variando de 0%, 1%, 5%, 10% e 15%. Os materiais foram caracterizados por DRX, FTIR e TGA. Os materiais passaram por testes catalíticos como decomposição de peróxido de hidrogênio em água e na presença do composto orgânico modelo azul de metileno (AM), assim como testes de degradação deste composto de forma a possibilitar a comprovação de sua atividade e possível aplicação em processos do tipo Fenton, onde conseguimos verificar a produção de O_2 , produto indireto da química Fenton, principalmente para os materiais com 15% de substituição além de cerca de 95% de descoloração do AM em apenas 6 horas de reação e 100% para os materiais FeMo 5%, 10% e 15% com 24 horas de reação. Foi possível verificar que majoritariamente a formação da fase hematita mesmo em temperaturas baixas, mostrando que a complexação dos metais se mostrou eficiente na estabilização na formação do óxido.

Palavras-Chave: Síntese sol-gel, Catálise Heterogênea, Hematita, Maghemita, Processo tipo-Fenton.

ABSTRACT:

Catalysts based on a mixture of iron oxides, hematite and maghemite, were synthesized by means of modifications no sol-gel synthesis process for a formation of the coordination compound in a non-aqueous medium and use as FeO and MoO precursors having as a complexing agent Citric acid. The process of use as a foundation of green chemistry concepts, which do not require large solvent systems, has a high selectivity and productivity. Five different materials were synthesized by substitution percentage of 0%, 1%, 55, 10% and 15%. The materials were characterized by XRD, FTIR and TGA. The materials underwent catalytic tests such as the decomposition of hydrogen peroxide in water and in the presence of the organic blue model of methylene (AM), as well as tests of degradation of this compound in a way to prove its activity and possible application in processes of Type Fenton, where we were able to verify an O₂ production, an indirect chemical product with a 15% substitution of about 95% discoloration in only 6 hours of reaction and 100% for 5%, 10% and 15% FeMo materials with 24 Hours of reaction. It is possible to verify that, mainly, the formation of the hematite phase even at low temperatures, showing that a complexation of the metals showed efficient in the stabilization in the oxide formation.

Keywords: Synthesis sol-gel, Heterogeneous Catalysis Hematite, Maghemite, Process Fenton-type.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVOS.....	12
3	REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1	Química verde	13
32.2	Catálise heterogênea	14
2.3	Óxidos de ferro como catalisadores.....	15
2.4	Síntese de catalisadores	16
2.5	Fenton	17
2.6	Dopagem	19
2.7	Ácido cítrico.....	20
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
4.1	Síntese dos materiais.....	24
4.2	Caracterização dos materiais	26
4.2.1	Análise termogravimétrica (TGA)	26
4.2.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformata de Fourier (FTIR-ATR)	26
4.2.3	Difratometria de raios X (DRX)	26

5	TESTES CATALÍTICOS.....	27
5.1	Decomposição de H₂O₂ em água.....	27
5.2	Decomposição de H₂O₂ em meio orgânico (AM)	27
5.3	Teste de Lixiviação.....	28
5.4	Avaliação dos Catalisadores em Processos Catalíticos	28
6	RESULTADOS DE DISCUSSÕES.....	29
6.1	Caracterização dos materiais	29
6.1.1	Difratometria de Raios-X (DRX)	29
6.1.3	Análise termogravimétrica (TGA)	32
6.1.4	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)	34
6.2	Testes Catalíticos	36
6.2.1	Decomposição de H ₂ O ₂ na presença de água.....	36
6.2.2	Decomposição de H ₂ O ₂ na presença de orgânico.....	37
6.2.3	Teste de Lixiviação	37
6.2.4	Degradação do Composto Modelo azul de metileno	39
7	CONCLUSÕES.....	42
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

1 INTRODUÇÃO

Os óxidos metálicos como catalisadores são largamente utilizados na indústria química, do petróleo e ambiental, de maneira que o seu uso vem aumentando gradativamente a partir do século 20. Verifica-se uma expressiva quantidade de óxidos metálicos têm sido empregados na indústria química em oxidações catalíticas, na síntese e na produção de intermediários químicos. Óxidos metálicos suportados também são usados nessas reações, pela indústria química, na indústria ambiental, para a transformação seletiva de poluentes indesejáveis em formas não nocivas, como CO₂, H₂O e minerais, e como componentes de catalisadores empregados pela indústria do petróleo (FIERRO, 2006).

Esses catalisadores de óxidos metálicos participam de várias reações das quais a conversão ou seletividade são baixas para o interesse comercial, muitos desses são formados por mais de um metal. No entanto grande parte desses catalisadores são formados por metais nobres, pouco abundante e de alto valor comercial. Óxidos de ferro surgem como uma alternativa, já que o ferro é um dos compostos mais abundantes da crosta terrestre, facilitando sua obtenção e consequentemente o valor comercial desse metal. A utilização desse tipo de óxidos vem se mostrando extremamente eficiente como catalisadores visto a sua grande estabilidade, facilidade de produção e manuseio de sua estrutura.

É notável a quantidade de aplicações dos óxidos de ferro se mostrando cataliticamente ativos em diversas áreas industriais de importância mundial assim como a variedade de técnicas sintéticas para a obtenção desse tipo de óxido. Para a maioria delas, como co-precipitação e processos hidrotérmicos, ocorre a geração de grandes quantidades de líquidos residuais em virtude de grandes volumes de solvente requeridos, o que, ambientalmente, se mostra extremamente inadequado. Dessa forma, métodos de síntese como os processos sol-gel seguidos por calcinação se mostram muito interessantes por produzirem materiais finais utilizando-se de volumes expressivamente menores de solvente ou mesmo descartando por completo a sua necessidade.

O método de co-precipitação consiste basicamente na diluição dos metais desejados em uma solução aquosa, após a completa diluição dos metais é feita a co-precipitação desses por meio de alteração do pH, por meio de uma base, formando então óxidos que possuam em sua rede todos os metais anteriormente diluídos. Após essa etapa é feita a separação e lavagem do

material de forma a se retirar todo o excesso de base e impurezas presentes no material. Nos processos hidrotérmicos temos a formação de catalisadores em um meio aquoso que passa por um aquecimento e envelhecimento para a formação da rede cristalina, podendo esse ser uma etapa do processo de co-precipitação também, essa etapa é seguida pela lavagem do material para retirada das impurezas. Essas técnicas se mostram defasadas no âmbito atual que visa a diminuição de utilização de recursos hídricos e produção de descartes em larga escala, aparecendo então novas metodologias que visem diminuir o desgaste ambiental gerado, surgindo então novas ideias e rotas sintéticas, como por exemplo o método sol-gel, método do estado sólido e o método de combustão, que utilizam pouco ou nenhum solvente gerando assim menos resíduos.

Na aplicação desses métodos são necessários no entanto a participação de agente quelantes de forma que esse participem na formação da estrutura do óxido desejado. Muitos estudiosos tem voltado olhares em direção a participação de ácidos orgânicos como complexantes de metais, principalmente os ácidos de cadeia curta, como ácido oxálico, málico, cítrico, láctico. O ácido cítrico por sua vez se mostra extremamente favorecido a tendência mundial, visto esse ser um agente α -hidroxicarboxílico, tricarboxílico, não ser tóxico e ser de fácil obtenção, além de possuir uma boa capacidade de complexação.

O processo sol-gel conhecido como Método de Pechini mostra-se muito interessante. Nesse processo, um complexo é formado entre um cátion metálico e um agente quelante que mantenha grupos carboxilatos adicionais livres (normalmente ácido cítrico). A partir de então introduz-se um poliálcool que, mediante aquecimento, esterifica-se com os grupos carboxilatos do agente quelante gerando uma rede polimérica na qual os cátions metálicos são mantidos em posições fixas e distribuídas de forma muito homogênea ao longo da estrutura. Macroscopicamente, a rede se mostra como uma resina polimérica sólida homogênea. O tratamento térmico de tal rede polimérica leva à oxidação da porção orgânica gerando óxidos metálicos (Shi et al. 2009).

.A maioria das técnicas descritas utilizam como materiais de partida sais como nitratos, cloretos e sulfatos dos metais escolhidos, o que está associado a facilidade de se trabalhar com essa forma dos metais. Porém, para o processo de obtenção desses sais faz-se necessário a obtenção posterior do metal no estado de oxidação zero. O que cria uma etapa adicional tornando

o produto final mais oneroso. Além disso, existe também o fato de que os ânions presente nos precursores, cloretos, carbonatos e sulfatos gera a obtenção de materiais impuros, os quais necessitam de processos de lavagem. Verifica-se ainda da eliminação de NOx na calcinação de compostos com nitratos. Assim sendo, o desenvolvimento de rota de síntese que não utilizem desses sais precursores de extrema valia para a diminuição do volume hídrico necessário e da poluição ambiental gerada.

Diante do exposto o trabalho objetivou sintetizar catalisadores de fase heterogênea de óxido de ferro dopados com molibdênio, através da modificação do método sol-gel, partindo dos metais em seu estado metálico na presença de ácido cítrico como agente complexante e avalia a aplicabilidade nos processos de oxidação do composto orgânico azul de metileno.

2 OBJETIVOS

- Sintetizar catalisadores heterogêneos a partir do Fe^0 e Mo^0 por meio do método sol-gel atendendo os requisitos da Química Verde.
- Caracterizar os materiais obtidos por meio de técnicas como, DRX, FTIR e TGA com o intuito de elucidar as características e constituições.
- Comprovar a atividade desses em reações catalíticas aplicando-os na degradação do composto orgânico modelo Azul de Metileno em reações do tipo Fenton.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Química verde

O termo “Green Chemistry” “Química Verde”, foi escolhido pela IUPAC para simbolizar o desenvolvimento moderno da química na qual busca introduzir no mercado o desenvolvimento autossustentável.

