



ALINE MARQUES MESQUITA

**ESTRATÉGIAS DE SÍNTESE DE CATALISADORES À BASE
DE FERRO E MOLIBDÊNIO UTILIZANDO ELEMENTOS
METÁLICOS**

**LAVRAS - MG
2018**

ALINE MARQUES MESQUITA

**ESTRATÉGIAS DE SÍNTESE DE CATALISADORES À BASE DE FERRO E
MOLIBDÊNIO UTILIZANDO ELEMENTOS METÁLICOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Doutora.

Prof. Dr. Mário César Guerreiro
Orientador

Dra. Iara do Rosário Guimarães
Coorientadora

**LAVRAS - MG
2018**

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

Mesquita, Aline Marques.

ESTRATÉGIAS DE SÍNTESE DE CATALISADORES À BASE
DEFERRO E MOLIBDÊNIO UTILIZANDO ELEMENTOS
METÁLICOS / Aline Marques Mesquita. - 2017.

64 p. : il.

Orientador(a): Mário César Guerreiro.

Coorientador(a): Iara do Rosário Guimarães.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2017.

Bibliografia.

1. Ferro metálico. Molibdênio metálico. 2. Ácido cítrico. 3. Oxalato
amoniacoal de níobio. I. Guerreiro, Mário César. II. Guimarães, Iara do
Rosário. III. Título.

ALINE MARQUES MESQUITA

**ESTRATÉGIAS DE SÍNTESE DE CATALISADORES À BASE DE FERRO E
MOLIBDÊNIO UTILIZANDO ELEMENTOS METÁLICOS**

**STRATEGIES FOR THE SYNTHESIS OF IRON AND MOLYBDENUM
CATALYSTS USING METAL ELEMENTS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Doutora.

APROVADA em 17 de agosto de 2018.

Profa. Dra. Eliane Cristina de Resende	IFMG
Profa. Dra. Priscila Ferreira de Sales	IFMG
Prof. Dr. André Esteves Nogueira	LNNANO-CNPEM
Prof. Dr. Jonas Leal Neto	UFLA

Prof. Dr. Mário César Guerreiro
Orientador

Dra. Iara do Rosário Guimarães
Coorientadora

**LAVRAS - MG
2018**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a toda minha família, em especial à minha mãe e à minha avó, pelo imenso amor e incentivo. A todas as tias, tios e primas (os), pelo carinho.

Ao Paulo, pela paciência e companheirismo. A Isa, minha filha, maior presente que alguém pode ganhar na vida, obrigada por me transformar e alegrar diariamente. À família do Paulo, pelo apoio, zelo e carinho.

Ao professor Guerreiro, por acreditar no meu trabalho, pela imensa paciência e pelos ensinamentos, obrigada por toda a dedicação.

À professora Iara, mais uma vez agradeço a parceria de sempre, obrigada pelo exemplo de profissionalismo e por toda a dedicação e acompanhamento ao longo do trabalho.

À banca examinadora, Jonas, André, Eliane e Priscila, obrigada pelo acompanhamento durante essa jornada e pela ajuda nessa etapa final.

Aos colegas de pós-graduação, pelo companheirismo, em especial ao Guilherme (Furmiga) e a Anelise pela ajuda. Aos funcionários do Departamento de Química.

Ao Prof. Richard Landers, pelas análises de XPS, ao Prof. Adilson, pelas análises de TPR e à Profa. Renata Diniz/Alexandre Cuin pelas análises de DRX.

Aos colegas de trabalho do DCS, pelo incentivo, pela força e compreensão.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química, pela oportunidade concedida para a realização deste projeto de pesquisa.

À FAPEMIG, pela bolsa de estudos ao CNPq, à FINEP e à CAPES, pelo apoio financeiro.

A todos, agradeço!

RESUMO

O estudo foi realizado com o objetivo de desenvolver catalisadores à base de ferro e molibdênio por meio de novas estratégias de síntese. As sínteses foram realizadas, utilizando-se o método dos precursores poliméricos modificado, tendo como principais mudanças o uso dos precursores metálicos e, como agente complexante/oxidante, além do ácido cítrico, usou-se o oxalato amoniacal de nióbio. Dessa forma, foram produzidas duas séries de materiais; a primeira utilizando o oxalato amoniacal de nióbio e a segunda o ácido cítrico, em ambas a proporção Fe/Mo (mol/mol%) foi variada em 100:0 / 95:5 / 90:10 / 80:20 e 70:30. Em uma primeira etapa do processo, os elementos metálicos de ferro e molibdênio foram oxidados e, como etapa final do método de obtenção das partículas, realizou-se a coprecipitação dos oligômeros produzidos. A formação dos materiais foi confirmada pelas análises de MEV/EDS, FTIR, DRX, H-RTP e XPS. A associação dessas técnicas mostrou que os átomos metálicos foram oxidados a Fe^{+2} e/ou Fe^{+3} , Mo^{+6} e Mo^{+4} além disso, esses elementos interagem sem a formação de fase segregada. Quando testados para a descoloração do azul de metileno, esses materiais apresentaram elevada capacidade de remoção de cor do composto, com as melhores taxas para os materiais com 20 e 30% de molibdênio adicionado.

Palavras-chave: Ferro metálico. Molibdênio metálico. Ácido cítrico. Oxalato amoniacal de nióbio. Azul de metileno.

ABSTRACT

The study was carried out with the objective of developing catalysts based on iron and molybdenum by means of new synthesis strategies. The syntheses were carried out using the modified polymer precursor method, the main changes were the use of metal precursors and ammoniacal oxalate of niobium as a complexing/oxidizing agent. In this way, two series of materials were produced; the first using ammonium niobium oxalate and the second using citric acid with different Fe / Mo ratios (mol/mol %): 100:0; 99.5:0.5; 99:1; 97.5:2.5; 95:5; 90:10; 80:20; and 70:30. In a first step of the process, the metallic elements of iron and molybdenum were oxidized and as a final stage of the method, in order to obtain the particles, the co-precipitation of the produced oligomers was carried out. The formation of the materials was confirmed by SEM/EDS, FTIR, XRD, H-RTP, and XPS analyzes. The association of these techniques showed that the metal atoms were oxidized to Fe²⁺ and/or Fe³⁺, Mo⁶⁺ and Mo⁴⁺. In addition, these elements interact without a segregated phase formation. When tested for methylene blue discoloration, these materials showed high color removal ability of the compound, with the best rates for the materials with 20 and 30% of molybdenum.

Keywords: Metallic iron. Metallic molybdenum. Citric acid. Ammonium niobium oxalate. Methylene blue.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do método Pechini utilizando ácido cítrico e etilenoglicol.	19
Figura 2 - Representação estrutural do oxalato amoniacal de nióbio.....	20
Figura 3 - Sistema utilizado no estudo da atividade dos catalisadores para decompor peróxido de hidrogênio.	25
Figura 4 - Fórmula estrutural catiônica do azul de metileno.....	26
Figura 5 - Rota proposta para a oxidação dos metais e produção de gás hidrogênio.....	27
Figura 6 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para Fe_puro _{Oxa} (a) FeMo_5 _{Oxa} (b) FeMo_10 _{Oxa} (c) FeMo_20 _{Oxa} (d) FeMo_30 _{Oxa} (e) e mapeamento elementar de Mo-L (coluna central) e Fe-K (coluna à direita).....	28
Figura 7 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho para os materiais.....	29
Figura 8 - DRX para o (a) material puro (Fe_puro _{Oxa}) e para os materiais modificados com molibdênio (b) FeMo_5 _{Oxa} (c) FeMo_10 _{Oxa} (d) FeMo_20 _{Oxa} e (e) FeMo_30 _{Oxa}	31
Figura 9 - Padrões de difração de raios-X descritas nas fichas JCPDS para (a) magnetita (JCPDS 000-19-0629) (b) molibdênio metálico (JCPDS 04-0809) e (c) ferro metálico (JCPDS 04-0809).....	32
Figura 10 - Estudo de redução à temperatura programada para os materiais.....	33
Figura 11 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x na região do Ferro 2p.....	35
Figura 12 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X na região do Molibdênio 3d.....	36
Figura 13 - Decomposição de H ₂ O ₂ para o material puro e para os materiais modificados.....	39
Figura 14 - Cinética de descoloração do corante azul de metileno na presença de H ₂ O ₂ e dos catalisadores. (Dados: 25°C, 10 mg de material, 9,9 mL de azul de metileno 100 mg.L ⁻¹ e 0,1 mL de H ₂ O ₂ 50% (v/v), λ= 665 nm).	41
Figura 15 - Espectros de varredura da cinética de adsorção do corante azul de metileno para o FeMo_30 _{Oxa} (Dados: 10 mg de material, 9,9 mL de azul de metileno 100 mg L ⁻¹ , 25°C, λ= 200-400nm).	43
Figura 16 - Rota proposta para a oxidação dos metais e produção de gás hidrogênio.....	44

