



CARLOS CÂNDIDO DE REZENDE

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
COMPÓSITOS DE NIÓBIO E FERRO: TESTES
COMO CATALISADORES NA
DECOMPOSIÇÃO DE AZUL DE METILENO**

LAVRAS – MG

2012

CARLOS CÂNDIDO DE REZENDE

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE NIÓBIO E
FERRO: TESTES COMO CATALISADORES NA DECOMPOSIÇÃO DE
AZUL DE METILENO**

Dissertação apresentada à universidade
Federal de Lavras, como parte das
exigências do programa de Pós-
Graduação em Agroquímica, para a
obtenção do título de Mestre.

Orientador

Dr. Luis Carlos Alves de Oliveira

Coorientador

Dr. Jonas Leal Neto

LAVRAS - MG

2012

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca da UFLA**

Rezende, Carlos Cândido de.

Síntese e caracterização de compósitos de nióbio e ferro : testes como catalisadores na decomposição de azul de metileno / Carlos Cândido de Rezende. – Lavras : UFLA, 2012.

64 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2012.

Orientador: Luis Carlos Alves de Oliveira.

Bibliografia.

1. Descontaminação ambiental. 2. Fotocatálise. 3. Sistema Fenton. 4. Óxido de ferro. 5. Óxido de nióbio. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 660.2995

CARLOS CÂNDIDO DE REZENDE

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE NIÓBIO E
FERRO: TESTES COMO CATALISADORES NA DECOMPOSIÇÃO DE
AZUL DE METILENO**

Dissertação apresentada à universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 27 de fevereiro de 2012.

Dr. Walclée de Carvalho Melo UFLA

Dr. Luiz Cláudio de Melo Costa UFMG

Dr. Marcio Pozzobon Pedroso UFLA

Dr. Luis Carlos Alves de Oliveira

Orientador

Dr. Jonas Leal Neto

Coorientador

LAVRAS - MG

2012

AGRADECIMENTOS

Agradeço,

A presença de Deus em cada momento de minha vida.

A minha mãe, Nair e a meus irmãos e irmãs, pelo incentivo aos estudos durante todos estes anos. A minha esposa e filha, Célia e Aila, por estarem sempre ao meu lado, me motivando e suportando as dificuldades do dia a dia.

Aos meus orientadores, Luiz Carlos e Jonas, e professores que me ensinaram, tiveram paciência para que eu pudesse desenvolver habilidades e conhecimento do assunto tão interessante como a produção de novos materiais como é a síntese de catalisadores.

Aos amigos de laboratório, pelos ensinamentos, amizade e pela ótima convivência.

À Univesidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Departamento de Química (DQI), pela oportunidade concedida para a realização do mestrado.

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

RESUMO

Uma série de compósitos de óxido de nióbio/óxido de ferro, Nb₂O₅/Fe(III) (%Fe(w/w) = 0,0; 2,0; 2,4 e 7,6), foi preparada pelo método convencional de coprecipitação. Resultados de XRD em pó, espectroscopia ⁵⁷Fe Mössbauer, redução à temperatura programada e espectroscopia de energia dispersiva sugerem a formação de óxido de nióbio dopado com ferro e formação de hematita (α -Fe₂O₃) na superfície quando se aumenta a porcentagem de ferro. A reatividade dos compósitos foi investigada utilizando-se oxidação de corante azul de metileno, empregado como poluente modelo, na presença de peróxido de hidrogênio (processo Fenton) ou luz ultravioleta (processo fotocatalítico). Foi observado que a presença de óxido de ferro na superfície do material aumentou a atividade catalítica dos compósitos quando as reações foram realizadas na presença de peróxido de hidrogênio (H₂O₂). A nióbia pura foi mais efetiva para as reações envolvendo luz ultravioleta.

Palavras-chave: Descontaminação ambiental. Fotocatálise. Sistema Fenton. Óxido de Ferro e Nióbio.

ABSTRACT

A series of niobium oxide/iron oxide composites, Nb₂O₅/Fe(III) (%Fe(w/w) = 0.0, 2.0, 2.4 and 7.6), was prepared by conventional coprecipitation method. Powder XRD, ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy, temperature-programmed reduction and energy dispersive spectroscopy results suggested the formation of Fe-doped niobium oxide with deposition of hematite (α -Fe₂O₃) on niobium oxide surface when iron percentage increases. The reactivity of the composites was investigated using oxidation of the methylene blue dye, used as a model pollutant, in the presence of hydrogen peroxide (Fenton-like process) or ultraviolet light (photocatalytic process). We observed that the presence of iron oxide on the materials surface provided an increase in the catalytic activity of the composites when reactions were carried out in the presence of hydrogen peroxide (H₂O₂). The pure niobia was more effective for the reactions involving ultraviolet light.

Keywords: Environmental decontamination. Photocatalysis. Fenton System. Iron oxide and niobium.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|----------|--|----|
| Figura 1 | Representação da estrutura cristalina da hematita..... | 16 |
| Figura 2 | Distribuição da água na Terra | 18 |
| Figura 3 | Esquema representativo da partícula de um semiconductor (TEIXEIRA; JARDIM, 2004)..... | 26 |
| Figura 4 | Esquema com intermediários na oxidação do corante azul de metileno (ESTEVES et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2007)..... | 27 |
| Figura 5 | Esquema representativo da decomposição do H ₂ O ₂ | 33 |
| Figura 6 | Resultados das micrografias (MEV) para os compósitos de NbFe a) NbFe2%; b) NbFe2,4% e c) NbFe7,6%..... | 48 |

LISTA DE GRÁFICOS

| | | |
|------------|--|----|
| Gráfico 1 | Resultados da análise elementar (EDS) para o compósito de NbFe _{2,5} | 37 |
| Gráfico 2 | Resultados quantitativos da análise elementar (EDS) para o compósito de NbFe ₅ | 39 |
| Gráfico 3 | Gráfico dos resultados da análise elementar (EDS) para o compósito de NbFe ₁₀ | 41 |
| Gráfico 4 | Resultados de DRX para compósitos de nióbia | 43 |
| Gráfico 5 | Resultados da espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente dos compósitos de Nb/Fe | 46 |
| Figura 6 | Resultados das micrografias (MEV) para os compósitos de NbFe a) NbFe _{2%} ; b) NbFe _{2,4%} e c) NbFe _{7,6%} | 48 |
| Gráfico 6 | Redução à temperatura programada para o compósito Nb/Fe, com 2,4% de ferro..... | 50 |
| Gráfico 7 | Redução à temperatura programada para o compósito Nb/Fe, com 7,6% de ferro..... | 51 |
| Gráfico 8 | Redução à temperatura programada dos compósitos de NbFe e da nióbia pura..... | 52 |
| Gráfico 9 | Resultado da decomposição do peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂) medido a partir do volume do O ₂ | 54 |
| Gráfico 10 | Resultados da remoção de cor da solução aquosa do corante azul de metileno com compósitos de nióbia/ferro, utilizando-se o sistema tipo Fenton | 55 |
| Gráfico 11 | Resultados da remoção de cor da solução aquosa do corante azul de metileno com compósitos de nióbia/ferro, utilizando-se o sistema fotocatalítico..... | 57 |
| Gráfico 12 | Tendência de descoloração no sistema Fenton e fotocatalítico para os diferentes compósitos nióbia/ferro | 59 |
| Gráfico 13 | Resultados da remoção da cor e da mineralização do corante azul de metileno utilizando compósitos de nióbia/ferro | 60 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|----------|--|----|
| Tabela 1 | Sistemas típicos de processos oxidativos avançados..... | 21 |
| Tabela 2 | Prováveis compósitos de Nb ₂ O ₅ /Fe ₂ O ₃ , formados após o tratamento térmico..... | 30 |
| Tabela 3 | Resultados quantitativos da análise elementar (EDS) para o compósito NbFe _{2,5} | 36 |
| Tabela 4 | Resultados quantitativos da análise elementar (EDS) para o compósito NbFe ₅ | 38 |
| Tabela 5 | Resultados quantitativos da análise elementar (EDS) para o compósito NbFe ₁₀ | 40 |
| Tabela 6 | Correspondência entre a quantidade de ferro calculada e a quantidade de ferro detectado pela análise elementar | 41 |
| Tabela 7 | Parâmetros do preparo dos materiais obtidos na espectroscopia ⁵⁷ Fe Mössbauer | 45 |

LISTA DE ABREVIações

| | |
|---------------------|--|
| AM | Azul de metileno |
| NbFe _{2,5} | Ferro impregnado em óxido de nióbio, na proporção de 2,5% em massa |
| NbFe ₅ | Ferro impregnado em óxido de nióbio, na proporção de 5% em massa |
| NbFe ₁₀ | Ferro impregnado em óxido de nióbio, na proporção de 10% em massa |
| TPR | Redução à temperatura programada |
| XRD | Difratometria de raios x |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| EDS | Energia dispersiva de raios X |
| POA | Processos oxidativos avançados |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 12 |
| 1.1 | OBJETIVOS GERAIS | 13 |
| 1.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 13 |
| 2 | REFERENCIAL TEÓRICO | 14 |
| 2.1 | Óxido de ferro | 14 |
| 2.1.1 | Hematita | 14 |
| 2.2 | Óxido de nióbio | 16 |
| 2.3 | Contaminação ambiental por compostos orgânicos | 18 |
| 2.4 | Processos oxidativos avançados (POAs) | 20 |
| 2.4.1 | Sistema Fenton | 22 |
| 2.4.2 | FotoCatálise | 25 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 28 |
| 3.1 | Sínteses | 28 |
| 3.2 | Caracterizações dos materiais | 30 |
| 3.2.1 | Análise elementar - EDS | 30 |
| 3.2.2 | Redução à temperatura programada - TPR | 30 |
| 3.2.3 | Difração de raios X | 31 |
| 3.2.4 | Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 31 |
| 3.2.5 | Espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente | 31 |
| 3.3 | Reações catalíticas | 33 |
| 3.3.1 | Decomposição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) | 33 |
| 3.3.2 | Decomposição do Azul de metileno | 34 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 35 |
| 4.1 | Caracterizações dos compósitos | 35 |
| 4.1.1 | Análise elementar - (EDS) | 35 |
| 4.1.2 | Difração de raios X (DRX) | 42 |
| 4.1.3 | Espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente | 43 |
| 4.1.4 | Microscopia eletrônica de varredura - MEV | 46 |
| 4.1.5 | Redução à temperatura programada (TPR) | 49 |
| 4.2 | Atividade catalítica | 53 |
| 4.2.1 | Decomposição do peróxido de hidrogênio | 53 |
| 4.2.2 | Oxidação do azul de metileno | 54 |
| 5 | CONCLUSÃO | 62 |
| | REFERÊNCIAS | 63 |

1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil consome grandes quantidades de água e produtos químicos, principalmente nos processos de tingimento e acabamento. O efluente apresenta, normalmente, alta concentração e composição complexa de corantes. Metodologias convencionais para tratamento de águas residuais estão se tornando ineficientes para atender às exigências da legislação. Vários métodos de tratamento têm sido aplicados, incluindo coagulação, desnitrificação, biodegradação, adsorção, e processos de oxidação. Foi dada especial atenção à utilização da reação Fenton em um sistema homogêneo para degradar contaminantes presentes em efluentes industriais.

A fim de minimizar as lamas de hidróxido férrico na reação homogênea os processos oxidativos usando óxidos metálicos têm sido objeto de algumas pesquisas, como, por exemplo, a mineralização dos corantes orgânicos utilizando de óxidos de ferro e H_2O_2 em um sistema Fenton heterogêneo. Neste sistema, o óxido de ferro ativa H_2O_2 para gerar radicais, especialmente $HO\cdot$, que pode oxidar completamente compostos orgânicos presentes em meio aquoso. Tem-se observado que a magnetita, Fe_3O_4 , é especialmente ativa para esse tipo de reação. Sua atividade foi atribuída à presença de espécies Fe^{2+} na estrutura de magnetita, o que pode ativar H_2O_2 , por um mecanismo de Haber Weiss.

Em catálise heterogênea, inúmeras aplicações envolvem Nb_2O_5 como promotores e suporte para outros metais, principalmente devido ao aumento da atividade catalítica e estabilidade do catalisador. O uso da nióbia é interessante, principalmente devido à sua ocorrência natural, especialmente porque o Brasil tem a maior reserva de óxido de nióbio mundial.