Dessa maneira a Química Verde pode ser descrita segundo Lenardão (2003) como o desenho, desenvolvimento e implementação de produtos químicos e processos para reduzir ou eliminar o uso ou geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente. Este conceito, que pode também ser atribuído à tecnologia limpa, já é relativamente comum em aplicações industriais, especialmente em países com indústria química bastante desenvolvida e que apresentam controle rigoroso na emissão de poluentes e vem, gradativamente, sendo incorporado ao meio acadêmico, no ensino e pesquisa. Esta ideia, ética e politicamente poderosa, representa a suposição de que processos químicos que geram problemas ambientais podem ser substituídos por alternativas menos poluentes ou não-poluentes. (Lenardão, 2003)

Esses processos são geralmente subdivididos em três grupos que consistem em, (1 a utilização de fontes renováveis ou recicláveis, 2 o aumento da eficiência energética e 3 diminuir ou evitar o uso de tóxicas e recalcitrantes), temáticas associadas aos doze conceitos da química verde:

- Prevenção;
- economia de átomos;
- síntese de produtos menos perigosos;
- desenho de produtos seguros;
- solventes e auxiliares mais seguros;
- busca pela eficiência energética;
- uso de fontes renováveis de matéria-prima;
- evitar a formação de derivados;
- catálise;
- desenho para a degradação;
- análise em tempo real para a prevenção da poluição;
- química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes;

Esses processos da química verde tem chamado à atenção de diversos pesquisadores que tentam unir a produção de metodologias que sejam menos prejudiciais do ponto de vista ambiental. (Shahwan, et.al., 2011).

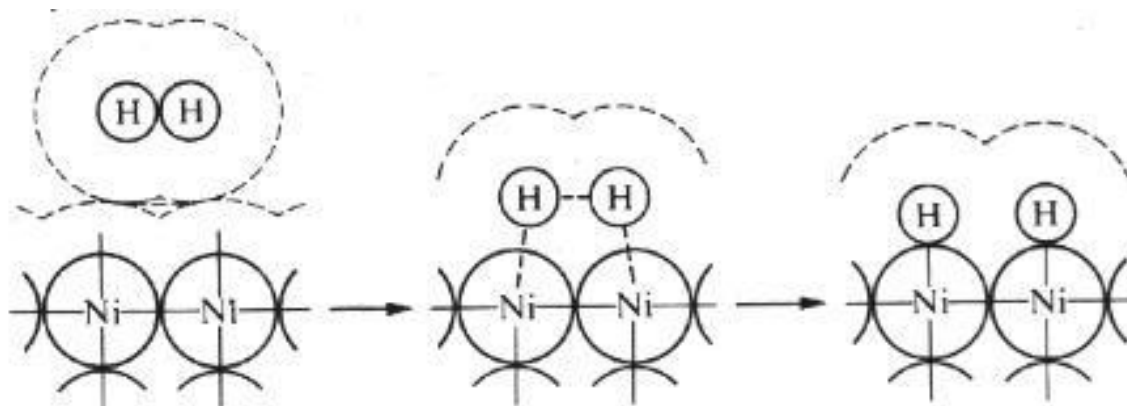
32.2 Catálise heterogênea

A catálise é definida como um ramo da ciência que tem o objetivo de otimizar a velocidade reacional e a demanda energética desses processos, de maneira a aumentar a viabilidade econômica e praticidade por meio de condições reacionais mais brandas, menor tempo de produção e maior seletividade na produção. (Schlogl, 2015).

É de senso comum que os processos industriais a muito estão intrinsicamente ligados aos processos catalíticos, uma vez que aproximadamente 90% da produção química mundial está envolvida com em alguma de suas etapas com processos catalíticos. Em âmbitos gerais a catálise objetiva a melhora na velocidade reacional e gasto energético, de forma a proporcionar a formação do produto de maneira menos nociva ou dispendiosa. Muitas vezes aumentando também a produção e seletividade do processo. Objetivos esses os mais desejados pelas grandes corporações e pela população em geral atual, uma vez que diminui custos, aumenta produtividade e diminui o desgaste ambiental (Schlogl, 2015) (Heveling, 2012; Li e Shen, 2014).

A catálise heterogênea por sua vez está relacionada com processos catalíticos em meios fluidos, no qual gases ou líquidos estejam em contato com um catalisador no estado sólido. Atkins (2006) afirma que todo processo catalítico heterogêneo passa por um processo de adsorção física, adsorção química, onde ocorre a formação dos intermediários de reação e produtos e após essa etapa ocorre a dessorção desses produtos da superfície do catalisador. Como Apresentados na figura 1 abaixo.

Figura1.



Exemplo das etapas de adsorção física e química e dessorção na reação entre catalisadores e substratos.

Na catálise heterogênea, as características superficiais do catalisador irão afetar fortemente a cinética e a eficiência da reação (SOON; HAMEED, 2011). Os catalisadores apresentam o que são chamados de sítios ativos, que são locais na superfície capazes de reagir com os compostos desejados, podendo advir de quebra de ligações ou por troca iônica, por exemplo. Esses sítios estão dispostos aleatoriamente na superfície dos catalisadores e a vizinhança desses é de extrema importância quando se deseja estudar um catalisador, pois um impedimento estérico, o número de coordenação com outros átomos ou defeitos na superfície do átomo podem modificar a atividade de cada sítio.

2.3 Óxidos de ferro como catalisadores

A aplicabilidade dos metais em reações catalíticas como já citada é muito ampla, estando presentes na indústria alimentícia, na indústria petroquímica e na utilização para o tratamento de efluentes tóxicos. Diante disso, o uso dos metais se mostra muito promissor, por exemplo, pela diversidade de alterações e facilidade de serem sintetizados, a aplicabilidade desses e sua estabilidade. Os óxidos de metais de transição também se mostram favorecidos por possuírem uma grande quantidade de orbitais livres, d e f, que facilitam a troca iônica e a possibilidade de coordenação e ampla variedade de estados de oxidação. (Deutschmann *et al.*, 2011).

Existe uma grande variedade de óxidos de ferro aplicados a mecanismo Fenton ou tipo-Fenton. (GUIMARÃES *et al.*, 2013; ORTIZ DE LA PLATA; ALFANO; CASSANO, 2008;

VENNY; GAN; NG, 2012). Visto que em praticamente todas as rochas terrestres apresentam algum traço de ferro em suas estruturas, sendo que grande parte dessa está na forma de Fe^{2+} , que são rapidamente oxidados a Fe^{3+} quando estão na superfície. Tem-se como principais representantes de minérios a base de ferro na natureza a hematita ($\alpha-Fe_2O_3$), a goethita ($\alpha-FeOOH$) e a magnetita (Fe_3O_4), com 70%, 63% e 72% em massa de ferro respectivamente (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). Atualmente esses óxidos são submetidos a manipulações especiais para se obter estruturas físicas e químicas, com vantagens adicionais para as reações de destino (WANG; LIU; SUN, 2012).

Óxidos de ferro, empregados para descontaminação de efluentes, podem ser recuperados e reutilizados porque são praticamente insolúveis em água. Além disso, o sistema operacional não requer controle rigoroso do pH como no caso do processo em fase homogênea (ORTIZ DE LA PLATA; ALFANO; CASSANO, 2008). Esses óxidos são amplamente utilizados pela sua facilidade na produção do radical HO^\bullet através de processos Fenton ou tipo-Fenton. No qual o ataque do radical leva a um complexo mecanismo de reações oxidativas que podem culminar com a mineralização do composto orgânico. A rota exata desse mecanismo, contudo, ainda não é conhecida (BARBUSINSKI, 2009).

2.4 Síntese de catalisadores

Existem várias maneiras de se adicionar um metal na rede cristalina de outro óxido, por exemplo, síntese do estado sólido, método de co-precipitação, método sol-gel e a síntese por combustão. A primeira consiste na mistura mecânica do dopante e do óxido a ser dopado e, em seguida aquecê-los em alta temperatura, sob atmosfera de oxigênio, para permitir que o contaminante se difunda pelo óxido, porém essa metodologia pode ser adequada técnica quando o óxido dopado é termicamente estável.

O segundo método se baseia em misturar soluções de sais do cátion do óxido a ser dopado junto ao sal do metal, então precipita-se os metais de forma simultânea e esse precipitado é lavado e seco. O método de sol-gel consiste na formação de um gel, através, por exemplo, da evaporação de uma solução de um composto complexante, do óxido a ser dopado junto ao óxido dopante, após a formação desse gel calcina-se para a obtenção do óxido.

Já a última técnica consiste na mistura de um combustível orgânico apropriado adicionado a uma solução aquosa saturada dos sais de metais desejados. Esta mistura é aquecida até que se inflama, causando uma rápida reação de combustão autossustentável, produzindo então um pó fino e seco. (McFarland, 2013)

Atualmente, verifica-se a utilização da co-precipitação pelo fato da mesma apresentar facilidade, baixo custo de produção e empregar ampla diversidade de dopantes levando em consideração a diferença entre as constantes de solubilidade de cada metal, por exemplo. Verifica-se que o método por fazer uso de expressiva quantidade de água contradiz a vertente da química verde, além da dificuldade de se obter um óxido dopado quando os metais possuem K_{ps} muito diferentes, causando então a formação de óxidos mistos e não dopados.

2.5 Fenton

Como definido por Glaze et al. (1987) os “Processos Oxidativos Avançados” (POA’s) envolvem a geração de radicais hidroxila (HO^\bullet) em quantidade suficiente para promover uma purificação eficiente de água, atuando à temperatura ambiente (25°C) e pressão atmosférica (1 atm). O radical hidroxila é um poderoso e não seletivo oxidante, capaz de reagir a maioria dos compostos orgânicos. A formação dos radicais hidroxila pode ocorrer por diferentes reações, dependendo da estrutura do poluente, essas reações podem ser (i) transferência de elétrons, (ii) a abstração de um átomo de hidrogênio para formar água, (iii) hidroxilação ou adição eletrofílica a uma ligação não saturada. (GARRIDO-RAMÍREZ; THENG; MORA, 2010; NAVALON; ALVARO; GARCIA, 2010).

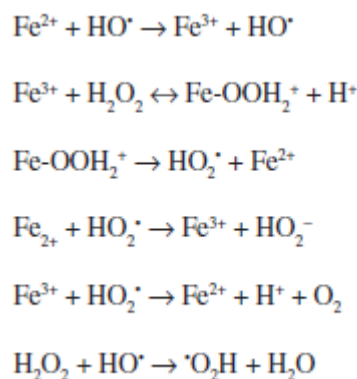
Data-se de 1876 o trabalho do pioneiro Henry J. H. Fenton, que indicou a utilização de H_2O_2 e Fe(II) (reagente de Fenton) para destruir o ácido tartárico. A maioria da comunidade científica acredita que a química de Fenton teve início apenas em 1894, quando este publicou um estudo mais profundo sobre a oxidação deste ácido com o tal reagente Fenton (DUNFORD, 2002; KEHRER, 2000).