Figura 17 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para Fe_puro _{Cit} (a) FeMo_5 _{Cit} (b) FeMo_10 _{Cit} (c) FeMo_20 _{Cit} (d) FeMo_30 _{Cit} (e) e mapeamento elementar de Mo-L (coluna central) e Fe-K (coluna à direita).....	46
Figura 18 - Espectroscopia vibracional, na região do infravermelho, para os materiais sintetizados.	47
Figura 19 - DRX para o material puro (FeMo_zero) e para os materiais modificados com molibdênio (b) FeMo_5 _{Cit} (c) FeMo_10 _{Cit} (d) FeMo_20 _{Cit} e (e) FeMo_30 _{Cit}	48
Figura 20 - Estudo de redução à temperatura programada para os materiais.....	50
Figura 21 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x na região do Ferro 2p.....	51
Figura 22 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X na região do Molibdênio 3d.....	53
Figura 23 - Cinética de descoloração do corante azul de metileno na presença de H ₂ O ₂ e dos catalisadores. (Dados: 25°C, 10 mg de material, 9,9 mL de azul de metileno 100 mg.L ⁻¹ e 0,1 mL de H ₂ O ₂ 50% (v/v), λ= 665 nm).	54

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1	Materiais de Ferro e Molibdênio	13
2.2	Corrosão de metais	15
2.3	Métodos de síntese para óxidosde ferro	16
2.4	Método dos precursores poliméricos	19
3	PARTE EXPERIMENTAL	22
3.1	Reagentes	22
3.2	Síntese dos materiais	22
3.3	Caracterização dos materiais	23
3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e mapeamento dos elementos (EDS) ...	23
3.5	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)	23
3.6	Difratometria de raios X (DRX)	24
3.7	Redução à temperatura programada (H-RTP)	24
3.8	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	24
4	TESTES CATALÍTICOS	25
4.1	Decomposição de peróxido de hidrogênio	25
4.2	Cinética de descoloração do composto catiônico azul de metileno (AM)	25
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1	Parte 1: Materiais sintetizados com oxalato amoniaco de nióbio	27
5.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e mapeamento dos elementos (EDS) ...	28
5.3	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)	29
5.4	Difratometria de raios-x (DRX)	30
5.5	Redução à Temperatura Programada (H-RTP)	33
5.6	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	35
6	TESTES CATALÍTICOS	39
6.1	Decomposição de peróxido de hidrogênio	39
6.2	Cinética de descoloração do composto catiônico azul de metileno	41
6.3	Parte 2: Materiais sintetizados com ácido cítrico	44
6.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e mapeamento dos elementos (EDS) ...	45
6.5	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)	47
6.6	Difratometria de raios-x (DRX)	48
6.7	Redução à Temperatura Programada (H-RTP)	49
6.8	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	51
7	CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO DO COMPOSTO CATIÔNICO AZUL DE METILENO	54
8	CONCLUSÕES	56
	REFERÊNCIAS	57

1 INTRODUÇÃO

O preparo e a ativação de um catalisador consistem de grandes desafios para os pesquisadores. Cada fator na síntese, como a metodologia de preparação, separação, secagem e calcinação, por exemplo, define fortemente a atividade catalítica, seletividade e estabilidade do material produzido (UNNIKRISHNAN; SRINIVAS, 2016). O design de um catalisador pode ser rigoroso, detalhado e fundamentado, a partir das melhores condições, para se obter o material mais adequado para determinada finalidade. No entanto, em muitos casos, um novo catalisador representa a versão melhorada de um material industrial já existente. Uma forma promissora de se modificar a estrutura e as propriedades de materiais sintetizados é a utilização conjunta das diversas metodologias de síntese (LOPESet al., 2015). De qualquer forma, considerar as reações desejáveis e indesejáveis no processo geral é uma característica importante (CAMPANATI; FORNASARI; VACCARI, 2003). Embora existam vários avanços científicos na preparação de um catalisador, a praticabilidade ainda é mais aplicável do que a teoria do ponto de vista industrial (UNNIKRISHNAN; SRINIVAS, 2016).

Processos catalíticos têm atraído uma atenção significativa para a remoção de diferentes tipos de poluentes da água. A utilização de ferro zero-valente (FZV), no tratamento/remediação de águas residuais ou subterrâneas, é de particular interesse por ser atóxico, abundante, de baixo custo, fácil produção e por ser um metal reativo com potencial redox padrão de $E_0 = -0.44V$. Porém, no processo de remoção de contaminantes, a área superficial é uma característica importante que influencia a cinética de sequestro envolvida. Para a utilização de ferro de valência zero, algumas estratégias experimentais são adotadas, para aumentar a taxa de remoção, como, por exemplo, aumentando-se a quantidade de ferro utilizada e/ou, principalmente, aumentando sua área superficial (SUN et al., 2016). Além disso, outras reações intermediárias e indesejáveis podem ocorrer simultânea ou sequencialmente, na superfície do ferro durante o processo de descontaminação, como sua dissolução, adsorção, reações redox e precipitação. Assim, para minimizar algumas dessas limitações, propõe-se a utilização de ferro zero valente em nano escala (nFZV) (FU et al., 2014). Ainda assim, tais nanopartículas geram preocupações sobre seus efeitos adversos no meio ambiente e sua alta tendência em aglomerar limitam sua utilização (GUAN et al., 2015).

Nesse contexto, materiais baseados em óxidos de ferro surgem como uma alternativa à problemática envolvida na utilização de ferro de valência zero. O emprego desses óxidos, em tecnologias de tratamento para a degradação de poluentes orgânicos, tem sido bastante

relatado na literatura (CAUDO et al., 2006; GUIMARÃES et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2013; ORTIZ DE LA PLATA; ALFANO; CASSANO, 2008; VENNY; NG, 2012). Esses materiais são facilmente sintetizados em laboratório e podem ser manipulados para se obter estruturas físicas e químicas com vantagens adicionais para as reações de destino (WANG; LIU; SUN, 2012). Para a síntese desses materiais, existem vários métodos, dentre eles, merece destaque a hidrólise de soluções aquosas de sais de ferro a valores de pH baixos, a precipitação a um pH muito elevado e a oxidação de suspensões de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ com ar ou O_2 (KREHULA; MUSIC, 2009). Dentre esses, o método de precipitação e/ou coprecipitação é o procedimento mais conhecido e mais utilizado para a síntese de óxidos monometálicos e multimetálicos (UNNIKRISHNAN; SRINIVAS, 2016). O produto final, no que se refere à composição da fase, o tamanho, a forma das partículas e a cristalinidade, é dependente de vários fatores, dentre os quais estão a concentração dos íons ferro, pH, temperatura, o tempo de envelhecimento, a natureza dos ânions e, principalmente, a natureza dos sais dos metais de partida, se o objetivo é um óxido multimetálico (KREHULA; MUSIC, 2009).