1.1 OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho foi realizado com o objetivo de preparar materiais constituídos de nióbia modificada com ferro para ser utilizada como testes iniciais na degradação e mineralização do corante modelo, azul de metileno.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) síntese e caracterização de compósitos de nióbia;
- b) obtenção de materiais contendo Fe/Nb com porcentagens variadas;
- c) testes de degradação de peróxido de hidrogênio e testes catalíticos de decomposição de moléculas modelo (azul de metileno) envolvendo agentes oxidantes como H_2O_2 .

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Óxido de ferro

Os óxidos de ferro são compostos comuns na natureza e facilmente sintetizados em laboratório. Esses óxidos estão presentes em diferentes componentes do sistema global, como atmosfera, pedosfera, biosfera, hidrosfera e litosfera (CORNEL; SCHWERTMANN, 2003).

A maior parte do ferro encontrado na crosta terrestre está presente originalmente como Fe^{+2} , mas a ação oxidante da atmosfera faz com que ele rapidamente passe a Fe^{+3} .

Os óxidos de ferro são coloridos, variando entre amarelo, marrom e vermelho, dependendo da estrutura do composto e da concentração do metal. Os minerais de ferro apresentam coloração características, como, por exemplo, a hematita (Fe_2O_3) ou o minério de ferro vermelho (70% em ferro), a goethita (FeOOH) (42% em ferro), de coloração amarelada e, ainda, magnetita ou minério magnético que apresenta tonalidade negra.

O aquecimento de uma fase oxidada como a goethita, em atmosfera redutora, promove a redução do ferro no mineral. Para óxi-hidróxidos, essa redução é acompanhada pela perda de água em quantidades estequiométricas, exceto para casos em que moléculas de água estejam adsorvidas. Além disso, o ferro é um elemento versátil, que pode apresentar-se em diferentes fases e estados de oxidação, como FeO , Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-FeOOH}$.

2.1.1 Hematita

Um exemplo de óxido de ferro é a hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, constituída de lâminas de octaedros compartilhando arestas, com $2/3$ dos sítios octaedros

ocupados por íons Fe^{+3} . O restante dos sítios vagos encontra-se arranjado regularmente, formando anéis hexagonais de octaedros ocupados análogos à lâmina dioctaedral dos filossilicatos (BARREIRO, 2006).

A $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apresenta geometria octaédrica (Figura 1) e célula unitária hexagonal formada por pares de $\text{Fe}(\text{O})_6$ octaédrica ligados. Ela é muito estável e pode ser obtida a partir do tratamento térmico da $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita) ou Fe_3O_4 (magnetita), que provoca a mudança da estrutura cúbica para hexagonal. A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) tem *bandgap* de 2,2eV, o que pode possibilitar a utilização de luz visível para a geração do par elétron/buraco e tomar os processos viáveis (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Atualmente, um grande número de elementos dopantes, como Na^{+1} , Ca^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Si^{+4} , Ge^{+4} , Ti^{+4} , V^{+5} tem sido incorporado na estrutura de hematita, a fim de melhorar sua atividade fotocatalítica.

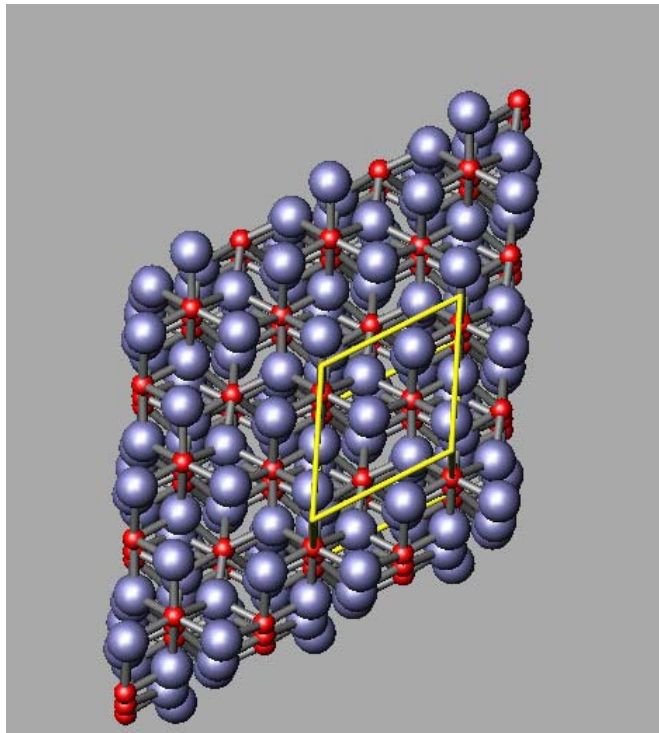


Figura 1 Representação da estrutura cristalina da hematita

2.2 Óxido de nióbio

O elemento nióbio, de símbolo químico Nb, é um metal de transição que, como o vanádio e o tântalo, integra o grupo Vb da tabela periódica. Unido ao tântalo, ocorre em minerais, como a columbita e a tantalita. A separação dos dois metais é difícil, pois apresentam propriedades muito semelhantes.

Em 1801, o químico inglês Charles Hatchett descobriu numa amostra de minério extraído na região americana da Nova Inglaterra e deu-lhe o nome de colúmbio. Em 1844, o alemão Heirich Rose distinguiu no colúmbio dois elementos distintos e chamou-os tântalo e nióbio. O nome colúmbio, no entanto, continua a ser usado pela indústria metalúrgica americana para designar o

nióbio. O mineral de nióbio é muito abundante no Brasil, especialmente em Minas Gerais, onde se localiza a maior reserva mundial (TABELA..., 2011).

Compostos à base de nióbio são interessantes e importantes como catalisadores em diferentes reações (TANABE; OKAZAKI, 1995). Nas últimas décadas, houve um aumento no interesse por materiais contendo nióbio devido às aplicações em diversos campos tecnológicos (ZIOLEK, 2003). Apesar do grande interesse pela aplicação de compostos de nióbio, sua química não é profundamente dominada como a de outros metais comumente empregados na indústria (NOWAK; ZIOLEK, 1999).

Os catalisadores à base de nióbio são eficazes em diferentes processos, tais como controle de poluição, oxidação seletiva, hidrogenação, desidrogenação, desidratação, hidratação, condensação, esterificação e polimerização (TANABE; OKAZAKI, 1995). Uma aplicação notável de compostos baseados em nióbio está na catálise, principalmente em reações de oxidação. Além das aplicações relatadas como promotores das reações, os compostos à base de nióbio também têm sido utilizados como suportes catalíticos em diferentes processos (TANABE, 2003).

Sua ocorrência natural e sua abundância relativamente elevada na crosta terrestre, que é de aproximadamente 20 mg kg^{-1} , propiciam o seu uso como um material de baixo custo (NOWAK; ZIOLEK, 1999). O nióbio produzido em Araxá, MG, responde por 75% de toda a produção mundial. Sua produção anual é de 70 mil toneladas da liga de ferronióbio. O nióbio de Araxá tem reserva para ser explorado por mais de 400 anos (COMPANHIA DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO DE MINAS GERAIS - CODEMIG, 2011).

Apesar do aumento do interesse das aplicações de nióbio em vários campos, existem poucos trabalhos relatando seu uso como dopantes em diferentes óxidos metálicos.

2.3 Contaminação ambiental por compostos orgânicos

Toda a biota, além dos seres humanos, assim como a maior parte dos ecossistemas terrestres, necessita de água doce para a sua sobrevivência. Entretanto, cerca de 97,5% da água de nosso planeta está presente nos oceanos e mares, na forma de água salgada, ou seja, imprópria para o consumo humano. Dos 2,5% restantes, que perfazem o total de água doce existente, 1,7% estão armazenados nas geleiras e calotas polares. Apenas cerca de 0,77% de toda a água estão disponíveis para o consumo, sendo encontrada na forma de rios, lagos, água subterrânea, incluindo ainda a água presente no solo, atmosfera (umidade) e na biota (Figura 2) (GRASSI, 2001).

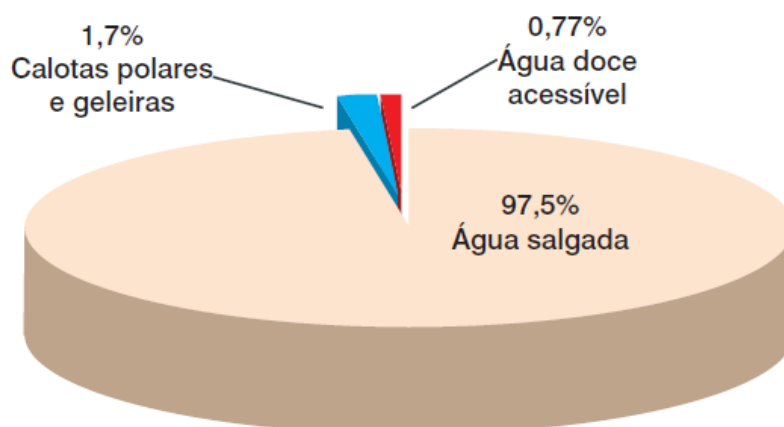


Figura 2 Distribuição da água na Terra

Em 1997, foi criado o Ministério do Meio Ambiente, de Recursos Hídricos e da Amazônia Legal e, dois anos depois, foi sancionada a Lei nº 9.433, que definiu a Política Nacional de Recursos Hídricos, cuja missão é a de assegurar à atual e às futuras gerações a disponibilidade de água em padrões

adequados aos seus mais diversos usos. Para programar esses gerenciamentos, no ano de 2000, foi criada a Agência Nacional das Águas (ANA), encarregada de coordenar a cobrança pelo uso da água (BRASIL, 1997).

Na década de 1950, pesquisas foram desenvolvidas buscando alternativas mais eficientes e de menor custo para o tratamento dos efluentes aquosos contaminados, principalmente por substâncias orgânicas. Estima-se que, a cada ano, cerca de 1.000 novos compostos orgânicos sejam comercializados.

Dentre estes compostos orgânicos, podem-se destacar os corantes têxteis. Estima-se que mais de 700.000 toneladas de corantes e pigmentos sejam produzidos anualmente, em todo o mundo, sendo esses efluentes geralmente coloridos, tóxicos e resistentes aos tratamentos químicos, físicos e biológicos convencionais.

Estima-se que aproximadamente 30% do corante aplicado se perdem no efluente devido ao fato de os corantes não aderirem às fibras dos tecidos nas operações de acabamento (a eficiência de fixação varia com a classe do corante utilizado), gerando, dessa forma, resíduos coloridos que podem causar mudança no ecossistema ao qual serão lançados (KUNZ et al., 2002). Além da poluição visual, podem ocorrer alterações em ciclos biológicos, afetando diretamente mecanismos fotossintéticos.

Assim, o desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento de efluentes industriais que tenham como finalidade a destruição completa (mineralização) ou imobilização de compostos orgânicos tóxicos se direciona para criar estratégias onde o processo de tratamento de poluentes seja eficiente e economicamente viável.

2.4 Processos oxidativos avançados (POAs)

Estima-se que foram gerados entre 330 e 570 milhões de toneladas de resíduos perigosos, nos Estados Unidos, entre 1900 e 1980 e este número vem crescendo grandemente. A literatura mais recente chega a estimar em 280 milhões de toneladas de resíduos perigosos gerados anualmente, oriundos de mais de 200.000 processos industriais. Deste número, somente 3% são destruídos, enquanto o restante é lançado no meio ambiente, onde eles são acumulados, tornando-se parte integrante do mesmo.

Entre os novos processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os chamados “processos oxidativos avançados” (POA) se destacam como uma excelente alternativa para o tratamento de efluentes com características diversas.

Os POA baseiam-se na formação de radicais hidroxilas ($\text{OH}\cdot$), agentes altamente oxidantes, que são capazes de oxidar os contaminantes, formando moléculas menores ou, mesmo, mineralizá-los, transformando-os em CO_2 e H_2O (GONÇALVES, 2008).