Existe uma gama enorme de utilização de óxidos de ferro em processos catalíticos heterogêneos, como por exemplo o Haber-Bosch para produzir amoníaco, na síntese de hidrocarbonetos de Fischer-Tropsch, a separação da água para a produção de hidrogênio, a oxidação aeróbica de compostos orgânicos para a produção de novos produtos para a

indústria química fina e em processos oxidativos avançados para oxidar poluentes na água e nos solos (PEREIRA; OLIVEIRA; MURAD, 2012).

A reação entre o Fe(II) e peróxido de hidrogênio leva à formação de espécies intermediárias do tipo radicais livres. Esta reação é propagada pela redução do Fe(III)(GARRIDO-RAMÍREZ; THENG; MORA, 2010). Na figura 2 podemos analisar o mecanismo reacional do processo Fenton.

Figura 2.



Mecanismo de reações do Processo Fenton.Homogêneo

O uso desse sistema como agente oxidante para o tratamento de efluentes aquosos é especialmente atrativo e apresenta algumas vantagens, uma vez que o ferro é um elemento abundante e não tóxico. Associado a isso, existe o fato do H₂O₂ ser totalmente miscível com a água e ambientalmente correto, já que seus produtos de decomposição são oxigênio e água, que não causam um efeito de contaminação adicional (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ et al., 2007).

Apesar da alta eficiência e fácil implementação, o sistema Fenton na sua forma clássica, em escala industrial, apresenta algumas inconveniências de operação, uma vez que requer quantidades estequiométricas dos reagentes e grandes quantidades de ácidos para se conseguir o pH ótimo da reação.

Conseqüentemente, uma série de novas reações é necessária, como a neutralização do efluente para que possa finalmente ser descartado no curso d'água. Com a neutralização, grande quantidade de lodo contendo precipitado de Fe(III) é formada, o que é uma

importante limitação do processo devido ao problema de disposição final da lama gerada (RAHIM POURAN; ABDUL RAMAN; WAN DAUD, 2014; WANG; LIU; SUN, 2012). Esses problemas levaram a necessidade de desenvolvimento de um novo método. Assim, a aplicação de reações Fenton heterogêneas como uma possível solução para superar as deficiências da catálise homogênea tem sido posta em perspectiva por muitos pesquisadores.

Das diversas variações do processo Fenton, o heterogêneo é um dos que incluem os maiores esforços por parte dos pesquisadores para seu desenvolvimento, muito pela necessidade do controle de pH para manter os íons ferrosos insolúveis no processo homogêneo (LIANG et al., 2013; WANG; LIU; SUN, 2012). Além disso, catalisadores férricos em fase heterogênea têm recebido considerável atenção porque promovem a estabilização das fases de ferro e favorecem a alta concentração local de espécies ativas. Outro motivo para a utilização do processo heterogêneo em relação ao homogêneo se dá pelo aspecto econômico de ambos, visto que os catalisadores heterogêneos podem ser facilmente reciclados e regenerados, sendo assim, as operações de tratamento de efluentes são significativamente simplificadas quando o catalisador sólido é fácil de manusear (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; PEREIRA et al., 2011; PIRKANNIEMI; SILLANPÄÄ, 2002).

Apesar da possibilidade de existência de lixiviação dos íons ferro, o catalisador mantém-se ativo durante sucessivas aplicações quando “imobilizado” na estrutura de um óxido, nos poros de um carvão ativado ou nas lamelas de uma argila.

2.6 Dopagem

A dopagem é uma técnica usada pelos cientistas com o intuito de melhorar ou melhorar, de aproveitar características de um ou mais metais e incorporar essas características em um metal hospedeiro. No começo da década de 50, Paravano preparou óxido substituído intencionalmente, para aumentar o desempenho de um catalisador de óxido, sendo assim o primeiro cientista a utilizar da dopagem com o intuito de melhorar catalítica. Ele estudou a oxidação do CO por NiO com diversos dopantes. Nessa época era impossível comprovar a dopagem, entretanto foi possível ver uma alteração na condutividade elétrica e nos espectros de adsorção. Essa premissa

foi encorajada visto que essa alteração na condutividade elétrica permitiria então a facilitação de reações que envolvessem transferência eletrônica(McFarland, 2013). Os métodos de substituição de átomos do metal hospedeiro pode acontecer de diversas maneiras, por exemplo no processo de síntese de um catalisador pelo método de co-precipitação já discutido adiciona-se a solução um metal fazendo com que esses precipitem-se de forma conjunta e com substituição da rede de forma aleatória. No método sol-gel, por exemplo essa substituição ocorre através da complexação dos metais mantendo ambos metais, hospedeiro e dopante próximos, posterior a isso na etapa de calcinação da estrutura do agente quelante sendo degradada permitindo a formação do óxido dopado.

(OUDGHIRI-HASSANI, 2015) utilizou sais de ferro e molibdênio com ácido oxálico sem a utilização de solventes no intuito de minimizar os custos e as etapas de preparo do catalisador.

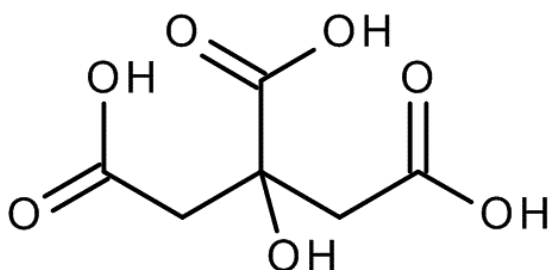
Desde os anos 50 utilizam-se catalisadores a base de Fe e Mo para a formação de formaldeído por meio do etanol (MASSA et al., 2011). Esses catalisadores vêm ganhando espaço nas indústrias químicas devido à sua alta seletividade na formação do formaldeído, de forma que a síntese e utilização desses é amplamente conhecida (SOARES; PORTELA; KIENNEMANN, 2005). Em muitas das sínteses encontradas na literatura os sais de Fe e Mo se encontram solubilizados em meio aquoso, tornando assim essa síntese cara e necessitando de vários passos para a separação dos catalisadores. A utilização do óxido de molibdênio para a dopagem em outro metal também é dificultada devido a dificuldade de se quebrar a ligação desse com o oxigênio e assim formando óxidos mistos e não óxidos dopados.

Como já discutido a participação de um agente complexante para o método de síntese de sol-gel é vital. No entanto a presença de compostos complexantes na estrutura final dos materiais pode gerar a contaminação demonstrando a necessidade da utilização do desenvolvimento de novos agentes quelantes. Os ácidos orgânicos possuem características de serem bons agentes complexantes de alguns metais, como acético, cítrico, fórmico, tartárico e oxálico, podendo assim serem utilizados na síntese de catalisadores permitindo uma maior homogeneização dos catalisadores. (HUTA et al., 2012; LEE et al., 2007; RIVERO-HUGUET; MARSHALL, 2009).

2.7 Ácido cítrico

O ácido cítrico é um ligante α - hidroxicarboxílico, tricarboxílico, não tóxico e seus sais têm diversas aplicações cotidianamente, tanto em nossas casas como nas indústrias farmacêuticas, de bebida, alimentos e para produtos de limpeza de superfícies metálicas. SMITH (1996) O ácido cítrico também desempenha um papel importante no metabolismo intracelular de todos os organismos, participando do ciclo de Krebs. A estrutura do ácido cítrico está representada na figura 3.

Figura 3.



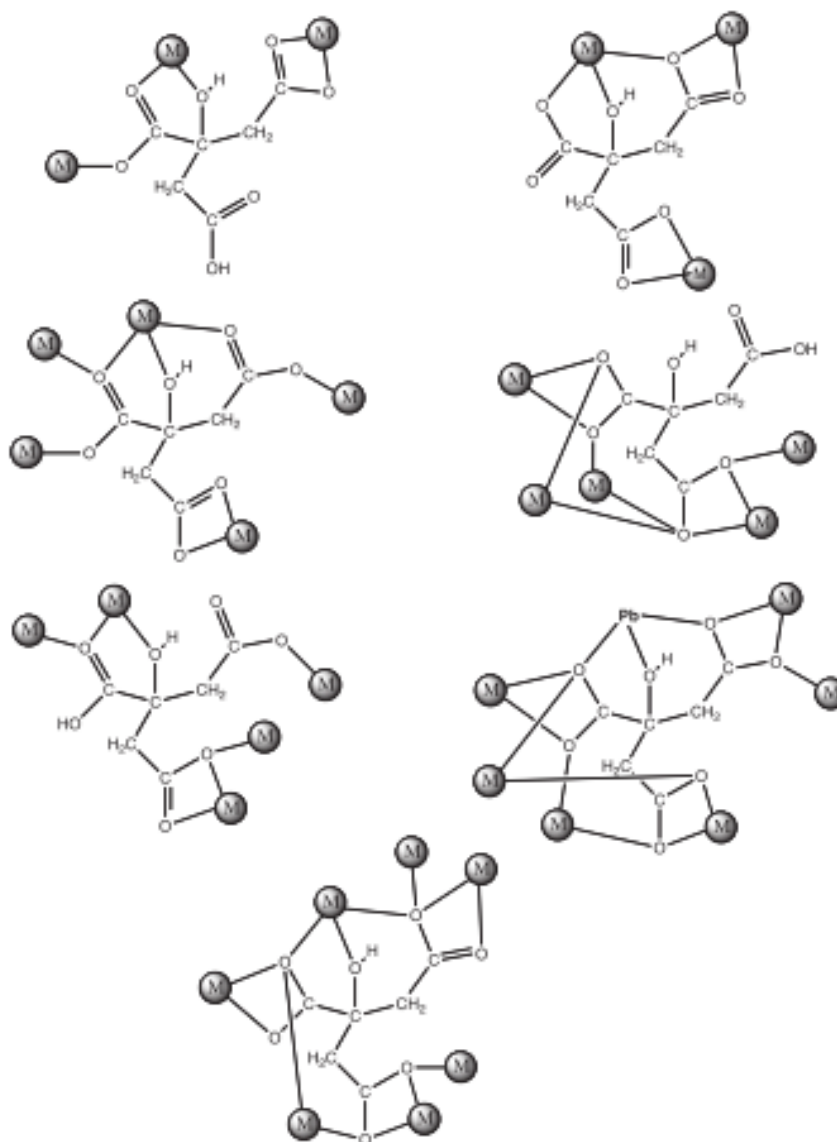
Estrutura do ácido cítrico.