Assim, no caso da precipitação simultânea de dois elementos diferentes, em uma mesma solução, contendo uma mistura de sais, uma atenção especial deve ser dada, para se evitar a precipitação independente, uma vez que a composição do precipitado depende das diferenças de solubilidade entre os componentes e a química que ocorre durante a precipitação. Com uma seleção adequada de metais e agentes complexantes, por exemplo, é possível que ocorra a precipitação simultânea desses compostos. Os ácidos orgânicos, como o acético, cítrico, fórmico, tartárico e oxálico, são agentes complexantes adequados para alguns metais (HUTA et al., 2012; RIVERO-HUGUET; MARSHALL, 2009). Os carboxilatos metálicos exibem uma química estrutural diversa e possuem grandes promessas em inúmeras áreas, como catálise, adsorção, separação e liberação de drogas (LI et al., 2015). Embora eles catalisem muitas reações e sejam altamente utilizados, em processos industriais (GIMENEZ et al., 2006), sua composição detalhada e seu papel, como agente quelante na melhoria do desempenho de materiais como catalisadores, ainda, permanecem ambíguos (ZHANG et al., 2013). Em especial, o ácido cítrico é um agente quelante interessante, para a preparação de catalisadores, uma vez que é altamente solúvel e barato (CASTILLO-VILLALÓN et al., 2014). O método do citrato tem sido bastante utilizado, nas preparações de catalisadores, para o processo de hidrossulfurização (HDS), para catalisadores à base de molibdênio/níquel. Nesse caso, o citrato quelata diferentes íons metálicos em forma única e esse complexo é então o material precursor para a síntese dos óxidos multimetálicos (ZHANG et al., 2013).

Complexos de molibdênio têm recebido especial atenção por sua utilização como material de partida para várias transformações orgânicas (SOARES; PORTELA; KIENNEMANN, 2007), assim como os carboxilatos de ferro por sua baixa toxicidade, magnetismo interessante e aplicação potencial em medicamentos e pilhas (LI et al., 2015). Um problema dos catalisadores homogêneos é a dificuldade de separar, recuperar e reciclar o material. Portanto a demanda por catalisadores heterogêneos com alta atividade catalítica e seletividade é crescente e as pesquisas nesta área ainda podem ser consideradas incipientes quando levadas em consideração as diferentes combinações de espécies químicas para formar outras com novas propriedades (SOARES; PORTELA; KIENNEMANN, 2007).

Vários métodos de síntese são propostos, para a produção desses óxidos mistos de ferro/molibdênio, incluindo a precipitação, o método solvotérmico e o método hidrotérmico (OUDGHIRI-HASSANI, 2015). Em sua maioria, esses métodos têm como ponto de partida a utilização de sais de ferro e molibdênio, visto que, para a obtenção dos nitratos, cloretos e sulfatos desses metais, faz-se necessária primeiro a obtenção dos metais no estado de oxidação zero (MOHAMED; ABU-ZIED, 2000). Além disso, esses precursores ainda podem apresentar alguns ânions como impureza, necessitando de processos de lavagem; a purificação dos nitratos é ainda mais crítica, pois pode ocorrer a liberação de NO_x quando são calcinados.

Sínteses com a utilização dos elementos com valência zero se concentram em reações no estado sólido, envolvendo a formação de ligas de ferro e molibdênio (NAZIR et al., 2013). Mesmo assim, essa interação do ferro e do molibdênio ainda é dificultada, uma vez que esses elementos são conhecidos por ter uma baixa miscibilidade por sua grande diferença no ponto de fusão e, portanto precisam de condições drásticas para se ligarem.

Dessa forma, o presente estudo tem como objetivo principal o desenvolvimento de diferentes condições de síntese para a obtenção de catalisadores à base de ferro e molibdênio tendo como base o método dos precursores poliméricos e os metais com valência zero como materiais de partida.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Materiais de Ferro e Molibdênio

Os compostos constituídos por metais de transição dos grupos 5, 6 e 7 são amplamente utilizados como catalisadores para um grande número de reações. Esses materiais são mais baratos, fáceis de obter, possuem boa capacidade de combinação, possibilitando o desenvolvimento de um material cuja atividade é pelo efeito sinérgico dos elementos. Além disso, os metais de transição são únicos, pois podem alterar facilmente seu estado de oxidação, melhorando sua estabilidade (OSGOOD et al., 2016). Os sistemas com molibdênio recebem destaque, já que sua atividade catalítica é atribuída, principalmente, à capacidade que o metal tem de alterar seu estado de oxidação, durante as reações redox, dado que ele tem n_{ox} variável entre +6 e 0 (PAPYNOV et al., 2017).

Na indústria siderúrgica, o molibdênio possui ampla aplicação como elemento de liga, ao ser adicionado ao ferro e ao aço, sendo capaz de melhorar, por exemplo, as condições de expansão térmica e resistência à corrosão da liga (KAR; DATTA; MISRA, 2004; NITTA; MIURA; IJIMA, 2006; WINIARSKI et al., 2016). Essas ligas compõem os revestimentos que são utilizados como materiais protetores e/ou funcionais em uma ampla variedade de áreas industriais. No entanto, como já dito anteriormente, a interação do ferro e do molibdênio é dificultada pela baixa miscibilidade desses elementos (NAZIR et al., 2013). Para contornar esse impasse, adiciona-se um terceiro elemento à liga, ou se utiliza de condições mais drásticas de reação (WINIARSKI et al., 2016). Por isso, na literatura, encontram-se vários trabalhos relacionados ao estudo da interação do ferro e do molibdênio na forma de liga (GU et al., 2017; NITTA et al., 2002).

O ferro é um elemento abundante na Terra e o principal catalisador da produção de amônia (MOTA et al., 2016). Os precursores à base desse elemento têm destaque na literatura, por ser um metal de fácil redução, alta estabilidade química, bem como apresenta propriedades magnéticas (KWON; MAO; LEE, 2017).

Óxidos de ferro modificados com Mo são aplicados como catalisadores para a oxidação do metanol. Adkins e Peterson (1931) fizeram os primeiros estudos das propriedades catalíticas de óxidos de ferro e molibdênio para a oxidação seletiva do metanol para o formaldeído. Desde então, esses materiais vêm ganhando espaço para essa reação, uma vez que o formaldeído é reativo, sendo utilizado como molécula de partida para a síntese de

outros produtos de maior valor agregado (SOARES; PORTELA; KIENNEMANN, 2007). Com isso, novos materiais são empregados para essa reação, dentre eles, existem os compostos estequiométricos de molibdato férrico ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$), os óxidos mistos de ferro e molibdênio e os molibdatos ricos em ferro (SOARES; PORTELA; KIENNEMANN, 2007). Para as formulações comerciais, utiliza-se sempre um grande excesso de molibdênio, mas ainda restam dúvidas, a respeito da proporção molar mais adequada de Fe/Mo, que compense a perda de MoO_3 ocorrida durante o processo. Várias técnicas têm sido relatadas, para a preparação de catalisadores de molibdato de ferro não suportados, a maioria baseada em técnicas de coprecipitação em fase aquosa. Diversas variáveis da técnica de coprecipitação condicionam as características físico-químicas dos catalisadores Mo-O-Fe preparados e, portanto seu comportamento catalítico. Fatores que incluem os precursores de Mo e Fe, concentração iniciais das soluções, ordem de adição de das soluções, temperatura e pH durante a precipitação, agitação, envelhecimento do precipitado e condições de calcinação são geralmente de grande importância. Trifiro (1998) aponta alguns aspectos importantes que podem afetar a preparação de catalisadores de óxidos mistos de molibdato: presença de espécies poliméricas de íons de molibdênio em solução aquosa, propriedades de adsorção de alguns molibdatos amorfos, a formação de heteropoliânions de molibdênio, o processo de evolução do precipitado que consiste da transformação amorfa a cristalina, dentre outros (SOARES; PORTELA; KIENNEMANN, 2007).

Zhang, Gao e Wang (2018) relataram pela primeira vez a síntese de uma série de novos catalisadores híbridos constituídos de $\alpha\text{-MoO}_3$ e M-MoO_4 (em que $\text{M} = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$ ou Zn) e suas atividades catalíticas para a degradação de azul de metileno à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Para a síntese desses catalisadores, foram utilizados como precursores os nitratos desses metais de transição, e os materiais apresentaram desempenho catalítico de, aproximadamente, 100% de remoção do corante em 30 minutos de reação.