Os POA's se dividem em sistemas homogêneos e heterogêneos, com geração de radicais com ou sem irradiação ultravioleta, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 Sistemas típicos de processos oxidativos avançados

| | |
|----------------------------------|--|
| SISTEMAS HOMOGÊNEOS | COM IRRADIAÇÃO |
| | O ₃ /UV |
| | H ₂ O ₂ /UV |
| | FEIXE DE ELÉTRONS |
| | US |
| | H ₂ O ₂ /US |
| | UV/US |
| | SEM IRRADIAÇÃO |
| | O ₃ /H ₂ O ₂ |
| | H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (FENTON) |
| SISTEMAS HETEROGÊNEOS | COM IRRADIAÇÃO |
| | TiO ₂ /O ₂ /UV |
| | TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV |
| | SEM IRRADIAÇÃO |
| | ELETRO-FENTON |

Fonte: Huang et al. (1993)

Dentre estes processos que podem ser utilizados para a geração de radicais hidroxilas, o sistema fotocatalítico heterogêneo e Fenton serão avaliados com ênfase neste trabalho.

Os POAs apresentam uma série de vantagens, podendo-se citar:

- mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- são muito usados para compostos refratários e outros tratamentos;
- transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- podem ser usados com outros processos (pré e pós tratamento);

- e) têm forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- f) geralmente não necessitam um pós tratamento ou disposição final;
- g) tendo sido usado oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos;
- h) geralmente, melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- i) em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo;
- j) possibilitam tratamento no local.

2.4.1 Sistema Fenton

O sistema Fenton apresenta-se como um dos mais promissores métodos para tratamento de efluentes. A reação de Fenton tradicional envolve a decomposição de peróxido de hidrogênio para a geração de radicais hidroxilas, na presença de sais de ferro (II). O sistema Fenton destaca-se, em relação aos outros processos, pela capacidade de gerar o radical $\text{OH}\cdot$, mesmo na ausência de luz. O H_2O_2 é um oxidante eficiente, seguro e de custo acessível, utilizado há décadas em aplicações ambientais em todo o mundo (NEYENS; BAEYENS, 2003).

Os radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$), formados durante o processo, podem participar de reações de três formas diferentes. São eles:

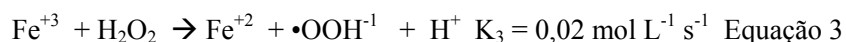
- a) abstração de hidrogênio: o radical hidroxila é capaz de arrancar um hidrogênio;
- b) adição de radical hidroxila: em que o radical pode romper a dupla e se ligar à molécula;
- c) transferência de elétrons: há um doador e um receptor de elétrons e a transferência pode ser realizada.

Os radicais livres ($\text{OH}\cdot$) podem atacar o composto orgânica levando à sua oxidação completa, produzindo CO_2 e H_2O .

A reatividade da mistura de um sal de ferro com H_2O_2 foi inicialmente observada no final do século XIX, por Fenton, mas, somente 40 anos depois foi proposta a reação em que o radical hidroxila é a espécie oxidante no sistema capaz de oxidar várias classes de contaminantes. A reação Fenton é a transferência de elétrons entre o sal de ferro e o H_2O_2 .



O radical hidroxila pode oxidar o contaminante ou, na ausência deste, oxida outro íon Fe^{+2} , formando o ânion hidroxila ou reagir com o H_2O_2 , formando o radical hidroperóxido. O H_2O_2 também pode atuar como um agente redutor, reduzindo o Fe^{+3} a Fe^{+2} , gerando um radical hidroperóxido.



Geralmente, o processo de oxidação empregando reagente Fenton é composto por quatro estágios, que são:

- a) 1º - ajuste do pH: a faixa de pH ideal é entre 3 e 4. Para valores de pH elevados ocorre a precipitação de Fe^{+3} ;
- b) 2º - reação de oxidação: processada em um reator não pressurizado e com agitação. É feita a adição de sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio;

- c) 3º - neutralização e coagulação: deve ser feito um ajuste de pH na faixa de 6 a 9, para precipitar hidróxido de ferro III, o que pode ser feito com a adição de cal. Uma vantagem dessa etapa é a possibilidade de remoção de outros metais pesados por precipitação;
- d) 4º - precipitação: o hidróxido de ferro III e alguns metais pesados precipitam e podem ser removidos da solução.

Alguns desses estágios caracterizam a reação Fenton clássica como falha. Devido à necessidade de grandes quantidades de ácidos para conseguir o pH ótimo da reação, passos extras são necessários, como a neutralização do efluente para que possa finalmente ser descartado. Com a neutralização, grande quantidade de lodo contendo o precipitado de Fe^{+3} , é formado, o que é uma importante limitação do processo devido à disposição final da lama (COSTA et al., 2006).

O desenvolvimento dos sistemas heterogêneos para geração de resíduos tem recebido considerável interesse da área acadêmica, uma vez que, operando próximo à neutralidade, dispensa passos de acidificação e neutralização do efluente, além da grande facilidade de recuperação do catalisador no final do processo.

Diversos materiais contendo outros metais de transição têm sido investigados como suportes ou promotores em reações Fenton heterogêneo, como nióbia/óxido de ferro (OLIVEIRA et al., 2007).

Nos últimos anos, pesquisadores têm estudado um processo tipo Fenton em que o catalisador se encontra na forma sólida, utilizando óxidos de ferro puros ou suportados em uma matriz sólida (OLIVEIRA et al., 2004). A vantagem desse processo, conhecido como Fenton heterogêneo, é a fácil remoção do catalisador após o tratamento do efluente, além da possibilidade de regeneração do Fe^{+3} , formando o chamado ciclo catalítico. Por ser uma

transferência de elétrons, vários outros compostos metálicos podem ser utilizado em reações chamado tipo Fenton.

2.4.2 Fotocatálise

A fotocatalise heterogênea tem sua origem na década de 1970, quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produzir combustíveis a partir de materiais baratos, visando à transformação da energia solar em química.

A fotocatalise heterogênea vem atraindo grande interesse de diversos grupos de pesquisa de todo o mundo, devido à sua potencialidade de aplicação como método de destruição de poluentes.

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), sendo a região entre elas chamada de *bandgap*. Uma representação esquemática da partícula do semicondutor é mostrada na Figura 3.

A absorção de fótons com energia superior à energia de *bandgap* resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V, medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais $HO\bullet$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (equação 1-3), os quais podem, subsequentemente, oxidar o contaminante orgânico. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna, o qual resulta na liberação de calor (equação 4 a 7):

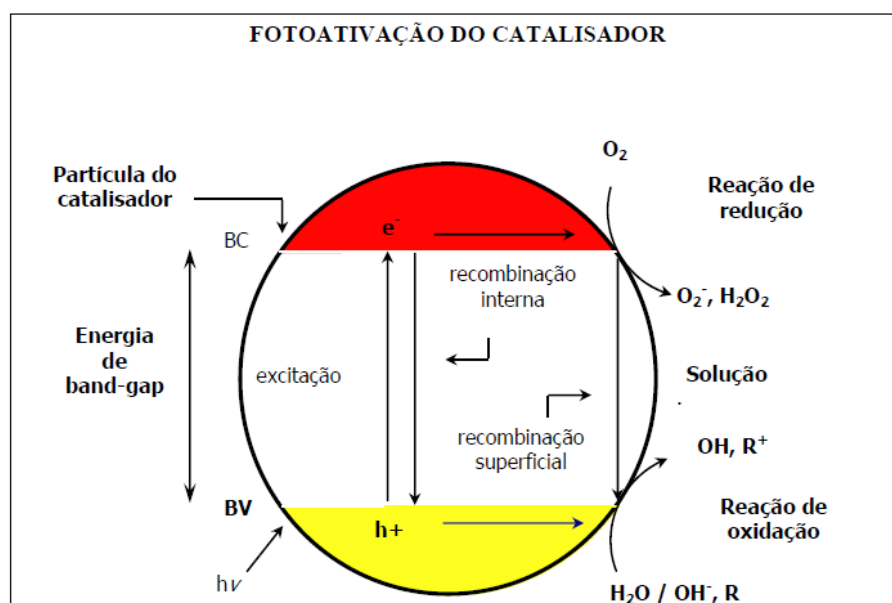


Figura 3 Esquema representativo da partícula de um semicondutor (TEIXEIRA; JARDIM, 2004)



Em estudos mais recentes tem sido demonstrado que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila, mas também por meio de outras espécies radiculares derivadas de oxigênio ($O_2^{\bullet-}$, HO_2 , etc.) formadas pela captura de elétrons foto gerados:



Em trabalhos já realizados (ESTEVEES et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2007) foi demonstrado que, por meio de estudos por eletrospray acoplado a um espectrômetro de massas (ESI-MS), há a formação de intermediários de oxidação com sinais em m/z de 300, 316, 332, 130 e 161.

Os resultados de descoloração a partir de hidroxilação de aromáticos, de acordo com a ilustração da Figura 4, têm demonstrado que não há significativa descoloração da solução azul de metileno em contato com a solução de H_2O_2 sem catalisador.

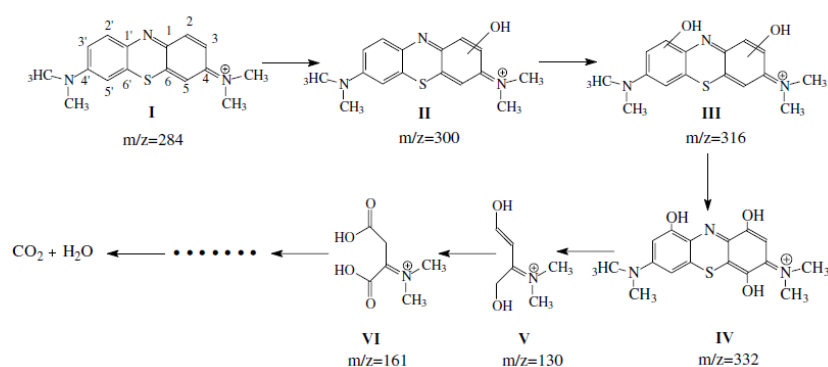


Figura 4 Esquema com intermediários na oxidação do corante azul de metileno (ESTEVEES et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2007)

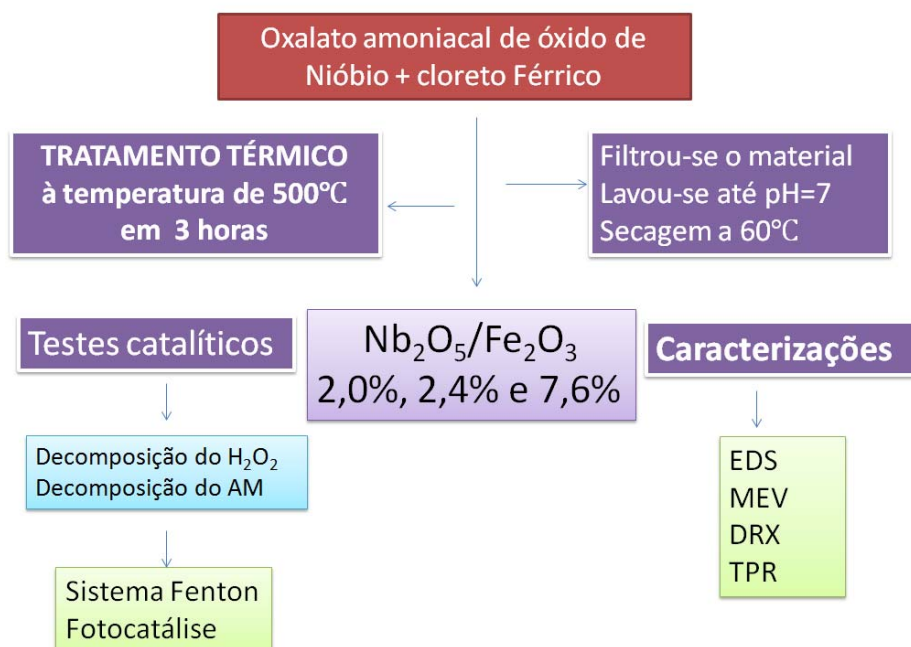
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram conduzidos no Centro de Análises e Prospecção Química (CAPQ), no Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras.

3.1 Sínteses

A síntese da nióbia pura foi preparada a partir de $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, Araxá-MG) e NaOH (50 mL, 1 mol L⁻¹) pelo método da coprecipitação seguida de tratamento térmico, a 60 °C, por 24 horas.