Os ácido cítrico assim como os demais ligantes α - hidroxicarboxílico, possuem dois grupos que são capazes de se coordenarem, a carboxila e o álcool. (MENELAOU et.al., 2010) As formas de coordenação do citrato são muito complexas e pouco compreendidas. O citrato desempenha um papel importante no transporte de metais em plantas, sendo liberado ao solo para agir como agente quelante de metais. (FUJI; SHINDO, 2014). Porém sabe-se há muito que esses são ótimos agentes quelantes para metais como, Fe, Ni, Sb, entre outros (GLUSKER, 1980). Nesse mesmo trabalho Glusker, (1980) mostra que a hidroxila central é ionizada preferencialmente do que as hidroxilas das extremidades, com valores de pKa de, perto $pK_1 = 3.13$, $pK_2 = 4.76$ e $pK_3 = 6.40$. A maioria dos trabalhos indica esse sal como um ligante tridentado. No entanto Huta, 2012, prova que mesmo a hidroxila de álcool presente na estrutura do ácido cítrico pode ser ionizada e agir como um agente quelante, com valor de $pK_4 = 14.4$. Essa desprotonação tem se mostrado um desafio para a determinação de constantes de estabilidade para os citratos de metais.

Peters (1999) utilizou uma ampla variedade de agentes quelantes para a remoção de metais pesados do solo e obteve resultados que indicaram que o ácido cítrico atuou bem na

remoção desses metais. Porém pouco se sabe sobre a química estrutural da ligação citrato-metal, podendo ser bidentadas por doadores dicarboxílicos como no caso de complexação do Ni^{2+} , bidentado utilizando do grupamento hidroxils e até complexos tridentados como por exemplo para o Fe^{3+} . Na figura 4 retirada de (HUTA et al., 2012) podemos ver os diversos tipos de coordenações possíveis com o citrato.

Figura 3.



Exemplos de diferentes formas de complexação de metais pelo ácido cítrico. Retirado de Huta, 2012.

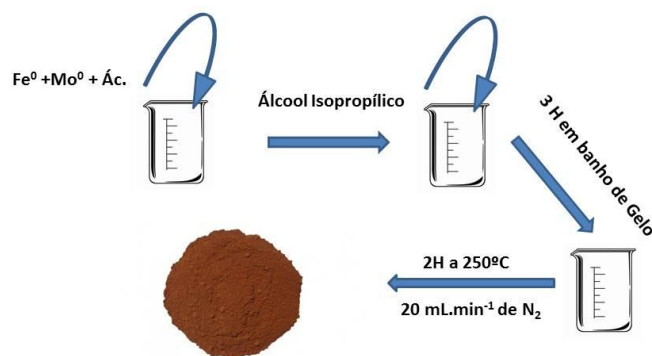
Diante disso a utilização desse ácido se mostra favorável na complexação de metais para facilitar a organização de uma rede estruturada e assim facilitar a formação de óxidos metálicos a partir do método de sol-gel. A utilização desse também se mostra viável para a otimizar a dopagem de óxidos que não se mostrem favorecidas pelos métodos tradicionais.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese dos materiais

A metodologia utilizada para a obtenção dos materiais de ferro e molibdênio (Fe-Mo) é inovadora, sendo uma modificação do método de Pechini e ainda não é descrita pela literatura. Sendo que a mesma envolve a reação de oxidação dos metais e complexação por meio do ácido cítrico. Primeiramente misturou-se os metais em sua forma metálica junto ao ácido cítrico, P.A., e adicionou-se a essa mistura cerca de 0,5 mL de álcool isopropílico P.A. para a formação de uma pasta homogênea. Essa solução foi colocada por cerca de 3 horas em um banho de gelo sendo frequentemente agitada para a melhor reação entre os metais e o ácido orgânico. Após o período determinado, a solução foi levada a um forno a 250°C por 2h para a que fosse feita a queima da matéria, nessa etapa utilizou-se também um fluxo contínuo de 20 mL.min⁻¹ de N₂. Foram sintetizados cinco diferentes proporções dos materiais com o intuito de avaliar a melhor relação entre eles, conforme apresentado na Tabela 1. Após todo o processo de síntese dos complexos, os materiais foram triturados e peneirados em uma peneira de tamanho de poros de 200 mesh com o objetivo de garantir maior homogeneidade para o tamanho de grãos. Na figura 5 podemos observar um esquema da metodologia de síntese desenvolvida.

Figura 5.



Esquema do método de síntese utilizado.

Tabela 1. Proporção de Fe:Mo (mol%) em cada material.

Material	Quantidade de Mo%
FeMo 0%	0%
FeMo 1%	1%
FeMo 5%	5%
FeMo 10%	10%
FeMo 15%	15%

4.2 Caracterização dos materiais

Os materiais foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier através do método de reflectância total atenuada (FTIR-ATR) e difratometria de raios X (DRX no intuito de se conhecer melhor as características de cada material formado.

4.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando-se o aparelho DTG-60AH, da Shimadzu. Foi utilizado um termistor de Pt e α -Al₂O₃, como material de referência. Cerca de 6,0 mg das amostras foram aquecidas continuamente em uma faixa de temperatura situada entre 30° a 700°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, sob fluxo de ar sintético.

4.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um equipamento de reflectância total atenuada (ATR), Piker Technologies modelo GladiATR, com faixa espectral de 400 a 4000 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹ e 16 scans. As amostras, em forma de pó foram submetidas sem nenhum pré-tratamento às análises.

4.2.3 Difratometria de raios X (DRX)

Os catalisadores foram caracterizados por DRX, utilizando-se um difratômetro de Raios-X- Bruker DaVinci D8 Advance, munido de tubo de cobre e monocromador de grafite. As análises foram obtidas à temperatura ambiente, utilizando radiação K α do Cu ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), corrente de 30 mA e tensão de 45 kV. A velocidade de varredura utilizada foi de 1°θ min⁻¹, usando a contagem de tempo de cinco segundos por incremento e empregando-se uma variação angular de 10° a 80°.

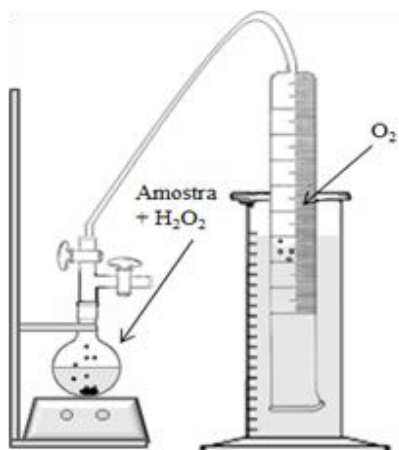
O refinamento do difratograma foi realizado utilizando-se o software Topas Academic (Bruker).

5 TESTES CATALÍTICOS

5.1 Decomposição de H_2O_2 em água

Para a decomposição de peróxido de hidrogênio (VETEC, 50% p/p) utilizou-se o sistema mostrado na figura 6.

Figura 6.



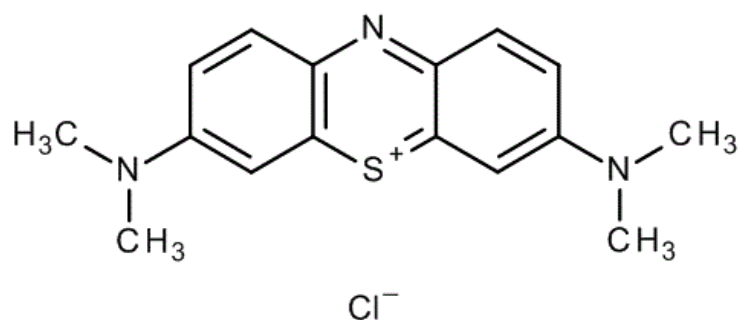
Sistema utilizado no estudo da atividade dos catalisadores na decomposição de H_2O_2

A decomposição do peróxido foi medida pela quantidade volumétrica de O_2 formada de acordo com as etapas da química Fenton apresentadas na figura 2 do referencial teórico, em um sistema fechado, contendo 2,0 mL de solução 50% de H_2O_2 , 5,0 mL de água destilada e 30,0 mg dos óxidos de ferro, sob agitação magnética em temperatura ambiente. O volume de O_2 liberado na reação foi medido pelo deslocamento da coluna de água em uma proveta invertida.

5.2 Decomposição de H_2O_2 em meio orgânico (AM)

Foram feitos também testes de decomposição na presença de um composto orgânico modelo, azul de metileno com estrutura demonstrada na figura 7, utilizando da mesma metodologia no processo com água, 2,0 mL de H_2O_2 50 30,0 mg de catalisador e 5 mL de uma solução 10 mgL^{-1} de AM.

Figura 7



Representação da molécula de Azul de Metileno.

5.3 Teste de Lixiviação

Os testes de lixiviação foram feitos retirando-se a solução resultante do teste de decomposição de peróxido de hidrogênio e analisado por meio de um equipamento de absorção atômica da marca Varian e modelo SpectrAA 100 (Varian Australia Pty Ltd, Mulgrave, Australia). As curvas analíticas foram construídas utilizando soluções de concentrações 0,0517; 0,1004; 0,1951; 0,3609; 0,4265 e 0,6238. Sob condições de operação de 5mA de corrente da lâmpada, mistura de combustível ar-acetileno com estequiometria oxidante, comprimento de onda analisado foi de 372,0 nm com fenda 0,1 nm. Além disso foram utilizadas do mesmo teste de decomposição de peróxido de hidrogênio, substituindo a água pela solução proveniente do teste de decomposição de peróxido em água. De maneira a se utilizar 5 mL desta solução e 2 mL da solução de H₂O₂ 50%.