O molibdênio e o ferro também são utilizados na indústria de refino do petróleo, no processo de hidrotratamento para remover enxofre e nitrogênio do diesel e do querosene (MOTA et al., 2016). O molibdênio, em particular, aparece como um dos principais componentes dos catalisadores, combinado com outros elementos promotores, como o cobalto e o níquel. Além do cobalto e níquel, o ferro é um outro exemplo de elemento com potencial para promotor, principalmente na forma de sulfetos mistos mássicos (SPOJAKINA et al., 2005). Esses catalisadores mássicos parecem promissores e apresentam menor custo do que os

catalisadores clássicos de NiMo/Alumina (HUBAUT et al., 2007). Assim torna-se interessante o desenvolvimento de rotas alternativas e sustentáveis de síntese de catalisadores metálicos, principalmente, de ferro e molibdênio.

Os óxidos de ferro dopados com molibdênio são pouco relatados na literatura e os trabalhos relacionados são recentes. Wang et al. (2013) investigaram o efeito do molibdênio como dopante em óxido de ferro (Fe_2O_3) aplicado à produção de hidrogênio, os materiais foram sintetizados por meio de um procedimento experimental típico de síntese hidrotérmica utilizando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Zhao et al. (2018) desenvolveram um método fácil para sintetizar materiais catalíticos do tipo dopados em escala nanométrica. Os autores sintetizaram akaganeíta dopada com molibdênio pela reação de hidrólise de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, em uma solução de molibdato de hexamônio. Esse material foi capaz de reduzir a viscosidade do óleo cru. Em sua maioria, para os materiais dopados, também são utilizados os sais dos metais precursores.

O ferro metálico, em uma solução aquosa, pode ser oxidado liberando íons de Fe(II) e Fe(III), que são precursores importantes para diferentes óxidos de ferro. Na literatura, foram encontrados trabalhos relacionados à transformação dos produtos da corrosão em oxi-hidroxi de ferro sobre a influência da adição de diferentes íons como cobre e molibdênio. Esses produtos de corrosão são denominados de *Green Rusts* ($\text{GR}(\text{SO}_4^-)$, $\text{GR}(\text{Cl}^-)$) e são obtidos por adição de uma solução aquosa de NaOH a uma solução contendo cloreto de ferro (III) (FeCl_3) e cloreto de ferro (II) (FeCl_2) (NAGATA et al., 2009, 2011). Catalisadores obtidos, por meio da corrosão, em etapas consecutivas do ferro metálico e/ou do molibdênio não foram encontrados na literatura.

2.2 Corrosão de metais

No contexto da oxidação de elementos metálicos, na hidrometalurgia, o processo de corrosão é um ramo da indústria para o qual as pesquisas ainda estão em andamento para desenvolver métodos que sejam menos dispendiosos, mais ecológicos e economicamente viáveis. Uma extensa variedade de processos de corrosão de metais tem sido proposta, empregando principalmente ácidos inorgânicos (HCl , HNO_3 e H_2SO_4) a temperaturas na faixa de 70-100°C (AKCIL et al., 2015; CUI; ZHANG, 2008; HABBACHE et al., 2009). A reutilização dos reagentes e o descarte das soluções resíduo são as principais desvantagens destes sistemas. Por isso, ácidos orgânicos, como ácido cítrico, acético ou oxálico, podem ser

atraentes agentes, pois as condições de reação são mais moderadas (ZENG;YONG CHENG, 2009).

O ácido cítrico, em especial, é um ácido menos corrosivo e mais seletivo do que os ácidos inorgânicos, pois é um agente complexante eficaz entre pH 3 e 8. Além disso, as porcentagens de corrosão são melhores que as obtidas com outros ácidos orgânicos, como EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) e alguns ácidos inorgânicos (TORRES; LAPIDUS, 2016). Soluções contendo citrato de sódio podem ser consideradas uma alternativa adequada ao sistema convencional de ácido inorgânico as quais podem ser reutilizadas com sucesso em vários ciclos (TORRES; SEGURA-BAILÓN; LAPIDUS, 2018).

2.3 Métodos de síntese para óxidos de ferro

Uma variedade de rotas de síntese tais como reações de coprecipitação, método de decomposição térmica, solvotérmico, hidrotérmico, emulsão e sol-gel são utilizados para a obtenção de óxidos de ferro. Esses métodos, geralmente, envolvem a síntese de um precursor de ferro, seguido pela decomposição do gel ou do precursor utilizado para a obtenção da fase desejada (LEE; YOO, 2014; MCFARLAND; METIU, 2013; MOHAPATRA; ANAND, 2010; PANG et al., 2016; STOJANOVIC; DZUNUZOVIC; ILIC, 2018).

A técnica de precipitação é, provavelmente, a via química mais simples e eficiente para a obtenção de partículas de óxido de ferro. Envolve adição de soluções alcalinas, como hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de amônio (NH₄OH), a sais de ferro (nitrato, sulfato, cloreto, perclorato, etc.), mantendo as suspensões em envelhecimento, para o controle do tamanho das partículas durante o período de nucleação (MOHAPATRA; ANAND, 2010). É um processo simples, fácil e resulta em grandes quantidades de partículas. No entanto é difícil evitar a nucleação das partículas e o crescimento subsequente durante o processo de precipitação. Consequentemente, as partículas obtidas são relativamente grandes, com ampla distribuição de tamanho, baixa cristalinidade e irregularidade na morfologia (PANG et al., 2016). Uma ampla variedade de fatores, pode ser ajustada para controlar o tamanho, as características e/ou propriedades da superfície, como, por exemplo, o ajuste do pH, da força iônica, a temperatura e a natureza dos sais utilizados (MOHAPATRA; ANAND, 2010). Mesmo assim, o método ainda evita etapas mais complexas e é mais rápido que muitas outras técnicas (STOJANOVIC; DZUNUZOVIC; ILIC, 2018).

Uma técnica bem desenvolvida, para a obtenção de óxidos de ferro uniformes e monodispersos, é o método de decomposição térmica. Esse método utiliza um composto organometálico solubilizado em um solvente orgânico de alta temperatura de ebulição na presença de surfactantes estabilizadores. Os precursores de ferro podem ser acetilacetatos, acetatos, oleatos, carbonil ou oxalatos. Como solventes são usados éter benzílico ou octadeceno. E os surfactantes utilizados incluem álcool, ácido oleico e vários tipos de aminas orgânicas (PANG et al., 2016). As proporções dos reagentes de partida são parâmetros que controlam o tamanho e a morfologia das partículas, mas a temperatura, o tempo de reação e o período de envelhecimento também podem ser considerados cruciais (STOJANOVIC; DZUNUZOVIC; ILIC, 2018). O método apresenta desvantagens, como o uso de múltiplos reagentes, temperatura de reação relativamente alta, possível emissão de gases tóxicos como CO e uso de reagentes caros (PANG et al., 2016).

O processo solvotérmico, também conhecido como síntese mediada por surfactante/molde, ocorre na presença de um solvente orgânico, como metanol, etanol ou um poliol em um sistema fechado a uma temperatura superior à temperatura de ebulição do solvente (LEE; YOO, 2014; PANG et al., 2016; STOJANOVIC; DZUNUZOVIC; ILIC, 2018). Os surfactantes utilizados são adsorvidos nas superfícies dos materiais evitando a aglomeração das partículas. Vários surfactantes, como o ácido oleico, ácido poliacrílico e o dodecilbenzeno sulfônico de sódio têm sido utilizados como agentes capeadores. Os polióis têm um papel triplo no processo, atuam como solvente de alta temperatura de ebulição, agente redutor e estabilizador, para controlar o crescimento das partículas e prevenir a agregação, o que pode dispensar o uso de surfactante. Os produtos obtidos são partículas de óxido de ferro hidrofílicas que podem ser dispersas em solução aquosa e em outros solventes polares. Além disso, a síntese em alta temperatura favorece a formação de partículas com alta cristalinidade, monodispersividade e não agregadas (PANG et al., 2016).