Os compósitos de Nb₂O₅/Fe(III) foram preparados a partir do oxalato amoniacal de óxido de nióbio e solução aquosa de Fe(NO₃)₃·6H₂O (%Fe(m/m) calculado = 2,5; 5 e 10) conforme Tabela 2, por coprecipitação com hidróxido de sódio (5 molL⁻¹). O sólido obtido era lavado com água até pH=7, a 100 °C, por 12 horas e tratamento térmico em atmosfera de oxigênio, a 500 °C, por 3 horas.



Fluxograma 1 Fluxograma representativo do método experimental utilizado na preparação dos compósitos NbFe (2%, 2,4% e 7,6%)

Tabela 2 Prováveis compósitos de Nb₂O₅/Fe₂O₃, formados após o tratamento térmico

| Compósitos | Teor de ferro | Temperatura de tratamento /°C | Tempo de tratamento térmico |
|------------|---------------|-------------------------------|-----------------------------|
| NbFe2,5 | 2,5% | 500 °C | 3 horas |
| NbFe5 | 5,0% | 500 °C | 3 horas |
| NbFe10 | 10,0% | 500 °C | 3 horas |

3.2 Caracterizações dos materiais

3.2.1 Análise elementar - EDS

As amostras foram analisadas por energia dispersiva de raios X em um equipamento EDS/INCA 350.

3.2.2 Redução à temperatura programada - TPR

Os testes de redução à temperatura programada (RTP) foram feitos em um equipamento Chembet 3000, Quantachrome, sendo realizados pelo monitoramento de consumo de hidrogênio por meio de um detector de termocondutividade. Foram empregados 40 mg de amostra, mistura de 5% de H₂ em N₂, sob fluxo de 80 mL min⁻¹. A atenuação de trabalho foi ajustada para 16 e a corrente do equipamento calibrada em 150 mA. A taxa de aquecimento do forno com controle de temperatura durante a análise foi de 10 °C min⁻¹, de 25 °C a 980 °C.

3.2.3 Difração de raios X

Os dados de DRX em pó foram coletados a partir de RIGAKU modelo Geigerflex, munido de tubo de cobre e monocromador de grafite. As análises foram obtidas à temperatura ambiente, utilizando radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), corrente de 35 mA de 40 kV. A velocidade de varredura foi de 1° min^{-1} , utilizando-se a contagem de tempo de cinco segundos por incremento e empregando-se uma variação angular de 20° a 80° . Para efeito de calibração, foi usado cloreto de sódio (NaCl) como padrão interno.

3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio eletrônico LEO EVO 40XVP, usando uma tensão de 25kV. A amostra foi colocada sobre a superfície de um suporte de alumínio sendo essa coberta com uma fita de carbono dupla-face. O material foi coberto com uma camada delgada de ouro de poucos \AA de espessura em um evaporador Balzers SCD 050.

3.2.5 Espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente

Os compósitos preparados foram submetidos à análise por espectroscopia Mossbauer, utilizando-se um espectrômetro com transdutor e gerador de função CMTE, modelo MA250 e fonte de $^{57}\text{Co/Rh}$. As amostras foram preparadas em pastilhas, utilizadas como adsorvedoras. Os espectros Mossbauer foram obtidos à temperatura ambiente (25°C), com velocidade de

10,356 mm s⁻¹. As calibrações foram realizadas com folha de ferro metálico (α -Fe).

3.3 Reações catalíticas

3.3.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2)

O potencial catalítico dos materiais foi analisado por meio da degradação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2). O sistema consiste no deslocamento da coluna de água em uma proveta invertida oriunda da formação de oxigênio gasoso promovido pela reação ente o H_2O_2 e o catalisador, conforme ilustração da Figura 5. Nesse processo, foram utilizados 2,0 mL de solução 50% de H_2O_2 , 5,0 mL de água destilada e 30 mg de catalisadores NbFe2%; NbFe2,4% e NbFe7,6% sob agitação magnética constante em temperatura ambiente.

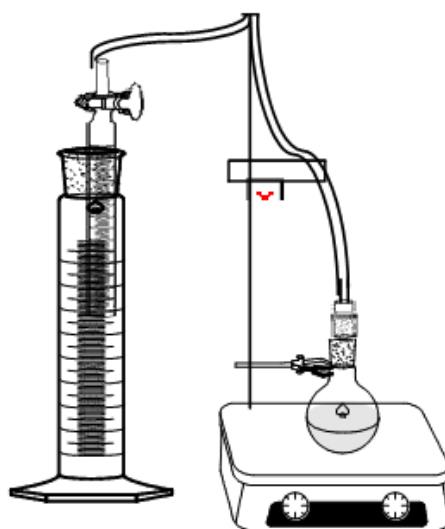


Figura 5 Esquema representativo da decomposição do H_2O_2

A decomposição do H_2O_2 foi realizada também na presença do composto orgânico azul de metileno, na concentração de 50 mg L^{-1} .

3.3.2 Decomposição do Azul de metileno

A oxidação do azul de metileno (50 mgL^{-1}) com H_2O_2 ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$) em pH 6 foi realizada com um volume total de 10 mL e utilizando 10 mg de catalisador. As reações foram monitoradas por UV-Vis. Todas as reações foram realizadas sob agitação magnética e temperatura controlada em banho a $25 \pm$ °C. A atividade fotocatalítica do catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Fe(III)}$ foi estudada pela degradação da solução e mineralização, a 25 °C, em cilindro fotorreator. O volume da reação total era de 80 mL. O carbono orgânico total (TOC) foi realizado utilizando aparelho de 500^a, da Shimadzu.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterizações dos compósitos

4.1.1 Análise elementar - (EDS)

A análise por dispersão de energia de raios X é uma técnica empregada para quantificar e qualificar a composição dos elementos químicos de uma amostra ou pequena área de interesse na amostra. Durante a análise de EDS, uma amostra é exposta a um feixe de elétrons dentro de um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Estes elétrons colidem com os elétrons dentro da amostra, fazendo com que alguns deles sejam removidos para fora de suas órbitas. As posições vagas são preenchidas por elétrons de energia mais elevados que emitem raios x no processo. Ao analisar as emissões de raios x, a composição elementar da amostra pode ser determinada.

A análise por EDS é uma ferramenta poderosa para a microanálise de constituintes elementares. Análise EDS é mais indicada para caracterizar metais, ligas metálicas, cerâmicas e minerais.

Os compósitos NbFe_{2,5}, NbFe₅ e NbFe₁₀ foram sintetizados e obtiveram-se as porcentagens de ferro. Os materiais, após a síntese, foram analisados e o ferro contido nos materiais foi determinado por análise elementar de EDS. Os resultados são analisados pelos Gráficos 1 a 3 e Tabelas 3 a 5.

Tabela 3 Resultados quantitativos da análise elementar (EDS) para o compósito NbFe_{2,5}

| Resultados quantitativos | | | |
|--------------------------|---------------|----------|------------|
| Elementos | Contagem real | Peso (%) | Átomos (%) |
| <i>B</i> | 9 | 0,84 | 1,70 |
| <i>C</i> | 373 | 23,87 | 43,39 |
| <i>O</i> | 1339 | 29,26 | 39,93 |
| <i>Na</i> | 1182 | 4,86 | 4,62 |
| <i>Ti</i> | 37 | 0,09 | 0,04 |
| <i>Fe</i> | 595 | 1,98 | 0,78 |
| <i>Cu</i> | 370 | 1,95 | 0,67 |
| <i>Zn</i> | 231 | 1,59 | 0,53 |
| <i>Nb</i> | 22328 | 35,55 | 8,35 |
| <i>Total</i> | | 100,00 | 100,00 |

Os resultados da análise por EDS para o compósito NbFe_{2,5} detectou a presença de carbono, oxigênio, sódio, titânio, ferro, cobre, zinco boro e nióbio. A porcentagem de ferro e sódio presente no compósito foi, respectivamente, de 2% e 4,9%, aproximadamente.

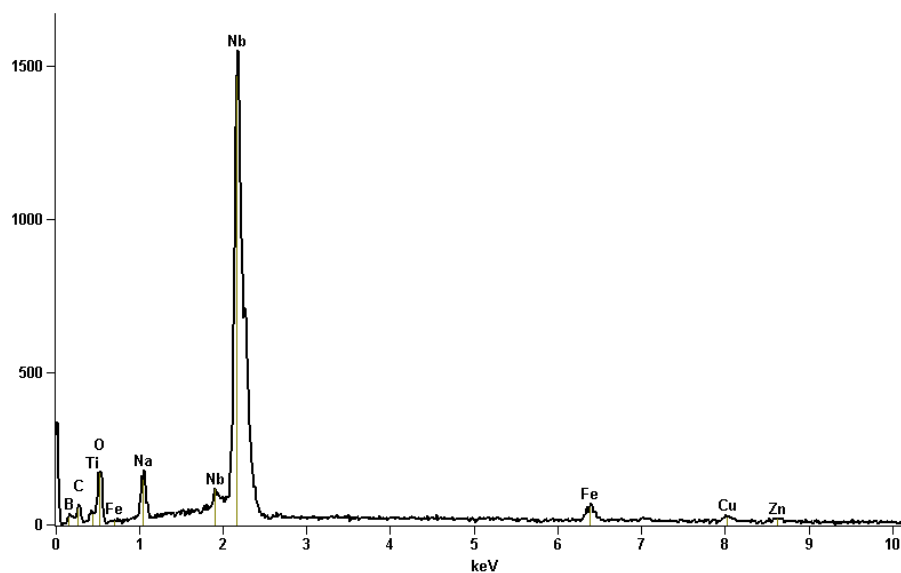


Gráfico 1 Resultados da análise elemental (EDS) para o compósito de NbFe_{2,5}

No Gráfico 1 mostram-se os elementos zinco, cobre, ferro, nióbio, sódio, titânio, carbono e oxigênio, presentes no compósito de NbFe_{2,5}.

Tabela 4 Resultados quantitativos da análise elementar (EDS) para o compósito NbFe5

| Elementos | Resultados quantitativos | | |
|-----------|--------------------------|----------|------------|
| | Contagem | Peso (%) | átomos (%) |
| C | 406 | 25,12 | 45,29 |
| O | 1396 | 31,19 | 42,22 |
| Na | 191 | 0,89 | 0,84 |
| Al | 364 | 0,59 | 0,47 |
| Ti | 34 | 0,08 | 0,04 |
| Fe | 2155 | 7,60 | 2,95 |
| Cu | 230 | 1,29 | 0,44 |
| Nb | 19843 | 33,22 | 7,74 |
| Total | | 100,00 | 100,00 |

Nos resultados da análise por EDS para o segundo compósito sintetizado, de nomenclatura NbFe5, detectou-se a presença de carbono, oxigênio, sódio, ferro e nióbio, tendo a porcentagem de ferro e sódio presente no compósito sido, respectivamente, de 2,4% e 13,9%, aproximadamente.

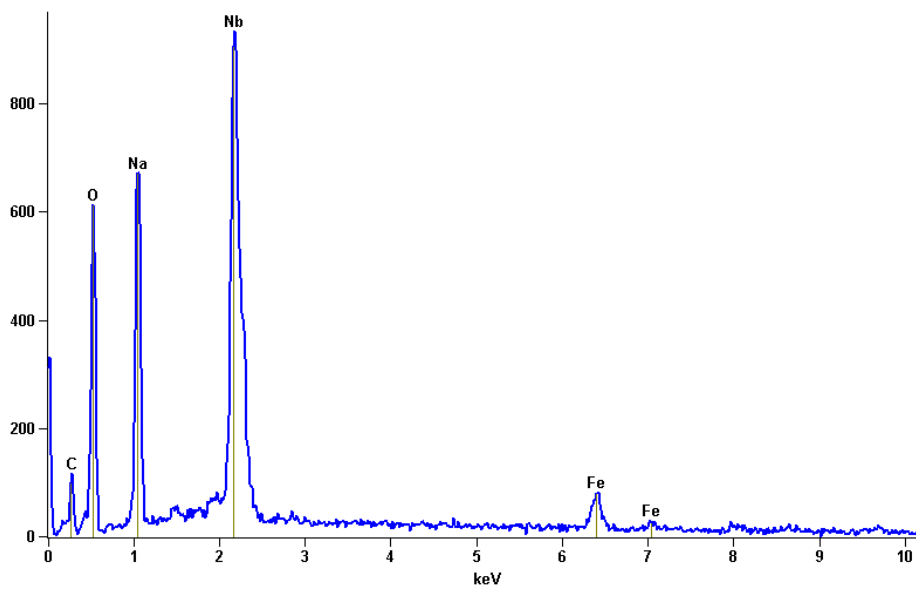


Gráfico 2 Resultados quantitativos da análise elementar (EDS) para o compósito de NbFe5

Os elementos ferro, nióbio, sódio, carbono e oxigênio, presentes no compósito de NbFe5, são mostradas no Gráfico 2.