5.4 Avaliação dos Catalisadores em Processos Catalíticos

Os catalisadores foram também submetidos aos testes de degradação do composto modelo azul de metileno, sendo esse muito utilizado para esse fim em compostos férricos devido sua facilidade de monitoramento de sua oxidação e baixa adsorção em óxidos de ferro. Os testes de degradação foram realizados utilizando-se 10 mg do catalisador, 9,9 mL de solução de azul de metileno 50 mg.L⁻¹ e 0,1 mL de H₂O₂ (50% V/V). Os testes de oxidação do composto modelo foram monitorados por medidas espectrofotométricas Uv-vísivel acoplado a um computador, para

a análise dos compostos foi feita a varredura de 800 a 400 nm (shimadzu- Uv-1601 PC). Além dos testes de oxidação feitos com até 24 horas foi feito teste de reuso dos catalisadores.

6 RESULTADOS DE DISCUSSÕES

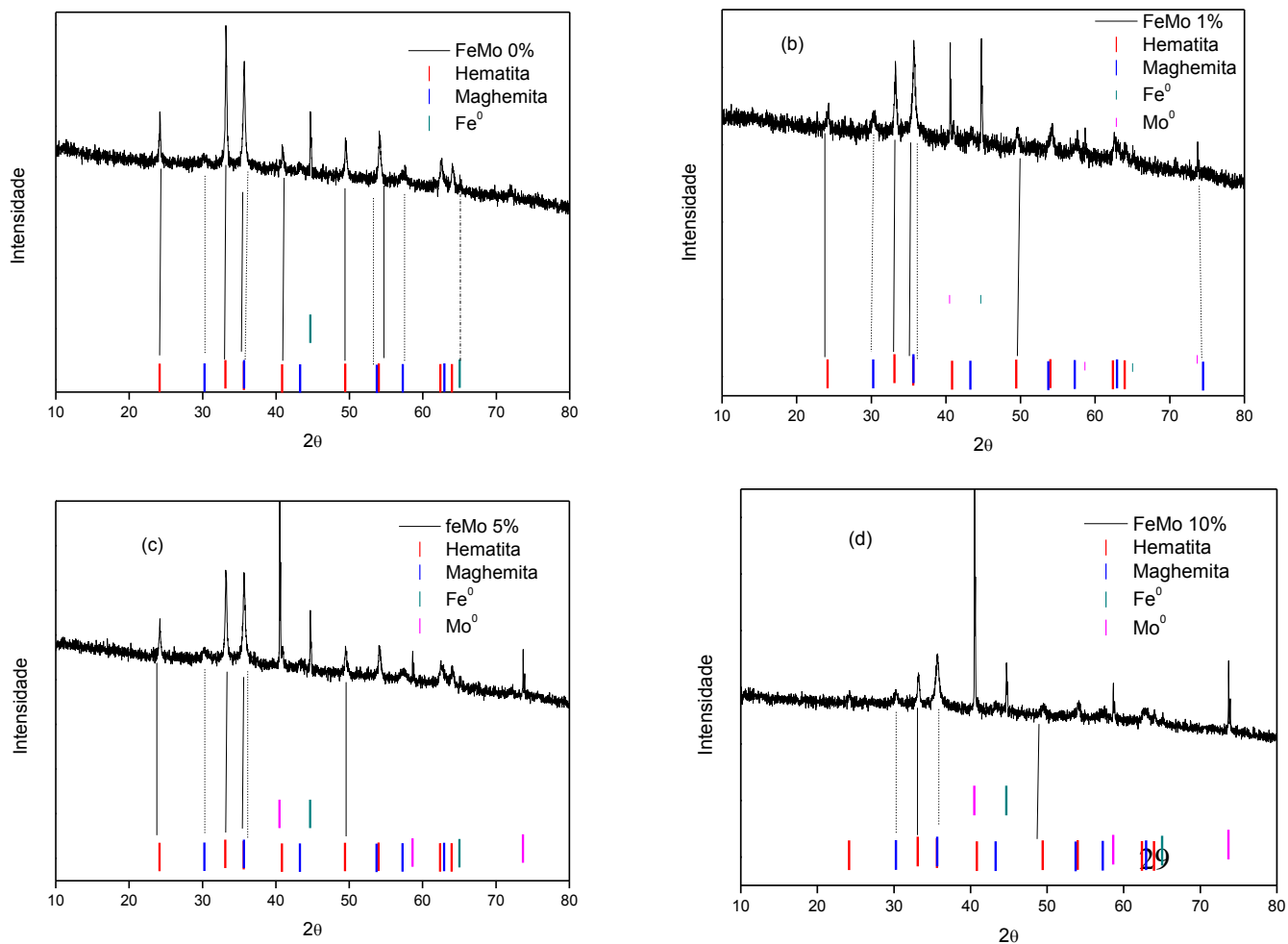
Os compostos apresentaram colorações variadas de óxidos de ferro, formou-se um pó fino e os materiais respondem ao campo magnético externo.

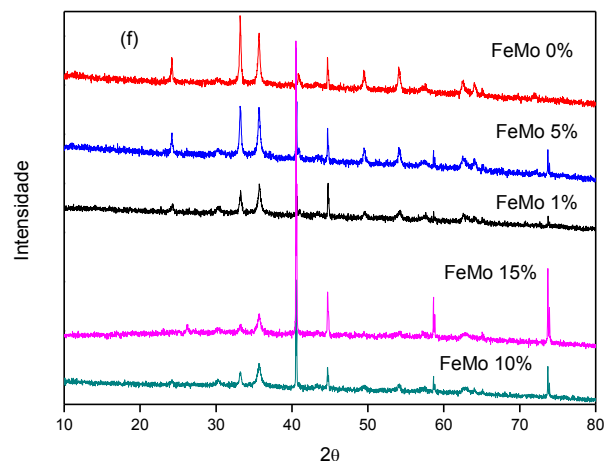
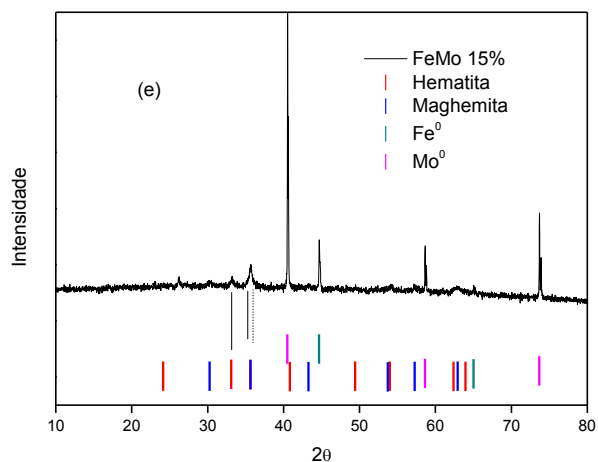
6.1 Caracterização dos materiais

6.1.1 Difratomia de Raios-X (DRX)

Com a intenção de se obter informações dos materiais foram feitas análises de raio-x, para que fossem obtidos detalhes das fases de ferro que foram formadas. Os difratogramas dos materiais estão dispostos na figura 8, assim como um comparativo desses com as cartas cristalográficas de hematita, maghemita Fe^0 e Mo^0 .

Figura 8.



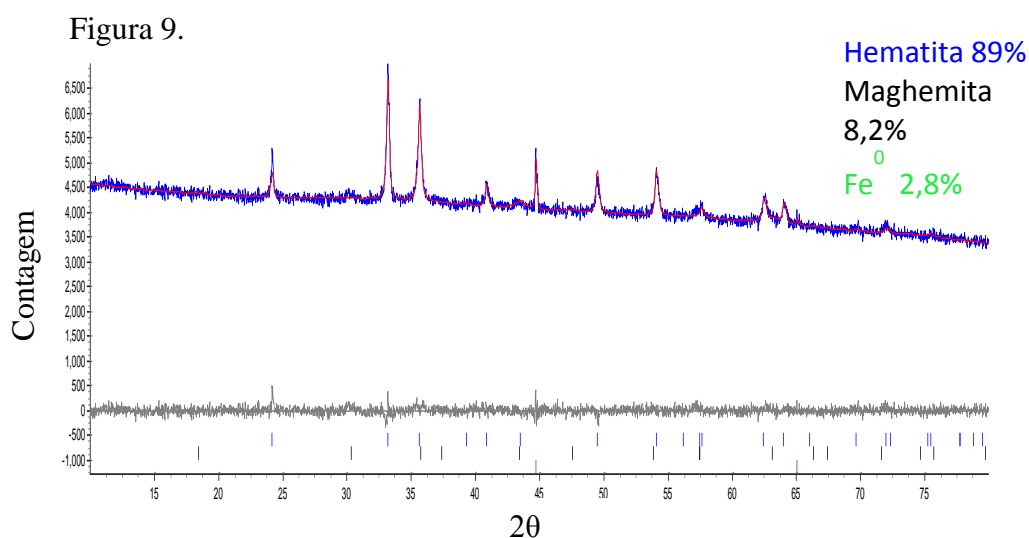


Difratogramas para os materiais, a) FeMo 0%, b) FeMo 1%, c) FeMo 5%, d) FeMo 10%, e) FeMo 15%, f) Comparativo de todos os materiais, comparando com as cartas cristalográficas de Hematita, Maghemita, Fe⁰ e Mo⁰.

No difratograma presente na figura 3 a) pode-se observar que o método de oxidação dos metais seguida da queima da estrutura carbonácea presente pode ter proporcionado a oxidação a formação de uma estrutura de fase de ferro conhecida, sendo uma mistura entre a fase hematita e fase maghemita, com valores para hematita de $2\theta = 24, 33$ e 49 e para a maghemita valores de $2\theta = 30, 35, 54, 57$ e 63 . A partir da análise do difratograma pode-se detectar a presença do ferro em sua forma metálica com valor típico de $2\theta = 44$, esse fato pode ser atribuído devido a proporção entre o metal e o ácido cítrico ser 1:1 e esses não estarem em uma solução dificultando a difusão dos reagentes, fato esse que pode ser visto em todos demais materiais.