O processo hidrotérmico é um processo específico do solvotérmico, em que a água é empregada como meio de dispersão no lugar do solvente orgânico. Altas temperaturas e pressão são utilizadas para melhorar a dissolução dos precursores de ferro, bem como a quebra das partículas de macronúcleos para partículas nanométricas, por exemplo (LEE; YOO, 2014; MOHAPATRA; ANAND, 2010; PANG et al., 2016; STOJANOVIC; DZUNUZOVIC; ILIC, 2018). Compostos orgânicos e polímeros são geralmente usados como dispersantes e estabilizadores. Os dispersantes orgânicos incluem dodecil sulfato de sódio e poliacrilamida, enquanto os dispersantes inorgânicos incluem silicato, fosfato de sódio e

estanho de sódio. As vantagens da síntese hidrotérmica incluem maior relação custo-benefício, alto rendimento de produtos, excelente cristalinidade das partículas com tamanho controlável e boa morfologia. A principal desvantagem dos métodos hidrotérmicos e solvotérmicos é a cinética relativamente lenta. Por isso, a combinação de irradiações por microondas ou ultrassom são atraentes para a síntese de nanocristais com tamanho e morfologia controláveis (LEE; YOO, 2014; PANG et al., 2016).

A técnica de emulsão (micelas) é uma rota sintética com a formação de micro/nanoemulsão a partir de uma mistura de dois ou mais líquidos que são imiscíveis. Geralmente utiliza-se um sistema ternário de água, surfactante e óleo (LEE; YOO, 2014; MOHAPATRA; ANAND, 2010; STOJANOVIC; DZUNUZOVIC; ILIC, 2018). Os surfactantes são adicionados para diminuir a tensão interfacial entre as fases imiscíveis. As microemulsões podem consistir em óleo em água ou água em óleo, dependendo da concentração dos diferentes componentes (STOJANOVIC; DZUNUZOVIC; ILIC, 2018). As microemulsões fornecem vantagens como um processo de síntese econômico e ambientalmente amigável, com a produção de partículas uniformes. Todavia os principais inconvenientes deste processo são o uso de grande quantidade de solvente e os efeitos adversos dos surfactantes residuais sobre as propriedades das partículas. Assim, a indicação da produção, em larga escala, depende relativamente da quantidade de partículas que podem ser produzidas em uma única reação (PANG et al., 2016).

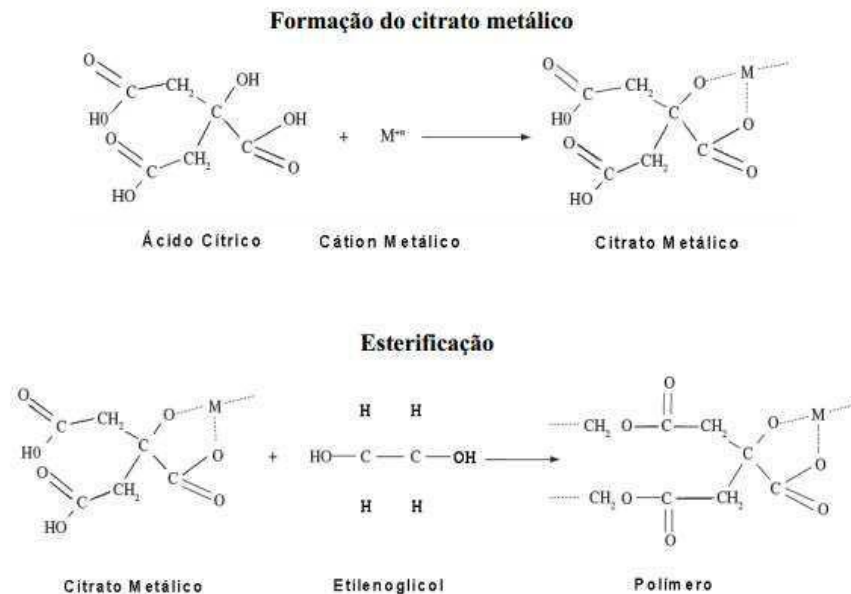
O processo sol-gel envolve a ligação de alcóxidos metálicos em uma matriz polimérica. Este método é bastante simples e baseado na hidroxilação e condensação de precursores moleculares em solução, isto é, na formação de um sol, que gelifica após a remoção do solvente ou por uma reação química (STOJANOVIC; DZUNUZOVIC; ILIC, 2018). O método oferece vantagens por permitir um bom controle do processo, produzir sistemas multicomponentes homogêneos e utilizar baixa temperatura (MOHAPATRA; ANAND, 2010). Contudo as taxas de hidrólise dos precursores precisam combinar bem, para produzir o produto desejado e, além disso, o passo final da reação é a calcinação, que pode causar a aglomeração alterando a morfologia e o tamanho das partículas produzidas (STOJANOVIC; DZUNUZOVIC; ILIC, 2018). Mesmo diante da variedade de técnicas disponíveis, a tendência atual é a utilização conjunta de diferentes metodologias de síntese e com as melhores condições para se obter o catalisador mais adequado para determinada finalidade.

2.4 Método dos precursores poliméricos

Para que ocorra a formação de um óxido à base de ferro e molibdênio, é necessário que ocorra a precipitação simultânea dos dois elementos, portanto o controle dos parâmetros sintéticos tornam-se ainda mais críticos e, nesse caso, a seleção adequada de um agente complexante pode favorecer a formação do óxido. Alguns ácidos orgânicos, como o acético, cítrico, fórmico e oxálico são bons agentes complexantes. Por isso, a metodologia dos precursores poliméricos torna-se uma rota interessante por permitir uma distribuição uniforme dos cátions envolvidos (WINCK et al., 2017).

O método dos precursores poliméricos é uma rota de síntese clássica que utiliza como etapa de formação do material, precursores na forma de complexos, conhecido também como método Pechini (PECHINI, 1967). A rota dos precursores poliméricos, utilizando o ácido cítrico, etilenoglicol e um metal (M) pode ser descrita pela Figura 1 (RANGEL et al., 2008). A primeira etapa do processo é a obtenção de um complexo estável entre o agente complexante e o metal. Em seguida, o etilenoglicol atua evitando reações intermediárias de hidrólise e favorecendo o processo de esterificação.

Figura 1 - Representação esquemática do método Pechini utilizando ácido cítrico e etilenoglicol.



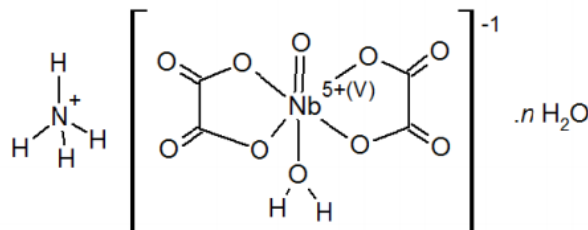
Fonte: Rangel et al. (2008).

A segunda etapa é realizada, em temperaturas próximas de 100°C, em que o excesso de etilenoglicol é evaporado, promovendo uma poliesterificação para formar a resina polimérica com os cátions uniformemente distribuídos. Para finalizar, realiza-se uma calcinação para eliminação dos constituintes orgânicos e obtenção da fase desejada (LOPES et al., 2015). Esse método tornou-se uma técnica sintética atrativa, para a preparação de vários óxidos, pois oferece uma série de vantagens, como a mistura uniforme de multicomponentes em escala molecular com controle preciso da estequiometria e da homogeneidade do material.

Qualquer técnica de preparação de materiais que necessite de um precursor solúvel de nióbio tais como sol-gel, precipitação, impregnação, deposição, decomposição, hidrotreatamento e outras podem fazer uso de uma solução do oxalato amoniacal de nióbio. Na literatura, não são encontrados estudos em que o oxalato amoniacal de nióbio é empregado como agente oxidante e/ou complexante/precursor para outros metais. Os estudos se concentram na utilização do sal como um precursor, para a obtenção de compostos, em que o nióbio faz parte da composição do material como elemento principal, promotor ou dopante.