Tabela 5 Resultados quantitativos da análise elementar (EDS) para o compósito NbFe10

| Elementos | Contagem | Peso (%) | átomos (%) |
|-----------|----------|----------|------------|
| C | 406 | 25,12 | 45,29 |
| O | 1396 | 31,19 | 42,22 |
| Na | 191 | 0,89 | 0,84 |
| Al | 364 | 0,59 | 0,47 |
| Ti | 34 | 0,08 | 0,04 |
| Fe | 2155 | 7,60 | 2,95 |
| Cu | 230 | 1,29 | 0,44 |
| Nb | 19843 | 33,22 | 7,74 |
| Total | | 100,00 | 100,00 |

Os resultados da análise por EDS para o segundo compósito sintetizado, de nomenclatura NbFe10 detectou a presença de carbono, oxigênio, sódio, alumínio, titânio, ferro, cobre e nióbio, tendo a porcentagem de ferro e sódio presente no compósito sido, respectivamente, de 7,6% e 0,89%, aproximadamente.

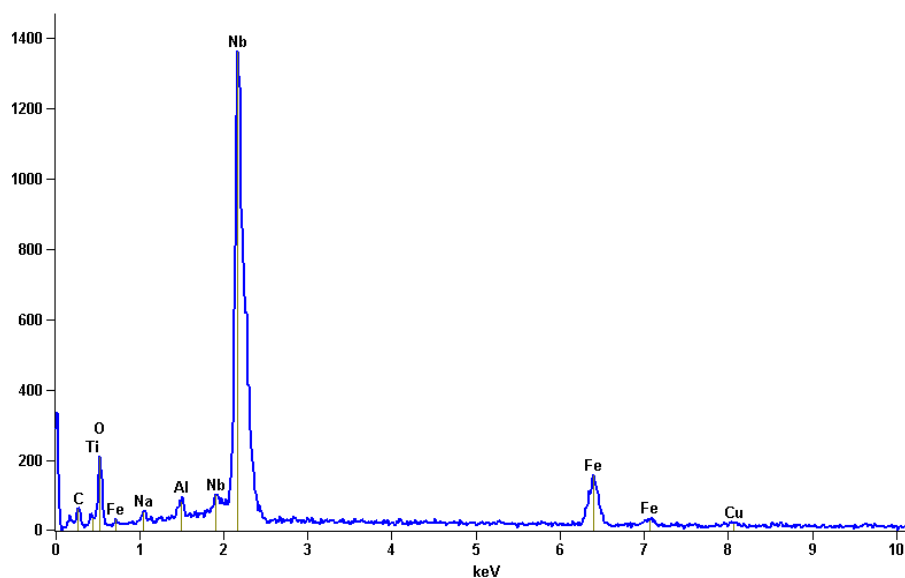


Gráfico 3 Gráfico dos resultados da análise elementar (EDS) para o compósito de NbFe10

No Gráfico 3 mostram-se os elementos ferro, nióbio, sódio, carbono, oxigênio, cobre, alumínio e titânio, presentes no compósito de NbFe10.

Tabela 6 Correspondência entre a quantidade de ferro calculada e a quantidade de ferro detectado pela análise elementar

| Amostras | Compósito formado |
|----------|-------------------|
| NbFe2,5 | NbFe2% |
| NbFe5 | NbFe2,4% |
| NbFe10 | NbFe7,6% |

O ferro contido nos materiais foi determinado por análise elementar de EDS. Os resultados demonstram que os compósitos são constituídos por 2,0; 2,4 e 7,6 m/m.% Fe, nas amostras de NbFe2,5, NbFe5 e NbFe10, respectivamente.

A presença de sódio, assim como os demais elementos, poderia dopar ou impregnar os óxidos de nióbio, alterando assim os resultados dos testes de decomposição do azul de metileno ou a decomposição do peróxido de hidrogênio.

A pequena diferença entre o primeiro e o segundo material, com 2% e 2,4% de Fe sugere que os resultados dos testes devem ser bem próximos em relação ao terceiro material, com 7,6% de ferro.

A presença de sódio e demais elementos presentes pode ser devido ao processo de síntese dos compósitos na etapa de filtração e lavagem o material. Este deveria ser lavado até que a água de lavagem estivesse em pH igual a 7, garantindo que todo o hidróxido fosse retirado do filtrado.

Nos dois primeiros materiais formados houve grande porcentagem dos elementos indesejáveis em relação à quantidade de ferro presente no material; já no terceiro compósito, a porcentagem de elementos indesejáveis apresenta pequena diferença em relação à porcentagem de ferro.

4.1.2 Difração de raios X (DRX)

A investigação das fases de ferro formadas na superfície dos compósitos foi realizada por DRX. Os difratogramas de raios X dos materiais são mostrados no Gráfico 4.

Dados de DRX para NbFe7,6% (Gráfico 4) sugerem a formação de hematita (α -Fe₂O₃), óxido de nióbio e ferro (FeNbO₄) (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; VASQUEZ-MANSILLA, 1999) e óxido de nióbio (Nb₁₂O₂₉). Por outro lado, amostras de NbFe2% e NbFe2,4% apenas apresentaram bandas amorfas que podem ser atribuídas ao óxido de nióbio. Estas bandas estão de acordo com outros experimentos estudados para nióbia baseado em compostos modificados por baixa concentração (<5% m/m) do cátion do

metal. Em geral, Nb_2O_5 hidratada é amorfa. Quando calcinada, a nióbia apresenta fase cristalina com estrutura hexagonal. Este efeito não foi observado neste trabalho e isto está de acordo com outros resultados reportados para materiais baseados na nióbia sintética (OLIVEIRA et al., 2007).

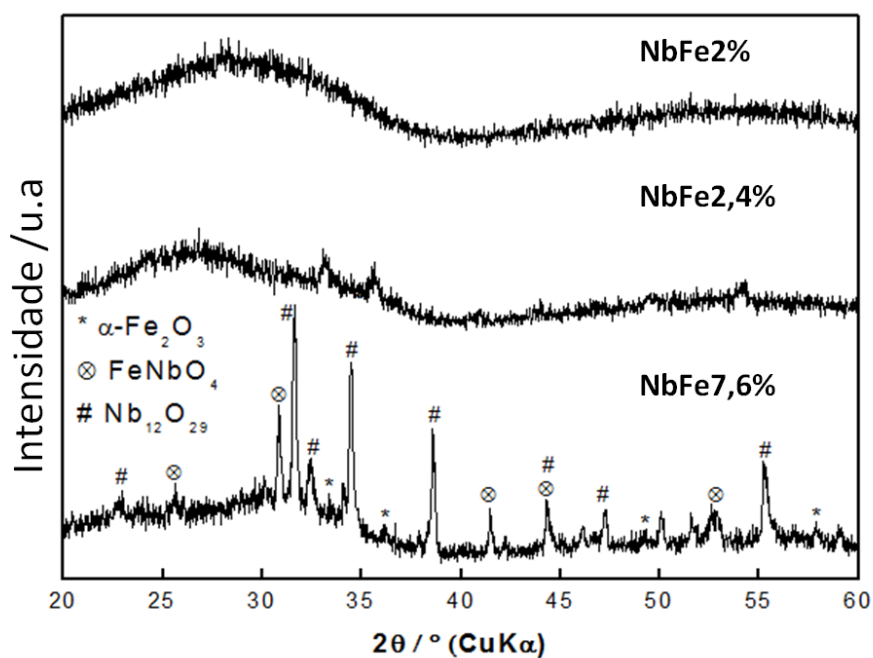


Gráfico 4 Resultados de DRX para compósitos de nióbia

4.1.3 Espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica muito adequada na identificação de fases de ferro, fornecendo informações sobre a valência e o tipo de coordenação do ferro, além da cristalinidade e da dispersão do material (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Os espectros Mössbauer, à temperatura ambiente, dos compósitos, são mostrados no Gráfico 5.

A espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente apresentou dois sinais de deslocamento isomérico para os compósitos NbFe2% e NbFe2,4 com valores semelhantes, conforme a Tabela 7. O compósito NbFe7,6% apresentou quatro sinais de deslocamento isomérico semelhantes aos compósitos de NbFe2% e NbFe2,4%. O deslocamento quadrupolar apresentou os primeiros e os segundos valores de todos os compósitos são semelhantes entre si e os segundos valores bem menores do que os primeiros, tendo o último valor para o compósito NbFe7,6% apresentado um campo hiperfino magnético com 51,4 T.

Conforme se observa no Gráfico 5, as amostras com baixo teor de ferro (NbFe2% e NbFe2,4%) apresentaram dois dupletos correspondentes a Fe^{+3} com coordenação octaédrica. Estes dupletos podem ser atribuídos à hematita muito dispersa no $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ e/ou Fe^{+3} na estrutura do óxido de nióbio. O compósito de NbFe7,6% apresentou um duplo sexteto para hematita e três dupletos correspondentes para Fe^{+3} com coordenação octaédrica. Os dupletos com quadrupolo dividido em 1,33 e 0,93 mm s^{-1} são muito similares para dupletos observados com as amostras de NbFe2% e NbFe2,4%. Portanto, eles podem ser atribuídos à dispersão superficial da hematita sobre $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ e/ou Fe^{+3} na estrutura do $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$, devido à substituição isomórfica de Nb^{+5} por Fe^{+3} . A substituição isomórfica do Nb^{+5} por Fe^{+3} causa mudanças significativas que podem melhorar a atividade catalítica dos compósitos.

Tabela 7 Parâmetros do preparo dos materiais obtidos na espectroscopia ^{57}Fe Mössbauer

| Compósitos | $\delta/\mu\mu \text{ s}^{-1}$ | $\Delta, 2\varepsilon_Q/\mu\mu \text{ s}^{-1}$ | B_{hf}/T | $RA/\%$ |
|------------|--------------------------------|--|-------------------|---------|
| NbFe2% | 0,32 | 1,34 | - | 35 |
| | 0,34 | 0,82 | - | 65 |
| NbFe2,4% | 0,33 | 1,25 | - | 23 |
| | 0,35 | 0,75 | - | 77 |
| NbFe7,6% | 0,33 | 1,33 | - | 36 |
| | 0,35 | 0,93 | - | 18 |
| | 0,35 | 0,58 | - | 9 |
| | 0,38 | -0,22 | 51,4 | 37 |

$\delta/\text{mm s}^{-1}$ = deslocamento isomérico para ^{57}Fe ; $\Delta, 2\varepsilon_Q/\text{mm s}^{-1}$ = quadrupolo, B_{hf} = campo hiperfino magnético e $RA\%$ = área subespectro relativa

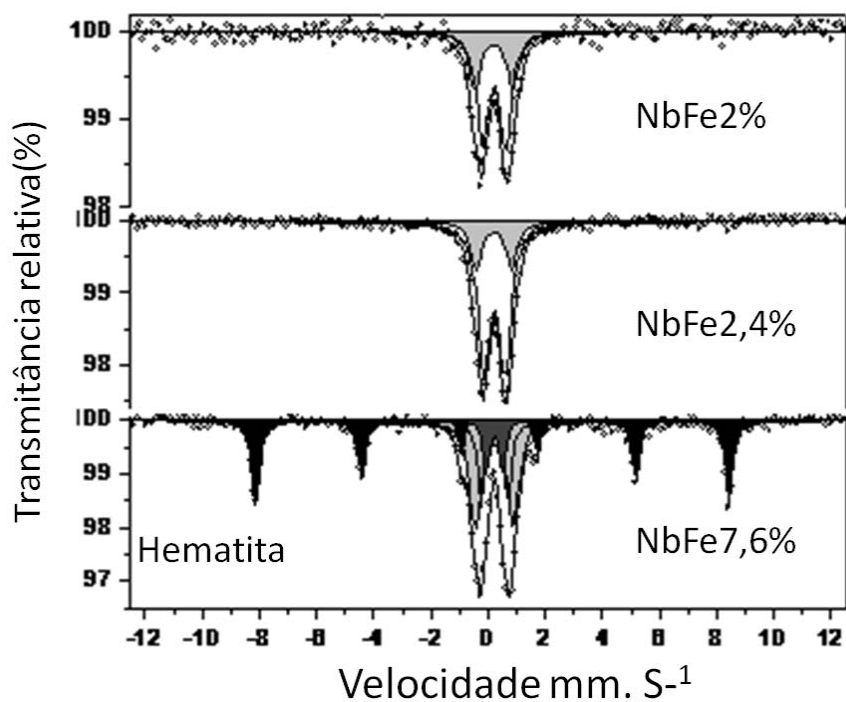


Gráfico 5 Resultados da espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente dos compósitos de Nb/Fe

4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

As densidades de probabilidade para funções de onda eletrônicas podem ter valores não nulos dentro da região nuclear. Se for considerado este fato e calculadas as energias para cada estado nuclear e comparar com cálculos feitos considerando-se os núcleos isolados e pontuais, nota-se uma pequena (de ordem hiperfina) diferença entre os valores correspondentes a cada estado. Nos espectros Mössbauer, se a amostra emissora e absorvedora for ligeiramente diferente, haverá densidades também ligeiramente diferentes, o que provoca um deslocamento no valor da energia em que ocorre a absorção ressonante. Estes deslocamentos são conhecidos como deslocamentos isoméricos. Naturalmente,

apenas os elétrons s contribuem significativamente para estas densidades. No entanto, as funções de onda desses elétrons dependem das suas interações com os elétrons das demais camadas.