Nos materiais com substituição de Fe por Mo também ficou evidente a formação das duas fases hematita e maghemita pelo processo de oxidação dos metais no momento da complexação com o citrato e posterior queima da estrutura carbonácea do citrato. Assim como a presença de Fe e Mo metálicos, evidentes pelos valores de $2\theta = 44$, para o Fe^0 e $2\theta = 40, 58$ e 73 para o Mo^0 .

Com a finalidade de se obter informações com elevado índice de exatidão sobre a estrutura cristalina dos materiais sintetizados, foi realizada a análise quantitativa de fases desses através do tratamento teórico por refinamento dos difratogramas obtidos utilizando o método de Rietveld, para o material FeMo 0%, visto que esse não teria interferência do molibdênio na estrutura de formação do óxido formado. O Método de Rietveld é um método teórico/matemático que busca auxiliar otimizar os resultados obtidos na prática com modelos teóricos. Após esse cálculo feito, as intensidades teóricas são comparadas à intensidade experimental observada em cada um dos pontos do difratograma. O Refinamento pode ser apresentado na figura 9.



Difratograma do material FeMo 0% tratado pelo método de Rietveld

Diante dessa análise é possível inferir que as fases maghemita e hematita estão realmente presentes na estrutura do óxido formado, sendo que a segunda prevalece com valores de aproximadamente 89%. É também visível a presença de ferro metálico na estrutura do catalisador, porém também ficou evidenciado que essa porcentagem fica abaixo de 3% do material.

De um modo geral, a calcinação conduzida em temperaturas próximas a 300°C favorecem a formação da fase maghemita e que em temperaturas elevadas, entre 350°C e 600°C, a formação de hematita é favorecida. Hyeon et al. (2001) e Zhang et al. (2008).

Diante do exposto, pode-se inferir com os dados obtidos pela difratometria de raios-X e o refinamento feito, que mesmo em temperaturas inferiores a 300°C a presença do agente complexante ácido cítrico foi fundamental para que ocorresse a formação da fase hematita, fato esse que pode ter sido facilitado também pelo tempo de tratamento térmico.

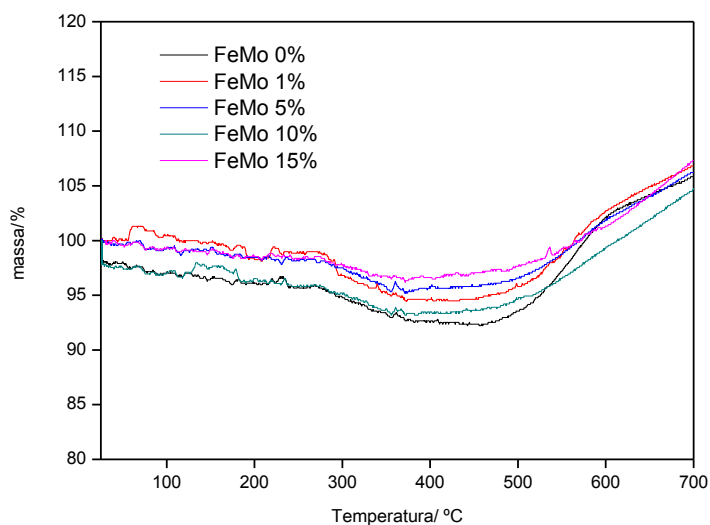
6.1.2 Resposta magnética

A comprovação da capacidade magnética do material foi obtida através da exposição do material à presença de um campo magnético externo, um ímã. Ao aproximarmos um ímã dos materiais em todos observou-se resposta a presença desse, representando um alinhamento do spin. De forma a corroborar aos resultados de DRX que indicam a presença da fase maghemita que é uma das fases de ferro conhecidamente magnéticas.

6.1.3 Análise termogravimétrica (TGA)

Com o objetivo de confirmar os dados obtidos no refinamento pelo Método de Rietveld foram feitas análises térmicas com todos os matérias, para verificar possíveis compostos na estrutura dos óxidos formados, a presença dos metais em sua forma metálica, assim como estudar a estabilidade térmica desse e o estado de oxidação dos metais como demonstrado na figura 10.

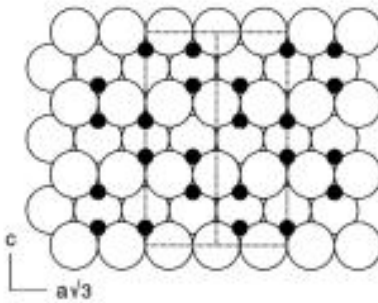
Figura 10.



Curva de TGA dos materiais.

Pode-se verificar a similaridade entre os perfis em que é possível notar uma pequena perda de massa de 6%, sendo pronunciadas principalmente entre as temperaturas de 300°C e 450°C. Cornell e Schwertmann (2003) afirmam que há uma interconversão entre as fases maghemita e hematita entre 300°C e 600°C, a qual está associada a de um empacotamento cúbico para um empacotamento hexagonal, entre os planos [111] e [110] da maghemita e [001] e [110] da hematita, necessitam de uma temperatura relativamente alta. Na figura 11 está evidenciado a estrutura do empacotamento hexagonal.

Figura 11.



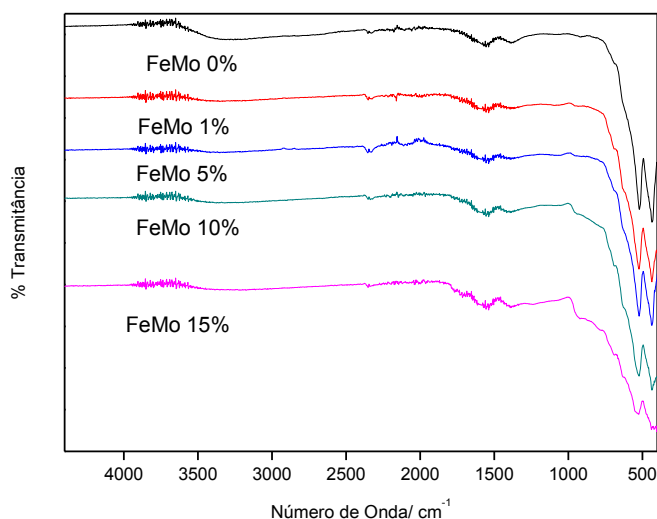
Foi observado também um aumento de cerca de 10% em todos os materiais a partir de 450°C, o qual está relacionado com a oxidação dos metais que não haviam sido oxidados completamente no processo de síntese, fato esse que corrobora com os resultados obtidos pelos difratogramas, já presença de Fe^0 e Mo^0 .

6.1.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho por transformada de Fourier é uma técnica muito utilizada para a identificação de compostos, fornecendo informações detalhadas sobre a estrutura do material analisado. Essa técnica está fundamentada na vibração das ligações químicas, resultando na formação do momento de dipolo da ligação.

Foi feita a análise de FTIR foi feita de um atenuador de reflectância total, devido a sua facilidade de manuseio da amostra, além de dispensar um preparo de amostras mais fino. Os espectros são apresentados na figura 12.

Figura 12.



Espectro de Infravermelho dos materiais.

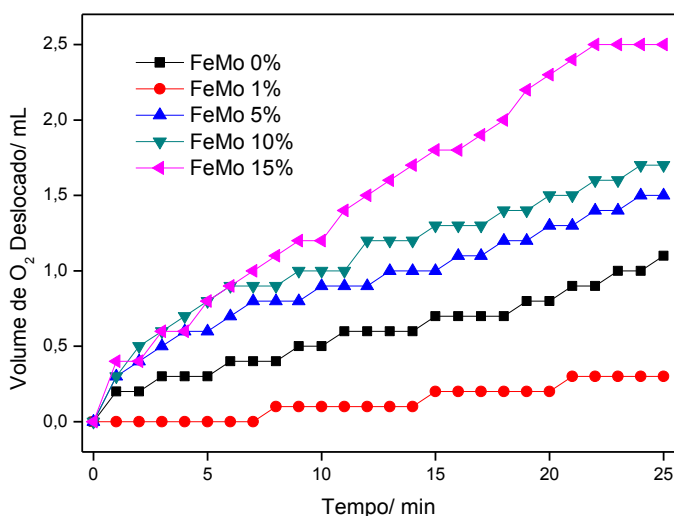
Os espectros obtidos para os materiais apresentaram uma grande similaridade. Em ambos os espectros, houve a observação de duas bandas preponderantes entre 600 e 400 cm^{-1} . De acordo com Cornell e Schwertmann (2003), essas bandas são relacionadas ao estiramento da ligação entre Fe-O, confirmando a natureza de óxido já evidenciada pelas análises anteriores. Isso também demonstra a eficiência do processo na formação do composto. É observado também que a banda à 961 cm^{-1} não está presente FeMo 0% e nos demais materiais tal banda tem uma tendência a aumentar conforme a porcentagem de substituição do Fe aumenta. Esta banda é referente à ligação Fe-O-Mo, o que indica possivelmente formação da rede cristalina e com o metal substituinte introduzido nela (SRIRAPU et.al.,2014)

6.2 Testes Catalíticos

6.2.1 Decomposição de H_2O_2 na presença de água

Foram feitos testes catalíticos no intuito de avaliar a atividade desses materiais em processos Fenton. A figura 13 apresenta os resultados para a decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de água. Pode-se observar que os materiais preparados apresentaram atividade para decomposição do peróxido de hidrogênio.

Figura 13.



Decomposição de peróxido de hidrogênio em água.