O oxalato amoniacal de nióbio é caracterizado por apresentar baixa solubilidade em soluções aquosas à temperatura ambiente. Por isso, estratégias experimentais que incluem a adição de ácido oxálico/ácido cítrico ou o aumento de temperatura do sistema são empregadas para a utilização desse composto como precursor para a obtenção dos óxidos (JEHNG; WACHS, 1990). Sua fórmula molecular básica é $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$, com o átomo de nióbio coordenado por dois grupos oxalatos bidentados, como mostrado na Figura 2 (MONTEIRO; PEREIRA; OLIVEIRA, 2006).

Figura 2 - Representação estrutural do oxalato amoniacal de nióbio.



Fonte: Universidade Federal de São Paulo - UNIFESP (2018).

Esse composto é um sólido branco, de estrutura cristalina monoclínica, com teor de nióbio na faixa de 5 a 30% em massa e com boa estabilidade em atmosfera ambiente. O oxalato amoniacal de nióbio é explorado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e

Mineração (CBMM), localizada em Araxá, Minas Gerais, onde se localizam grandes reservas de minério de nióbio.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Ácido cítrico, oxalato amoniacal de nióbio (CBMM), Ferro metálico (Fe^0), $\geq 99\%$, reduzido em pó (fino), adquirido da SigmaAldrich, Molibdênio metálico (Mo^0), $\geq 99\%$, reduzido em pó (fino), adquirido da Sigma Aldrich, NaOH micropérolas adquirido da Sigma Aldrich.

3.2 Síntese dos materiais

A metodologia utilizada, para a obtenção dos catalisadores de ferro e molibdênio, é inovadora e ainda não é descrita pela literatura. Foram produzidas duas séries de materiais, a primeira utilizando oxalato amoniacal de nióbio e a segunda ácido cítrico. Para os materiais com oxalato amoniacal de nióbio, o primeiro passo da síntese consiste na conversão dos precursores metálicos Fe/Mopor meio da oxidação. A proporção molar do ferro e molibdênio foi variada em 100:0 / 95:5 / 90:10 / 80:20 e 70:30 (mol/mol%). Para tanto, foi utilizado como reagente oxidante o oxalato amoniacal de nióbio $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$, dessa forma, 0,1 mol foram dissolvidos antecipadamente em 200mL de água destilada pré-aquecida a 70°C , em seguida, foi adicionado o ferro metálico e, por fim, o molibdênio metálico nas devidas proporções para cada material. A temperatura de 70°C foi mantida, durante todo o processo, para garantir a solubilização do oxalato. A reação se processa com a intensa liberação de gases. Após a verificação do desaparecimento dos pós-metálicos e redução considerável da produção de gases, iniciou-se o processo de precipitação do material. Foram adicionados lentamente (gota a gota) e sob forte agitação 90 mL de solução de NaOH 5mol.L^{-1} . A suspensão resultante foi tratada hidrotérmicamente a 60°C durante 72 horas. Após este tempo, o material foi lavado com água destilada à temperatura ambiente até a neutralização do pH, em seguida, foi filtrado e seco a 60°C durante 24 horas.

A metodologia de síntese dos materiais, usando o ácido cítrico, foi realizada de forma análoga como foi descrito anteriormente. A proporção molar do ferro e molibdênio foi variada em 100:0 / 95:5 / 90:10 / 80:20 e 70:30 (mol/mol%). Para tanto, foi utilizado como reagente oxidante o ácido cítrico, dessa forma, 0,1 mol foram dissolvidos antecipadamente em 100mL de água destilada à temperatura ambiente, em seguida, foi adicionado o ferro metálico e, por

fim, o molibdênio metálico nas devidas proporções para cada material. A reação se processa com a intensa liberação de gases e, com a mudança de cor, passando de ferrugem, esbranquiçado, esverdeado até a cor final marrom escuro. Após 72 horas pela verificação do desaparecimento dos pós-metálicos e redução considerável da produção de gases, iniciou-se o processo de precipitação do material. Terminada essa parte, a metodologia foi a mesma seguida para os materiais sintetizados com ácido cítrico.

3.3 Caracterização dos materiais

Os materiais foram caracterizados com o objetivo de investigar como os precursores metálicos de ferro e molibdênio foram oxidados e, após a oxidação, como os elementos estão ligados constituindo os novos materiais formados. Para tanto, microscopias eletrônicas de varredura (MEV)/mapeamento dos elementos (EDS), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), difratometria de raios X(DRX), estudos de redução à temperatura programada (H-RTP) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas.

3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e mapeamento dos elementos (EDS)

A morfologia dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, em um microscópio eletrônico LEO EVO 40XVP, usando uma tensão de 25 kV. A amostra foi colocada sobre a superfície do suporte de alumínio coberto com fita de carbono dupla face. O material foi coberto com uma camada delgada de ouro de poucos de espessura, em um evaporador (Balzers SCD 050). Os catalisadores foram analisados por energia dispersiva de raios X, em um equipamento EDS/INCA 350 e os elementos foram mapeados.

3.5 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

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} . As amostras, em forma de pó, foram submetidas sem nenhum pré-tratamento às análises.

3.6 Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro de raios X RigakuGeigerflex, munido de tubo de cobre e monocromador de grafite. As análises foram obtidas à temperatura ambiente, utilizando-se radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), corrente de 30 mA e tensão de 45 kV. A velocidade de varredura utilizada foi de $10.\text{min}^{-1}$, utilizando-se a contagem de tempo de 5 segundos por incremento e uma variação angular de 20° e 80° .

3.7 Redução à temperatura programada (H-RTP)

Os testes de redução à temperatura programada (H-RTP) (Chembet 3000, Quantachrome) foram realizados pelo monitoramento de consumo de hidrogênio por meio de um detector de condutividade térmica. Foram empregados 40 mg de amostra, mistura 5% de H_2 em N_2 , com fluxo de 80 mL min^{-1} . A atenuação de trabalho foi ajustada para 16, a corrente do equipamento calibrada em 150 mA. A taxa de aquecimento do forno com controle de temperatura durante a análise foi de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, em uma faixa de temperatura situada entre 40°C e 1100°C .

3.8 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

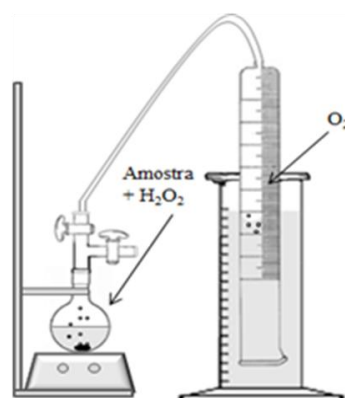
As análises de XPS foram realizadas, utilizando-se um espectrômetro da Kratos Analytical, modelo XSAM HS. Como fonte excitadora, foi empregada a radiação $K\alpha$ -Mg e, como referência de energia de ligação, foi adotado o valor $284,6 \text{ eV}$ para o sinal C 1s de hidrocarboneto (C-C ou C-H).

4 TESTES CATALÍTICOS

4.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio

Para a decomposição de peróxido de hidrogênio, foi utilizado o sistema mostrado na Figura 3.

Figura 3 - Sistema utilizado no estudo da atividade dos catalisadores para decompor peróxido de hidrogênio.



Fonte: Adaptado de Guimarães (2007).

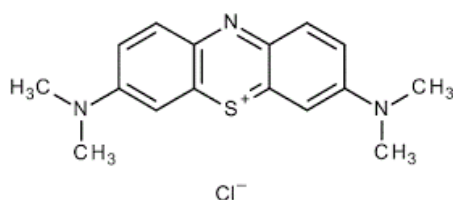
A decomposição do peróxido ($\text{H}_2\text{O}_{2(\text{L})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{L})} + 1/2\text{O}_{2(\text{G})}$) foi medida pela quantidade volumétrica de O_2 , formada em um sistema fechado, contendo 2,0 mL de solução 50% (v/v) de H_2O_2 , 5,0 mL de água destilada e 30,0 mg dos 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. Para avaliar se houve lixiviação da fase ativa, o sobrenadante das reações foi filtrado e 5 mL deste sobrenadante foram colocados em contato com 2 mL de H_2O_2 50% (v/v), e o deslocamento da coluna de água foi acompanhado como nos casos anteriores. Também foi avaliado o deslocamento da coluna de água na presença de um composto orgânico. O experimento foi realizado da mesma forma que os descritos anteriormente, contudo a água foi substituída por uma solução 250 mg.L^{-1} de azul de metileno.