Os núcleos atômicos podem apresentar também momento de quadrupolo elétrico, o que reflete a natureza das forças entre as partículas nucleares e os diferentes formatos para os núcleos. Este momento pode interagir com um gradiente de campo elétrico local, de forma a provocar um desdobramento (DEQ) de níveis de energia.

Microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e utilizado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação.

O aumento máximo conseguido pelo MEV fica entre o microscópio ótico (MO) e o microscópio eletrônico de transmissão (MET). A grande vantagem do MEV em relação ao microscópio ótico é sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm ($20 - 50 \text{ \AA}^{\circ}$) - atualmente existem instrumentos com até 1 nm (10 \AA°) - enquanto no ótico é de 0,5 μm . Comparado com o MET, a grande vantagem do MEV está na facilidade de preparação das amostras.

As micrografias eletrônicas de varredura apresentam pequenos agregados para todas as amostras, como apresentado na Figura 6.

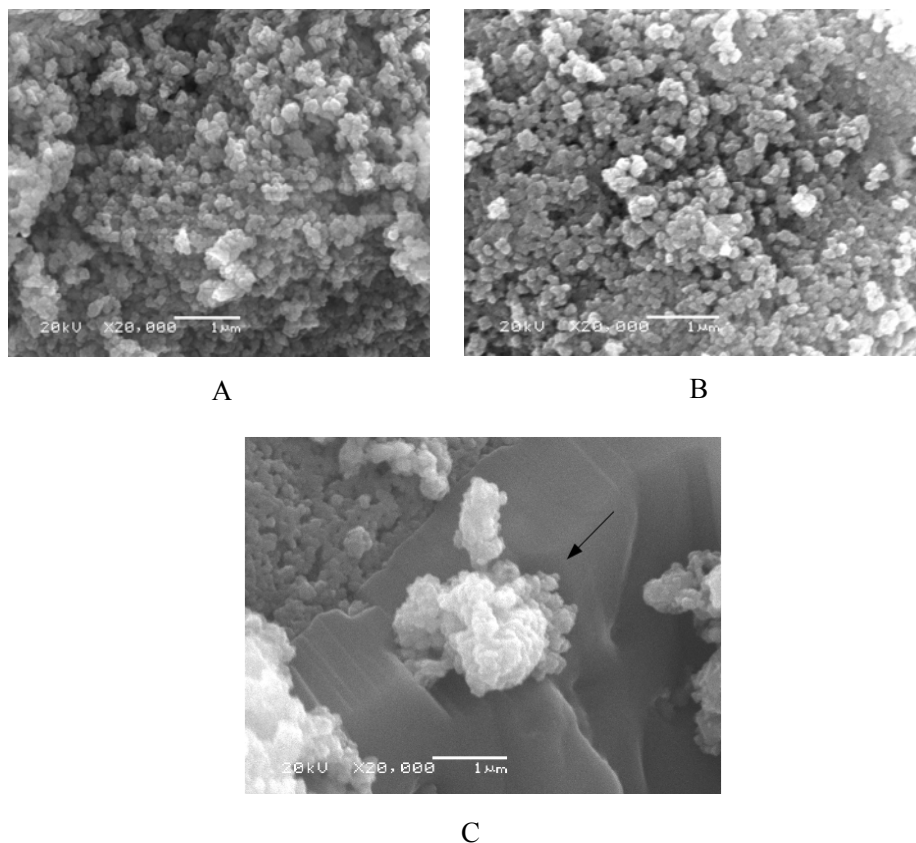


Figura 6 Resultados das micrografias (MEV) para os compósitos de NbFe a) NbFe2%; b) NbFe2,4% e c) NbFe7,6%

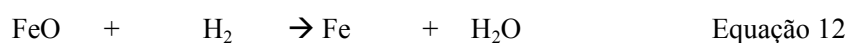
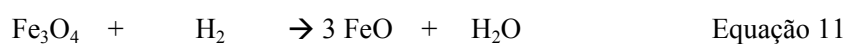
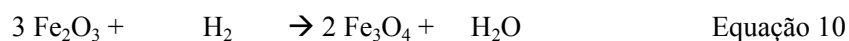
As micrografias MEV apresentam pequenos agregados para todas as amostras. Contudo, é interessante observar que a presença de até 2,4% de ferro não modifica significativamente a morfologia. Contudo, na microscopia do compósito de NbFe7,6% observa-se que os materiais apresentam diferentes texturas, sendo que uma deve ser da hematita e a outra do óxido de nióbio. As micrografias obtidas para os compósitos (Figura 6c) demonstraram a morfologia essencial para óxido de ferro na superfície do óxido de nióbio (GONÇALVES et al., 2009).

As amostras de NbFe2% e NbFe2,4% apresentaram alguns aspectos gerais, mas com incremento da proporção de óxido de ferro depositado. Pode-se observar que hematita e óxido de nióbio apresentam diferentes texturas.

4.1.5 Redução à temperatura programada (TPR)

A redução à temperatura programada permite determinar as fases redutíveis do material. A TPR, em que se utiliza o hidrogênio como fluxo redutor, por exemplo, possibilita uma avaliação das fases oxidadas presentes quando o material é submetido a uma atmosfera redutora e variações de temperatura. A TPR indica a ocorrência de uma reação química entre a amostra e a atmosfera envolvida que, neste caso, é o hidrogênio.

Segundo Oliveira et al. (2008), a hematita apresenta três picos de redução, de acordo com as reações a seguir:



A redução à temperatura programada para o compósito Nb/Fe2,4% apresentou três picos de redução semelhante à redução da hematita pura, conforme **Gráfico 6**, sugerindo que o material reduzido é devido à presença de óxido de ferro nos estados de oxidação (+3), (+3,+2), (+2) e (0).

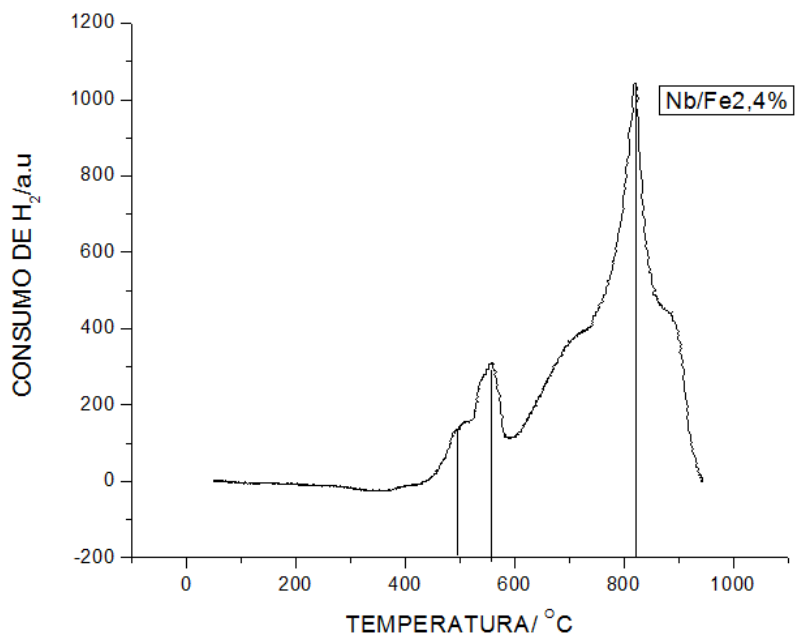


Gráfico 6 Redução à temperatura programada para o composto Nb/Fe, com 2,4% de ferro

A redução à temperatura programada para o composto Nb/Fe7,6% apresentou três picos de redução, semelhante à redução da hematita pura, tendo a temperatura de redução do primeiro pico do composto sido menor do que da hematita pura, como demonstrado no Gráfico 7.

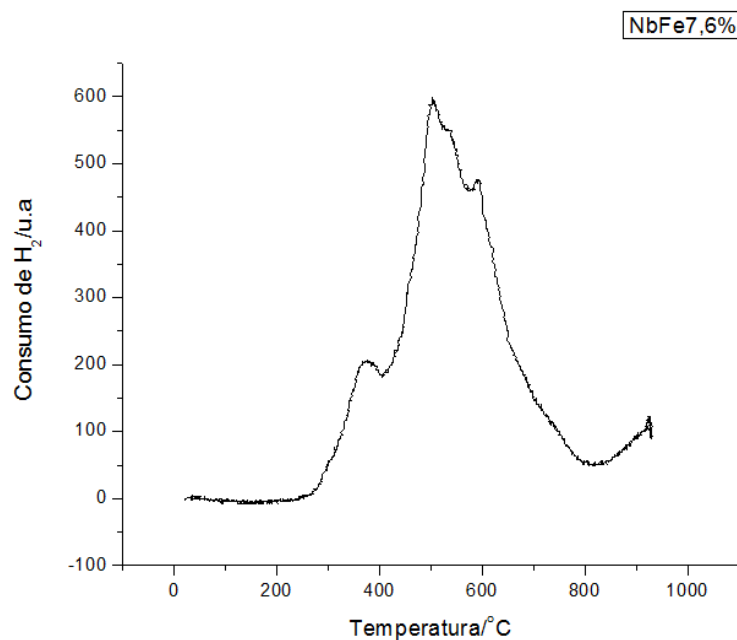


Gráfico 7 Redução à temperatura programada para o composto Nb/Fe, com 7,6% de ferro

Quando comparados os valores da temperatura da primeira redução dos compósitos, observa-se que a temperatura de redução diminui com o aumento da porcentagem de óxido de ferro, como mostrado no Gráfico 8. A presença do óxido de nióbio aumenta a estabilidade à redução dos compósitos.