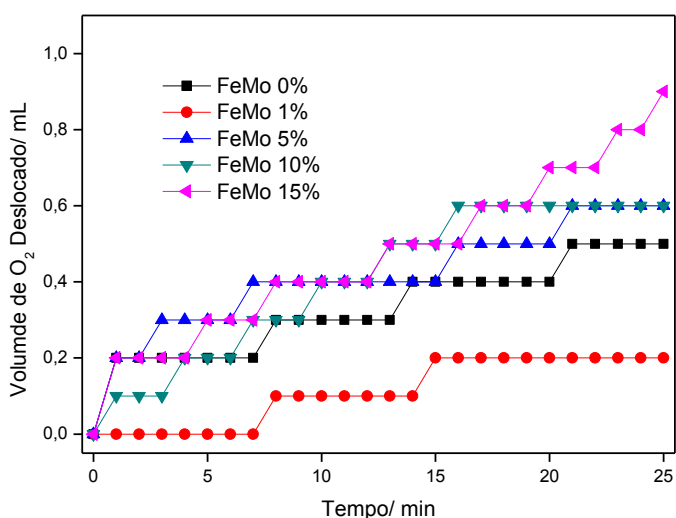
Observou-se que para o material a presença do molibdênio causou um aumento na atividade catalítica do material sendo que conforme aumentou-se a porcentagem de substituição de Fe por Mo houve uma maior atividade chegando até 2,5 mL de evolução para o material com 15% de molibdênio e de apenas 1,1 mL para o material que não continha o metal. Resultados corroboram aos dados da análise de DRX e TGA, os quais indicam a presença de íons de ferro II na fase hematita. Com o aumento da porcentagem de molibdênio podendo acelerar a

troca de elétrons entre a superfície do óxido e a solução, conduzindo ao aumento da estabilidade do material.

6.2.2 Decomposição de H_2O_2 na presença de orgânico (AM)

Os testes de degradação na presença do corante azul de metileno foram feitos e esses se mostraram que possivelmente o mecanismo ocorre por meio radicalar, como pode ser visto na figura 14.

Figura 14.



Decomposição de peróxido de hidrogênio em orgânico.

Os resultados sugerem que o composto orgânico participa como competidor durante a decomposição, onde intermediários que conduzem a formação de O_2 reagem com o azul de metileno inibindo assim a produção do gás, como indicado na figura 2 do referencial teórico.

6.2.3 Teste de Lixiviação

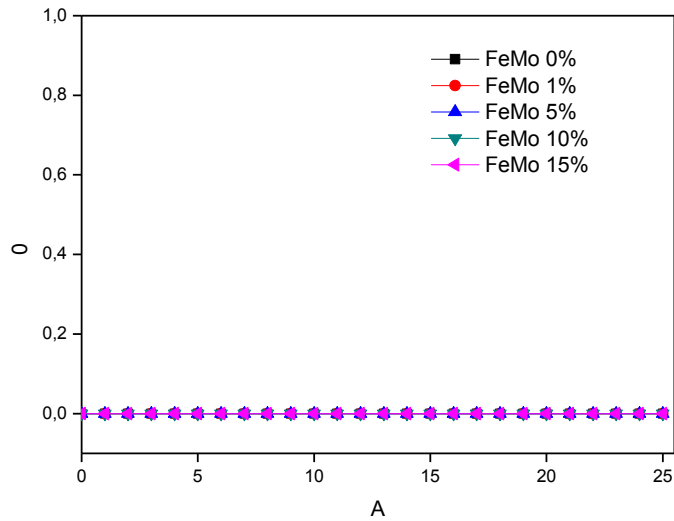
Os testes de lixiviação dos materiais foram feitos por absorção atômica e são apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Determinação da concentração do Fe (mgL^{-1}) por meio do teste de absorção atômica.

Material	[Fe] mg.L^{-1}
FeMo 0%	8,27
FeMo 1%	13,40
FeMo 5%	18,96
FeMo 10%	23,48
FeMo 15%	24,17

Na avaliação de lixiviação dos materiais pelo método de absorção atômica ficou evidente que uma quantidade de ferro do material passou para a solução. Porém quando foi feito o teste de atividade catalítica da solução com ferro, em nenhum dos compostos o ferro em solução se mostrou ativo, como apresentado na figura 15.

Figura 15.

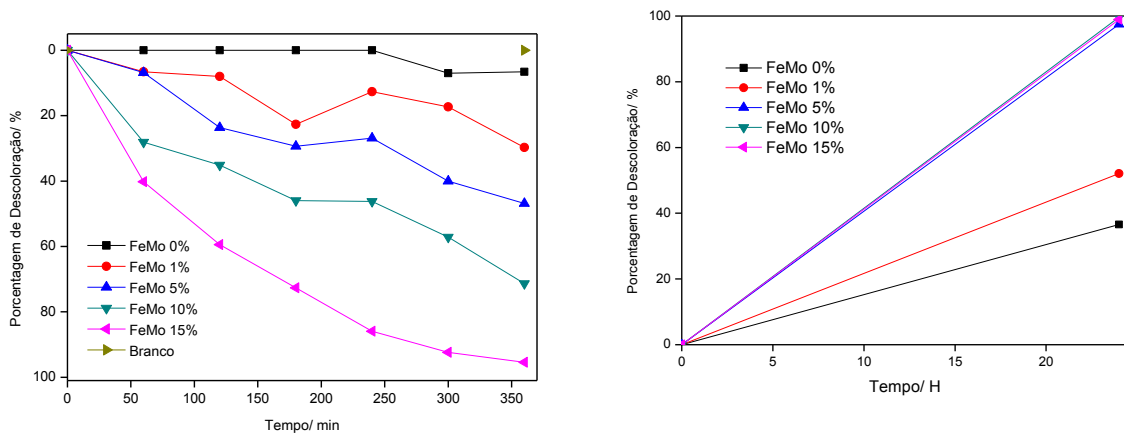


Resultados obtidos pelo teste de lixiviação dos materiais.

6.2.4 Degradação do Composto Modelo azul de metileno

Empregou-se a reação de degradação do composto modelo azul de metileno, no intuito de observar a atividade dos materiais na degradação efetiva de compostos orgânicos problemas figura 16.

Figura 16.

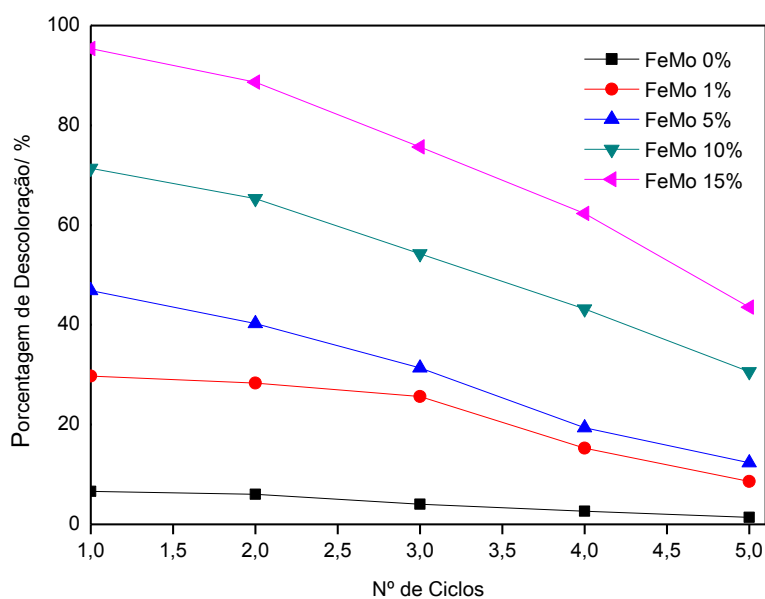


Descoloração do composto orgânico modelo Azul de Metileno.

A degradação de azul de metileno corrobora com os dados de decomposição de peróxido de hidrogênio, visto que foram observados um melhores resultados para os compostos com maior quantidade de molibdênio. No composto FeMo 15% foram cerca de 95% de degradação do corante com 360 min de reação e o FeMo 10%, descoloriu obtidos aproximadamente de 71% de do azul de metileno no mesmo período. Os demais materiais se mostraram menos eficientes na descoloração do composto modelo, porém atingiram razoável porcentagem de descoloração de aproximadamente a 30% e 50% para os materiais com 1% e 5% de substituição respectivamente. Também foi observado que mesmo no material sem nenhuma substituição ocorreu certa descoloração, cerca de 7%. Quando feitos os testes com 24 horas, pode ser observado que os materiais com maior porcentagem de substituição de Mo chegaram a 100% de descoloração, e os materiais com 1% de substituição ou sem Mo também mostraram um resultado relevante nesse tempo.

O teste de reuso dos materiais é apresentado na 17, cuja análise permite inferir a manutenção da atividade em até 5 ciclos.

Figura 17.



Teste de reuso para a degradação do composto orgânico modelo Azul de Metileno.

Conforme pode ser observado o material FeMo 15% se manteve o mais ativo mesmo depois de cinco ciclos de degradação do composto modelo, chegando ao fim do teste a aproximadamente 43%, uma perda de 45% de atividade. Os demais materiais também mantiveram certa estabilidade após cinco ciclos, sendo que os materiais FeMo 1% e 5% ficaram próximos a 29 e 26% de perda da atividade e o FeMo 10% manteve 42,92% de sua atividade após os ciclos.

7 CONCLUSÕES

A síntese dos catalisadores pela modificação do método de Pechini na formação de sol-gel para a formação da estrutura do óxido de ferro pelo ácido cítrico, bem como os materiais caracterizados obtidos, mostrou-se eficiente na oxidação e geração de óxidos de ferro modificados por molibdênio partindo dos elementos na forma metálica fato evidenciado pelas técnicas de caracterização.

Do DRX pode-se verificar a formação de uma mistura de fases de ferro, sendo a hematita preponderante com 90% e 8% de maghemita da fase cristalina, porcentagem esse comprovada através da do método teórico de modelo de Rietveld.

Os espectros de FTIR-ATR corrobora com os dados do DRX evidenciando a formação da fase hematita, dado esse demonstrado pelas vibrações características dessa fase com valores de 600 e 400 cm^{-1} da ligação de Fe-O, e o aumento da presença do molibdênio na estrutura do óxido evidenciado pela vibração de Fe-O-Mo em 961 cm^{-1} . Também das análises de infravermelho pudemos perceber que o processo térmico mostrou-se eficiente para a remoção da estrutura carbonácea do citrato. Da análise de TGA pudemos verificar a interconversão de aproximadamente 6% da fase maghemita para a fase hematita dado esse que corrobora a porcentagem mássica encontrada no DRX, além da oxidação de 10% em massa dos metais não oxidados no processo de síntese.

Nos testes de decomposição de H_2O_2 na presença de água e do composto orgânico azul de metileno pudemos perceber atividade catalítica de todas as matérias, com valores que variam de 2,5 mL para o FeMo 15% e 1,1 mL para o FeMo 0% na presença de água e 0,9 e 0,5 respectivamente em meio orgânico. O que indica a competição entre o AM e os radicais hidroperóxidos para a formação de O_2 .