4.2 Cinética de descoloração do composto catiônico azul de metileno (AM)

Os materiais foram testados quanto ao seu potencial de formação de radical hidroxila, assim como quanto à sua capacidade de adsorção e descoloração da molécula de azul de

metileno (AM), cuja estrutura é mostrada na Figura 4. O azul de metileno tem sido usado como molécula modelo por sua coloração azul muito intensa e característica, que diminui à medida que o composto é oxidado (NOUBACTEP, 2009).

Figura 4 - Fórmula estrutural catiônica do azul de metileno.



Fonte: Ferreira-Leitão, Carvalho e Bon (2007).

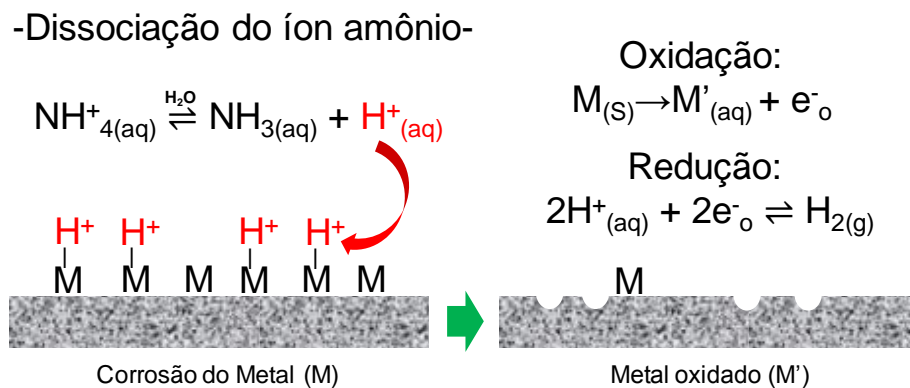
Os testes catalíticos foram realizados, utilizando-se 10 mg de catalisador, 9,9 mL da solução de azul de metileno 100 mg.L^{-1} e 0,1 mL de H_2O_2 50% (v/v). As reações foram monitoradas por medidas espectrofotométricas em um equipamento UV-visível em $\lambda = 665 \text{ nm}$ durante 180 minutos. A fim de determinar a quantidade de azul de metileno remanescente, fez-se necessária a construção de uma curva analítica a qual permitiu encontrar a concentração de azul de metileno presente a partir da absorbância medida. Para a construção da curva foram utilizadas concentrações na faixa 0,5 a 20 mg.L^{-1} . O coeficiente de correlação entre os valores de absorbância e concentrações do corante obtido foi de 0,9906. A relação encontrada foi representada pela equação: $\text{Abs} = 0,01827 + 0,17024 [\text{X}]$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Parte 1: Materiais sintetizados com oxalato amoniacal de nióbio

Uma das propostas deste trabalho foi a utilização do ferro e do molibdênio metálicos, para a obtenção de um novo material. Diante disso, a primeira etapa da síntese concentra esforço em promover a oxidação desses elementos. Portanto acredita-se que o processo de conversão foi possível, por meio da dissociação do íon amônio, com a liberação de íons H^+ e amônia, em seguida, esses prótons interagem com os metais, de forma a promover a oxidação dos elementos e a redução dos íons H^+ . Essa etapa da reação é caracterizada pela liberação intensa de um gás incolor e inodoro, típico gás hidrogênio (H_2). Uma proposta de rota é descrita por meio da Figura 5.

Figura 5 - Rota proposta para a oxidação dos metais e produção de gás hidrogênio.



Fonte: Da autora (2018).

Uma vez convertidos, os elementos oxidados são complexados pelos íons oxalatos. O processo de complexação permite que os metais sejam precipitados simultaneamente e, assim, é possível produzir um material de ferro e molibdênio, em que esses elementos se encontram ligados em ponte Fe-O-Mo. Os materiais obtidos foram identificados de acordo com a proporção de Ferro/Molibdênio adicionada, como descrito na Tabela 1.

Tabela 1 - Identificação dos materiais.

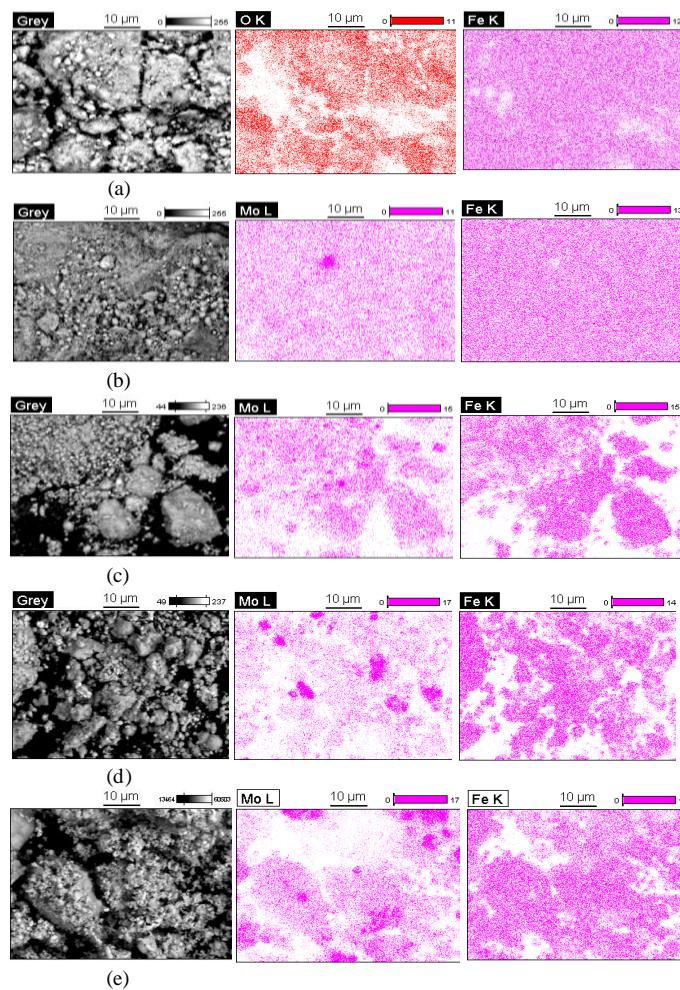
Proporção Fe/Mo (mol/mol%)	Identificação
100:0	Fe_puro _{Oxa}
95:5	FeMo_5 _{Oxa}
90:10	FeMo_10 _{Oxa}
80:20	FeMo_20 _{Oxa}
70:30	FeMo_30 _{Oxa}

Fonte: Da autora (2018).

5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e mapeamento dos elementos (EDS)

A caracterização morfológica dos materiais é mostrada pela análise por MEV, na Figura 6.

Figura 6 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para Fe_puro_{Oxa} (a) FeMo_5_{Oxa} (b) FeMo_10_{Oxa} (c) FeMo_20_{Oxa} (d) FeMo_30_{Oxa} (e) e mapeamento elemental de Mo-L (coluna central) e Fe-K (coluna à direita).



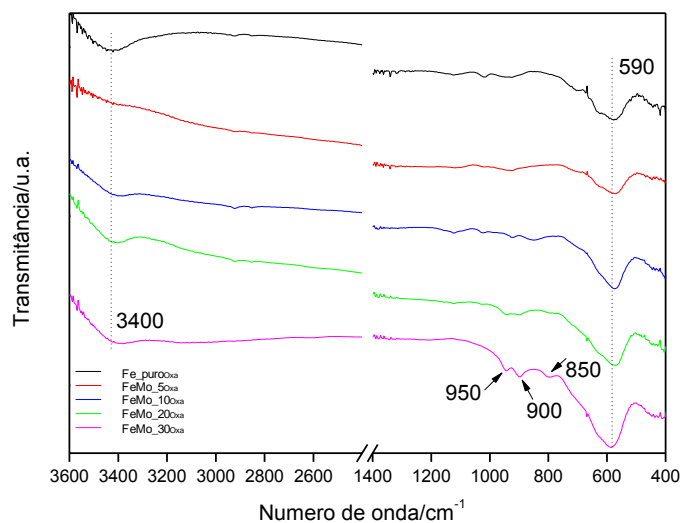
Fonte: Da autora (2018).