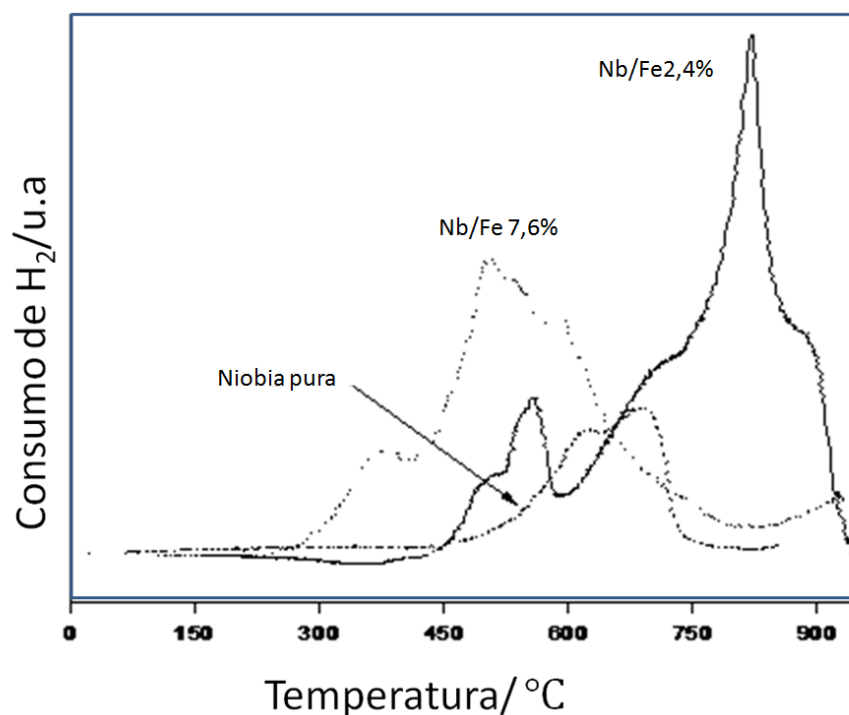


Gráfico 8 Redução à temperatura programada dos compósitos de NbFe e da nióbia pura

A curva de redução de NbFe7,6% apresentou picos iniciais em 400 e 500 °C, enquanto NbFe2,4% apresentou picos de redução em 510 e 550 °C. Em comparação com os picos de hematita pura, indica um deslocamento nas temperaturas de redução da fase de ferro no óxido de nióbio. O deslocamento pode ser correlacionada com a interação entre o óxido de ferro e da nióbia (MAGALHÃES, 2007). A amostra NbFe2,4% apresentou pico de redução mais intensa acima de 600 °C, sugerindo que o processo de incorporação gera cristais de óxido de ferro com maior estabilidade térmica, provavelmente devido à substituição isomórfica de Fe^{3+} por Nb^{+5} na estrutura da hematita. Estes resultados são interessantes porque eles reforçam a ideia de que o óxido de ferro

na amostra NbFe7,6% é mais reativo. Nióbia pura apresentou um perfil de redução típico, com picos centrados em cerca de 610 °C e 700 °C, relacionados à formação de NbO₂ a partir de Nb₂O₅ (OLIVEIRA et al., 2007).

4.2 Atividade catalítica

A atividade catalítica foi estudada nas reações de decomposição do peróxido de hidrogênio e na oxidação da molécula modelo de corante azul de metileno, utilizando-se o sistema Fenton e fotocatalítico. Realizou-se, ainda, a medida de carbono orgânico total para verificar a mineralização dos compostos.

4.2.1 Decomposição do peróxido de hidrogênio

A capacidade de decomposição de H₂O₂ é medida indiretamente pelo volume de O₂ formado, dado pela equação 10.



O volume de O_{2 (g)} formado pela decomposição permite avaliar, de forma indireta, a capacidade de um determinado catalisador na geração de radicais intermediários HO• e, conseqüentemente, sua capacidade de oxidação de compostos orgânicos.

A decomposição de H₂O₂ é acelerada para NbFe7,6%, conforme Gráfico 9.

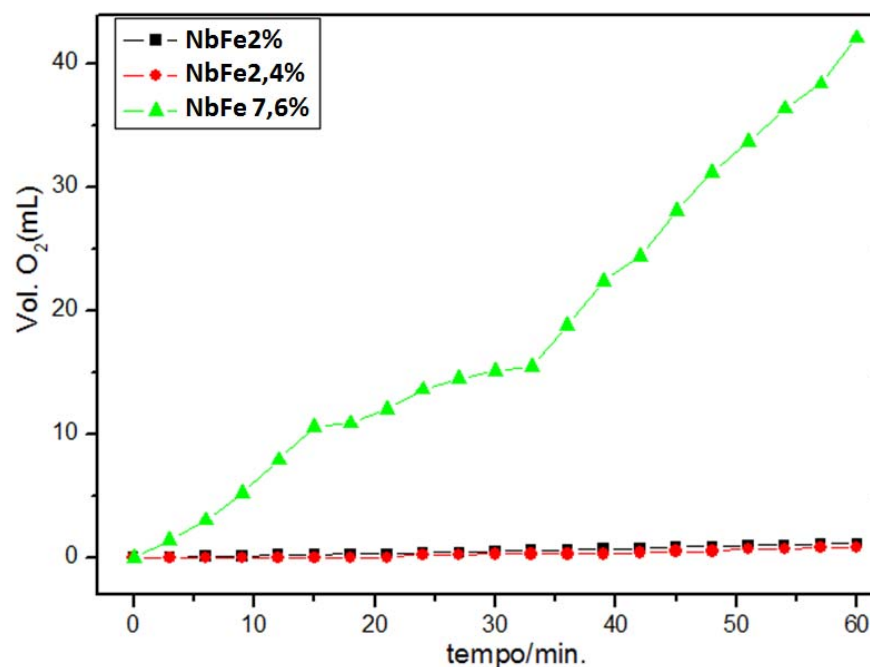


Gráfico 9 Resultado da decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) medido a partir do volume do O_2

4.2.2 Oxidação do azul de metileno

As reações na presença de H_2O_2 ou de luz ultravioleta foram realizadas utilizando-se azul de metileno como uma molécula modelo. A cinética da reação a partir de intermediários incolores foi investigada por medida de carbono orgânico total (TOC). Os resultados da remoção na cor estão demonstrados no Gráfico 10 (na presença de H_2O_2 , sem luz ultravioleta) e no Gráfico 11 (sobre luz ultravioleta, sem H_2O_2).

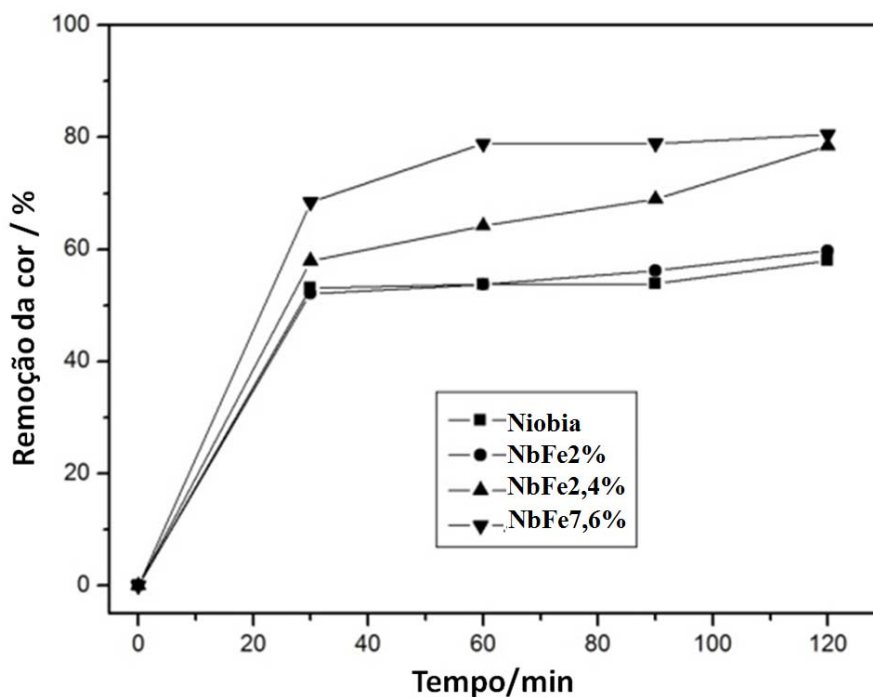


Gráfico 10 Resultados da remoção de cor da solução aquosa do corante azul de metileno com compósitos de nióbia/ferro, utilizando-se o sistema tipo Fenton

Os testes de oxidação do composto orgânico azul de metileno (AM) foram realizados em temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$, utilizando 9,9 mL da solução, na concentração de 50 MG L^{-1} , 0,1 mL de H_2O_2 30% e 10 mg do material, sob agitação constante de 100 rpm, nos tempos de 0, 30, 60, 90 e 120 minutos. A concentração restante foi avaliada em um espectrômetro de UV/VIS (Biosystems SP 2000) no comprimento de onda característico do corante: 665 nm. A porcentagem de remoção da cor foi calculada pela diferença entre a absorvância da solução de AM inicial e a absorvância após a reação.

Os compósitos com alta concentração de ferro demonstram superior capacidade de remoção da cor da solução de azul de metileno no processo envolvendo H_2O_2 (Gráfico 10). O NbFe7,6% é mais efetivo a partir da primeira

meia hora de reação, até 90 minutos e, então, ambas, NbFe7,6% e NbFe2,4%, apresentaram alguma atividade de reação, com 80% na remoção da cor. Para a NbFe2% e niobia sintética pura, os experimentos demonstraram resultados similares e baixa eficiência no processo de oxidação até 120 minutos. Estes números estão de acordo com o previsto nos trabalhos obtidos utilizando compósitos de ferro dopados com cromo (MAGALHÃES et al., 2007). Os resultados demonstraram que a atividade catalítica da nióbia pura pode ser devido a grupos superficiais. Sabe-se que há formação, na presença de H_2O_2 , de complexos nióbia peroxo. Estas espécies são potencialmente peroxos doadores de oxigênio para substratos orgânicos na fase líquida (MAGALHÃES et al., 2007; OLIVEIRA et al., 2007).

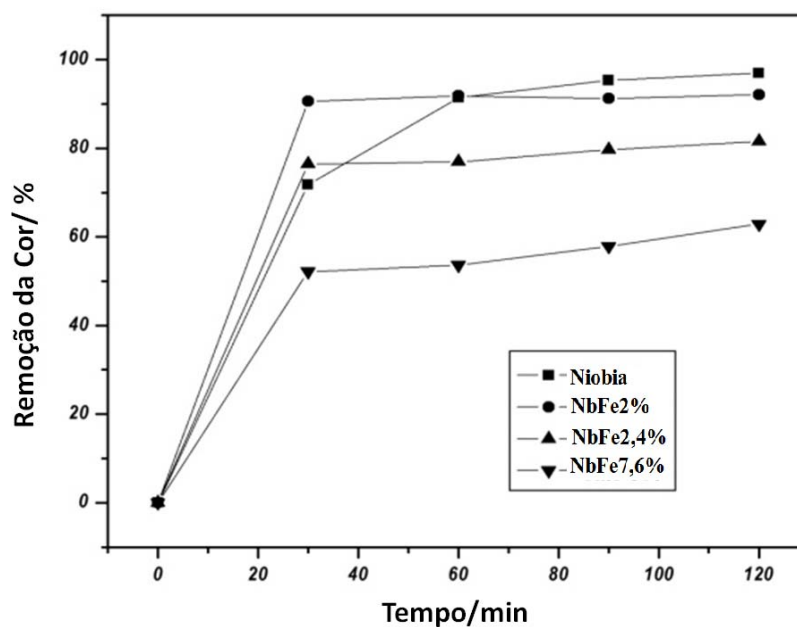


Gráfico 11 Resultados da remoção de cor da solução aquosa do corante azul de metileno com compósitos de nióbia/ferro, utilizando-se o sistema fotocatalítico

Por outro lado, a presença de espécies de ferro combinada com nióbio pode promover reações similares para o processo Fenton heterogêneo e com o processo inicial com a ativação do H_2O_2 para um fragmento contendo ferro, seguido da transferência de radical $OH\cdot$ para o orgânico, causando a descoloração da solução. O mecanismo proposto para este tipo de reação foi baseado na atividade do H_2O_2 , via mecanismo Haber Weiss para um radical $OH\cdot$ (ESTEVEZ et al., 2008; MAGALHÃES et al., 2007).

Os compósitos demonstraram ser pouco efetivos em relação à nióbia pura na reação envolvendo luz ultravioleta (Gráfico 11). Neste caso, um aumento na proporção de ferro diminui a descoloração da solução do azul de metileno. A nióbia pura sintética e NbFe2% promovem cerca de 95% de remoção da cor após 90 minutos, mas, na primeira meia hora do NbFe2%, há

alta porcentagem de descoloração. É bem conhecido que hematita pode ser mais fotoativa do que óxido de nióbio com pequena banda - valor de energia.

Para as amostras NbFe2,4% e NbFe7,6%, os testes mostraram uma menor atividade fotocatalítica, com de 80% e 60%, da remoção de cor, respectivamente.