No teste de lixiviação mostrou a perda de ferro com valores de Fe (mgL^{-1}) 8,27 (FeMo 0%) e 24,16 (FeMo 15%), no entanto esse ferro dissolvido não se mostrou ativo no teste de decomposição de peróxido de hidrogênio feito

Nos testes catalíticos, observou-se remoção de quase 95% de degradação do composto para o FeMo 15% e 7% para o FeMo 0% em apenas 6 horas de reação e chegando a 100% de descoloração para os materiais com 15, 10 e 5% de substituição. Qualificando esses materiais a serem uma alternativa para a utilização em processos tipo-Fenton.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREOZZI, R.; D&APOS;APUZZO, A.; MAROTTA, R. Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 36, n. 19, p. 4691–4698, 2002.

ATKINS, P., DE PAULA, J. Physical Chemistry. **Oxford University Press**. 8ª Ed., 2006.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557–572, 2014.

BAE, S.; KIM, D.; LEE, W. Degradation of diclofenac by pyrite catalyzed Fenton oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 134-135, p. 93–102, 2013.

BARBUSINSKI, K. Fenton reaction - Controversy concerning the chemistry. **Ecological chemistry and engineering S/Chemia i inżynieria ekologiczna S**, v. 16, n. 3, p. 347–358, 2009.

BRANDÁN, S. A. et al. Vibrational study and force field of the citric acid dimer based on the SQM methodology. **Advances in Physical Chemistry**, v. 2011, 2011.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. **Wiley-VCH Verlag GmbH and Co**, 2ª Ed, 2003.

DEUTSCHMANN, O. et al. Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, 2. Development and Types of Solid Catalysts. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 7ª ed., 2012.

DE SOUZA, C. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 226–228, 2005.

DUNFORD, H. B. Oxidations of iron(II)/(III) by hydrogen peroxide: From aquo to

enzyme. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 233-234, p. 311–318, 2002.

FUJI, S., SHINDO, T. T-Cell characterization using multicolor flow cytometry after allogeneic hematopoietic stem-cell transplantation. **Journal of Clinical Oncology**, 2014. Vol 14. No 12. P 363-368

FIERRO, J. L. G., Ed. *Metal Oxides Chemistry and Applications*; Taylor & Francis: New York, 2006.

GAJOVIĆ, A. et al. Tailoring the phase composition and morphology of Bi-doped goethite-hematite nanostructures and their catalytic activity in the degradation of an actual pesticide using a photo-Fenton-like process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 103, n. 3-4, p. 351–361, 2011.

GARRIDO-RAMÍREZ, E. G.; THENG, B. K. G.; MORA, M. L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions - A review. **Applied Clay Science**, v. 47, n. 3-4, p. 182–192, 2010.

GLUSKER, P. Citrate Conformation and Chelation : Enzymatic Implications. v. 572, n. 12, p. 345–352, 1980.

GUIMARÃES, I. R. et al. Modified goethites as catalyst for oxidation of quinoline: Evidence of heterogeneous Fenton process. **Applied Catalysis A: General**, v. 347, n. 1, p. 89–93, 2008.

GUIMARÃES, I. R. et al. Highly reactive magnetite covered with islands of carbon: Oxidation of N and S-containing compounds in a biphasic system. **Applied Catalysis A: General**, v. 450, p. 106–113, 2013.

HEVELING, J. Heterogeneous Catalytic Chemistry by Example of Industrial Applications. **Journal of Chemical Education**, v. 89, n. 12, p. 1530 - 1536, 2012.

HUTA, B. et al. Metal-citrate complex uptake and CitMHS transporters: From coordination chemistry to possible vaccine development. **Inorganica Chimica Acta**, v. 393, p. 125–134, 2012.

HYEON, T.; LEE, S. S.; PARK, J., CHUNG, Y.; NA, H. B. Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size-Selection Process. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, p. 12798-12801, 2001

JÁANDA, V. et al. Kinetic models for volatile chlorinated hydrocarbons removal by zero-valent iron. **Chemosphere**, v. 54, n. 7, p. 917–925, 2004.

KEHRER, J. P. The Haber – Weiss reaction and mechanisms of toxicity. **Toxicology**, v. 149, p. 43–50, 2000.

LEE, S. O. et al. Dissolution of iron oxide using oxalic acid. **Hydrometallurgy**, v. 87, n. 3-4, p. 91–99, 2007.

LENARDÃO, E.J., FREITAG, R.A., DABDOUB, M.J., BATISTA, A.C.F., SILVEIRA, C.C., “Green Chemistry”- os 12 Princípios da Química Verde e sua inserção nas Atividades de Ensino e Pesquisa. **Química nova**. 2003 Vol.26, No, 1, p.123-129.

LIANG, X. et al. The effect of transition metal substitution on the catalytic activity of magnetite in heterogeneous Fenton reaction: In interfacial view. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 435, p. 28–35, 2013.

LI, Y.; SHEN, W. Morphology-dependent nanocatalysts: rod-shaped oxides. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 5, p. 1543-74, Mar 7 2014.

MASSA, M. et al. Oxidation of methanol to formaldehyde on cation vacant Fe-V-Mo-oxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 408, n. 1-2, p. 63–72, 2011.

MCFARLAND, E.W., METIU, H., **Catalysis by doped oxides**. American Chemical Society. 2013, 113, p.4391-4427.

MENELAOU, M. et.al. Hydrothermal Synthesis and characterization of 2D2(II)-Quinate (M= Co, Zn) Metal-organic lattice assemblies: solid-state solution structure correlation in M(II)-hydroxycarboxylate systems. **Inorganica Chimica Acta**, 2010. Vol 49. No 24. P 11449-11462

MILEWSKA, M. J. Citric Acid - Its Natural and Synthetic Derivatives. **Z. Chem.**, v. 262, p. 204–211, 1988.

NAVALON, S.; ALVARO, M.; GARCIA, H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1-2, p. 1–26, 2010.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de Ferro e Suas Aplicações em Processos Catalíticos: Uma Revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013.

ORTIZ DE LA PLATA, G. B.; ALFANO, O. M.; CASSANO, A. E. Optical properties of goethite catalyst for heterogeneous photo-Fenton reactions. Comparison with a titanium dioxide catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 137, n. 2, p. 396–410, 2008.

OTSUKA, K. et al. Chemical storage of hydrogen by modified iron oxides. **Journal of Power Sources**, v. 122, n. 2, p. 111–121, 2003.

OUUGHIRI-HASSANI, H. Synthesis , characterization and catalytic performance of iron molybdate $Fe_2 (MoO_4)_3$ nanoparticles. v. 60, p. 19–22, 2015.

PEREIRA, M. C. et al. Composites prepared from natural iron oxides and sucrose: A highly reactive system for the oxidation of organic contaminants in water. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 3, p. 962–969, 2011.

PEREIRA, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; MURAD, E. Iron oxide catalysts: Fenton and Fentonlike reactions – a review. **Clay Minerals**, v. 47, n. 3, p. 285–302, 2012.

PETERS, R.W. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils. **Journal of Hazardous materials**. 1999. Vol 66. No 1-2. P. 151-210

PIRKANNIEMI, K.; SILLANPÄÄ, M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: A review. **Chemosphere**, v. 48, n. 10, p. 1047–1060, 2002.

RAHIM POURAN, S.; ABDUL RAMAN, A. A.; WAN DAUD, W. M. A. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. **Journal of Cleaner Production**, v. 64, p. 24–35, 2014.

RIVERO-HUGUET, M.; MARSHALL, W. D. Influence of various organic molecules on the reduction of hexavalent chromium mediated by zero-valent iron. **Chemosphere**, v. 76, n. 9, p. 1240–1248, 2009.

SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, C. M. et al. Goethite as a more effective iron dosage source for mineralization of organic pollutants by electro-Fenton process. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 1, p. 19–24, 2007.

SCHLOGL, R. Heterogeneous catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 11, p. 3465-520, 2015.

SHAHWAN, T., SIRRIAH, S.A., NAIRAT, M., BOYACI, E. EROGLU, A. E., SCOTT, T.B., HALLAM, K.R. Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like Catalyst for the Degradation of Aqueous Cationic and Anionic Dyes. **Chemical Engineering Journal**. 2011, 172, p.258-266.

SHI, M.; XU, Y.; LIU, A.; WANG, C.; MAJEWSKI, P.; ALDINGER, F. Synthesis and Characterization of Sr- and Mg-Doped Lanthanum Gallate Electrolyte Materials Prepared Via the Pechini Method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, p. 43-46, 2009. ISSN 0254-0584.

SMITH, W. P. Comparative effectiveness of α -hydroxy acids on skin properties. **International Journal of Cosmetic Science**. 1996. Vol 18. No 2. P.75-83

SOARES, A. P. V.; PORTELA, M. F.; KIENNEMANN, A. Methanol Selective Oxidation to Formaldehyde over Iron-Molybdate Catalysts. **Catalysis Reviews**, v. 47, n. 1, p. 125–174, 2005.

SOON, A. N.; HAMEED, B. H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, v. 269, n. 1-3, p. 1–16, 2011.

SRIRAPU, V.K.V.P., SHARMA, C.S., AWASTHI, R., SINGH, R.N., SINHA, A.S.K. Cooper-iron-molybdenum Mixed Oxides as Efficient Oxygen Evolution Electrocatalysts. **Royal Society of Chemistry**. 2014. 16. p.7385-7393

VENNY; GAN, S.; NG, H. K. Current status and prospects of Fenton oxidation for the decontamination of persistent organic pollutants (POPs) in soils. **Chemical Engineering Journal**, v. 213, p. 295–317, 2012.

WANG, C.; LIU, H.; SUN, Z. Heterogeneous photo-Fenton reaction catalyzed by nanosized iron oxides for water treatment. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, n. 1, 2012.

ZHANG, Y.; TANG, Y.; HU, X. Controllable Synthesis and Magnetic Properties of Pure Hematite and Maghemite Nanocrystals from a Molecular Precursor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 462, p. 24-28, 2008.