Sabe-se que a hematita pode ser fotoativada mais facilmente do que óxido de nióbio, devido ao seu menor valor energético. O azul de metileno adsorvido sobre o composto absorve a luz e pode transferir um elétron para a banda de condução do óxido de nióbio, reduzindo Nb^{+5} para Nb^{+4} e deixando um buraco no composto orgânico. Na sequência, o radical de corante formado pode reagir com outras espécies de produtos intermediários incolores. Estes intermediários óxidos podem ser desorvidos da superfície de óxido de nióbio e, em seguida, o Nb^{+4} são reoxidados pela reação com o oxigênio molecular, terminando o ciclo catalítico.

Um mecanismo semelhante foi relatado por oxidação de álcool com Nb_2O_5 (SHISHIDO et al., 2009). No Gráfico 12 observa-se a tendência de descoloração tanto na fotocatalise quanto em presença de luz ultravioleta, com diferentes quantidades de ferro. É interessante observar que cerca de 3,2% (m/m%) de ferro é a melhor condição em que a descoloração é similar na presença de luz ultravioleta ou H_2O_2 .

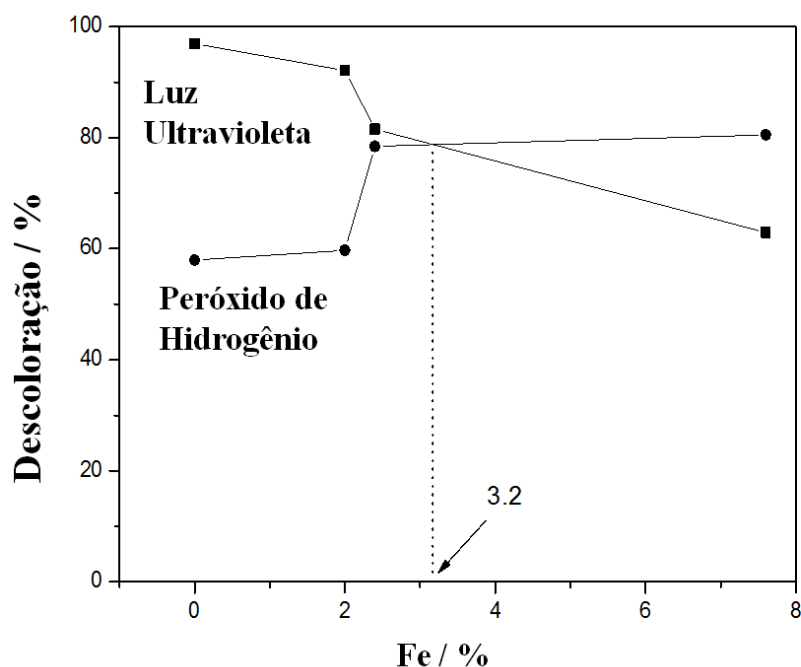


Gráfico 12 Tendência de descoloração no sistema Fenton e fotocatalítico para os diferentes compósitos nióbia/ferro

O carbono orgânico total foi medido após 90 minutos de reação e os resultados obtidos são mostrados no Gráfico 13. Comparando-se a remoção TOC para as duas amostras, NbFe7,6% e NbFe2%, utilizando o processo tipo Fenton, observa-se que o rendimento foi de, aproximadamente, de 50% para NbFe7,6% e, aproximadamente, 20% para NbFe2%, enquanto a remoção da cor foi de, aproximadamente, 80% para NbFe7,6% e de aproximadamente 60% para NbFe2%, o que indica que a presença do óxido de ferro proporciona tanto a remoção da cor quanto a remoção do carbono orgânico total.

O comportamento oposto foi observado quando as reações acontecem na presença de luz UV.

Comparando-se os compósitos, NbFe7,6% e NbFe2%, utilizando o processo fotocatalítico, observa-se que NbFe2% apresentou melhor rendimento tanto para a remoção da cor quanto para remoção do TOC.

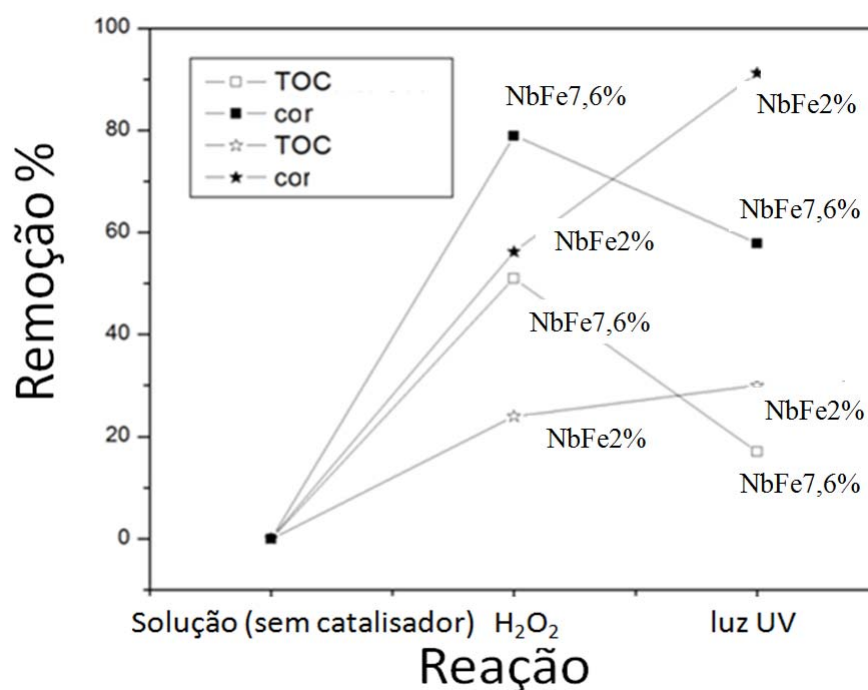


Gráfico 13 Resultados da remoção da cor e da mineralização do corante azul de metileno utilizando compósitos de nióbia/ferro

Estes resultados estão de acordo com outros encontrados na literatura para reações envolvendo materiais de ferro e uso de azul de metileno como modelo de uma molécula (SILVA et al., 2009). Para investigar a possibilidade de reações homogêneas promovidas pelo Fe e espécies de Nb lixiviados dos materiais no meio aquoso, em um lote experimental de adsorção com a nióbia pura sintética e os compósitos foi realizada a medição da descoloração da solução de corante, sem peróxido de hidrogênio ou luz ultravioleta (resultados

não mostrados). Para as reações estudadas, o processo de adsorção contribuiu com cerca de 15% para a remoção de cor do azul de metileno; o teste de lixiviação apresentou resultados pouco significativos, indicando um mecanismo heterogêneo para as reações, corroborando trabalhos anteriores encontrados na literatura (MAGALHÃES et al., 2007; OLIVEIRA et al., 2007).

5 CONCLUSÃO

A nióbia foi modificada com ferro pelo método de coprecipitação para produzir um catalisador heterogêneo para a oxidação de compostos orgênicos na presença de H_2O_2 . A atividade catalítica da nióbia foi alterada pela substituição isomórfica de íons Nb^{5+} por Fe^{3+} ou impregnação de óxido de ferro em sua superfície.

Os compósitos foram submetidos a processos Fenton e foTOCatalítico, utilizando corante azul de metileno como uma molécula modelo.

O óxido de nióbio foi modificado com ferro na forma de compostos de $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, apresentando propriedades físicas e químicas interessantes. A presença de íons ferro na estrutura da nióbia teve um notável efeito na cristalinidade e na atividade catalítica do óxido. A hematita associada ao óxido de nióbio se comportou com um bom catalisador para a oxidação da molécula modelo de azul de metileno.

No presente caso, ambas as reações, decomposição do peróxido de hidrogênio e oxidação de azul de metileno usando luz UV, ocorreram, provavelmente, via formação de radicais, como sugerido pela forte descoloração e diminuição do teor de carbono orgânico total. A presença de óxido de ferro na superfície da nióbia aumentou a atividade dos materiais e as espécies de nióbia parecem atuar diretamente nas propriedades fotocatalíticas dos materiais.

REFERÊNCIAS

- BARREIRO, J. C. **Estudo do mecanismo de oxidação do herbicida atrazina na presença de minerais e substâncias húmicas em ambiente anaeróbio**. São Carlos: UFSCar, 2006. 151 p.
- BRASIL. **Lei nº 9.433**, de 8 de janeiro de 1997. Altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. Brasília, 1997. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9433.htm>. Acesso em: 10 nov. 2011.
- CAGNOLI, M. V. Mossbauer and XPS spectroscopies studies of SMSI effect on Fe/Nb₂O₅ catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 326, n. 1, p. 113-119, Feb. 2007.
- COMPANHIA DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO DE MINAS GERAIS. **Mineração de nióbio - CBMM**. Disponível em: <http://www.codemig.com.br/site/content/parcerias/parcerias_detalhe.asp?id=37>. Acesso em: 10 dez. 2011.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides**. 3rd ed. New York: Weinheim-VHC, 2003. 703 p.
- COSTA, R. C. C. et al. Novel active heterogeneous Fenton system based on Fe₃-xMxO₄ (Fe, Co, Mn, Ni): the role of M²⁺ species on the reactivity towards H₂O₂ reactions. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 129, n. 1/3, p. 171-178, Feb. 2006.
- ESTEVES, A. et al. New materials based on modified synthetic Nb₂O₅ as photo Catalyst for oxidation of organic contaminants. **Catalysis Communications**, New York, v. 10, n. 3, p. 330-332, Dec. 2008.
- GONÇALVES, M. **Preparação de carvão ativado e impregnação com ferro ou cromo para aplicação em processos de descontaminação ambiental**. 2008. 174 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

GONÇALVES, M. et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro suportadas em matriz carbonácea: remoção do corante orgânico azul de metileno em água. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 7, p. 1723-1726, jul. 2009.

GRASSI, M. T. Águas no planeta terra. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 14, p. 31-40, maio 2001. Edição especial.

HUANG, C. P. et al. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, Oxford, v. 13, n. 2, p. 361-377, June 1993.

KUNZ, A. et al. Novas tendências para o tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, jan./fev. 2002.

MAGALHÃES, F. et al. Cr-containing magnetites $Fe_{3-x}Cr_xO_4$: The role of Cr^{3+} and Fe^{2+} on the stability and reactivity towards H_2O_2 reactions. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 332, n. 1, p. 115-123, Nov. 2007.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 98, n. 1/3, p. 33-50, Mar. 2003.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, Washington, v. 99, n. 12, p. 3603-3624, Dec. 1999.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. Catalytic properties of goethite prepared in the presence of Nb on oxidation reactions in water: computational and experimental studies. **Applied Catalysis B**, Amsterdam, v. 83, n. 1, p. 169-176, 2008.

_____. Effect of H_2 treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H_2O_2 decomposition. **Carbon**, New York, v. 42, n. 10, p. 2279-2284, Oct. 2004.

_____. New catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 316, p. 117-124, Sept. 2007.

SHISHIDO, T. et al. Mechanism of photooxidation of alcohol over Nb₂O₅. **The Journal of Physical Chemistry C**, Amsterdam, v. 113, n. 43, p. 18713-18718, 2009.

SILVA, A. C. et al. Nb-containing hematites Fe_{2-x}Nb_xO₃: the role of Nb⁵⁺ on the reactivity in presence of the H₂O₂ or ultraviolet light. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 357, n. 1, p. 79-84, Mar. 2009.

TABELA periódica online. Disponível em:
<http://www.tabela.oxigenio.com/metais_de_transicao/elemento_quimico_niobio.htm>. Acesso em: 12 dez. 2011.

TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 78, n. 1, p. 65-77, Jan. 2003.

TANABE, K.; OKAZAKI, S. Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 133, n. 2, p. 191-218, Dec. 1995.

TEIXEIRA, C. P. de A. B.; JARDIM, W. de F. **Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos**. Campinas: UNICAMP, 2004. 83 p. (Cadernos Temáticos, 3).

VASQUEZ-MANSILLA, M. Magnetic interaction evidence in α -Fe₂O₃ nanoparticles by magnetization and Mössbauer measurements. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 204, n. 1, p. 29-35, Feb. 1999.

ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts: the state of the art. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 78, n. 1/4, p. 47-64, Feb. 2003.