A partir das imagens obtidas por MEV, constatou-se que o material puro é formado por aglomerados de tamanhos irregulares. Além disso, pelo mapeamento EDS foi possível observar uma distribuição homogênea dos átomos de ferro e oxigênio que os constituem. Para os materiais modificados com molibdênio, a caracterização morfológica mantém o mesmo padrão de aglomerados de tamanhos irregulares, além disso, pode-se visualizar uma distribuição uniforme dos átomos de molibdênio e ferro, nas superfícies dos materiais, sem a formação de fase segregada para ambos os elementos. A espectroscopia vibracional, na região do infravermelho, poderá fornecer algumas informações relacionadas às vibrações dos grupos funcionais formados.

5.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os resultados das análises por espectroscopia vibracional, na região do infravermelho, são mostrados na Figura 7. De acordo com as informações desta figura, nota-se, para o material puro, uma banda em torno de 3400 cm^{-1} correspondente ao estiramento de ligação O-H em razão de moléculas de água presentes na amostra ou de grupos hidroxilas terminais típicos de um oxi-hidroxi de ferro (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; ZHAO et al., 2018). Para os materiais modificados com molibdênio, essa banda torna-se ainda menos pronunciada sugerindo a ausência de moléculas de água adsorvidas e de hidroxilas estruturais.

Figura 7 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho para os materiais.



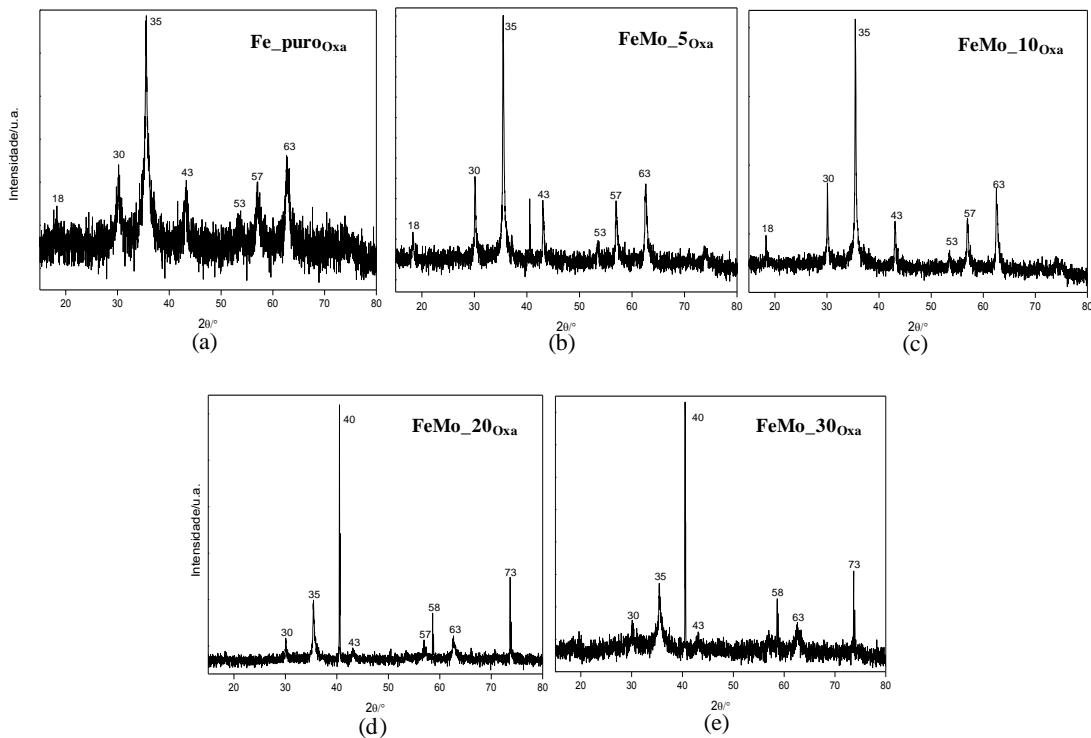
Fonte: Da autora (2018).

Além disso, observa-se uma banda em torno de 850 cm^{-1} relacionada à vibração da ligação $\text{Mo}=\text{O}$, quando Mo está conectado ao Fe, por meio de uma ponte -O-, uma banda em 900 cm^{-1} relativa a espécies tetraédricas de Mo e uma banda em torno de 950 cm^{-1} característica das vibrações das ligações Fe-O-Mo, a qual é importante para a identificação de espécies típicas de materiais de ferro e molibdênio (BROOKES et al., 2013; LI et al., 1999; SOUZA et al., 2012; ZHAO et al., 2018). Já a banda em torno de 590 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento da ligação Fe-O (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Para a fase magnetita, essa banda aumenta, proporcionalmente, à medida que aumenta a quantidade de molibdênio adicionada ao material, indicando que a rede cristalina do material foi levemente alterada com a adição de Mo (ZHAO et al., 2018). Os espectros mostram que os precursores metálicos utilizados, tanto de ferro quanto de molibdênio, foram, em parte, oxidados para uma forma diferente da zero valente ou que ambos, mesmo que em estado metálico, ainda assim, estão interligados de uma forma ainda não esclarecida, mas que é capaz de produzir bandas provenientes dessa interação. A difratometria de raios-X poderá auxiliar no estudo da estrutura formada para os materiais.

5.4 Difratometria de raios-x (DRX)

As análises por DRX do material puro e dos materiais modificados com molibdênio são mostradas na Figura 8.

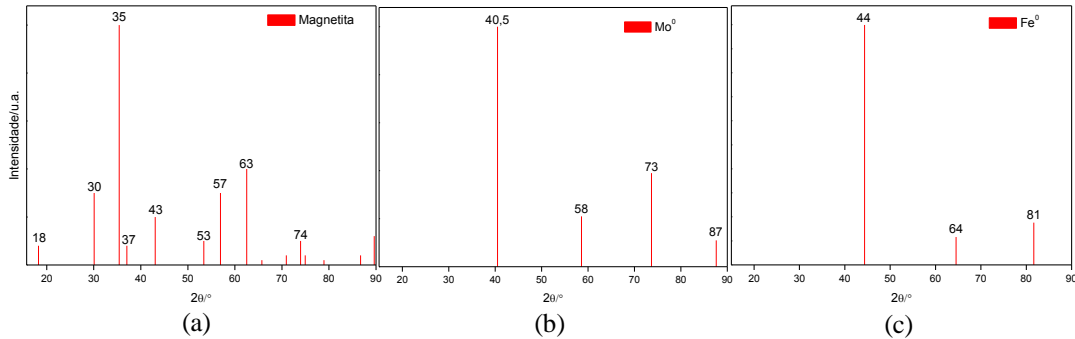
Figura 8 - DRX para o (a) material puro (Fe_puroOxa) e para os materiais modificados com molibdênio (b) FeMo_5Oxa (c) FeMo_10Oxa (d) FeMo_20Oxa e (e) FeMo_30Oxa .



Fonte: Da autora (2018).

Para o material puro, observa-se um difratograma com difrações características de um material com baixa cristalinidade e que apresenta reflexões em $2\theta = 18, 30, 35, 43, 53, 57$ e 63° típico de óxido de ferro na fase magnetita as quais estão de acordo com as difrações descritas na ficha JCPDS número 000-19-0629 para uma amostra padrão de magnetita (FIGURA 9). Além disso, a ausência de difrações características para o ferro metálico (JCPDS 04-0809) comprova a oxidação dos átomos de ferro para esse material.

Figura 9 - Padrões de difração de raios-X descritas nas fichas JCPDS para (a) magnetita (JCPDS 000-19-0629) (b) molibdênio metálico (JCPDS 04-0809) e (c) ferro metálico (JCPDS 04-0809).



Fonte: Da autora (2018).

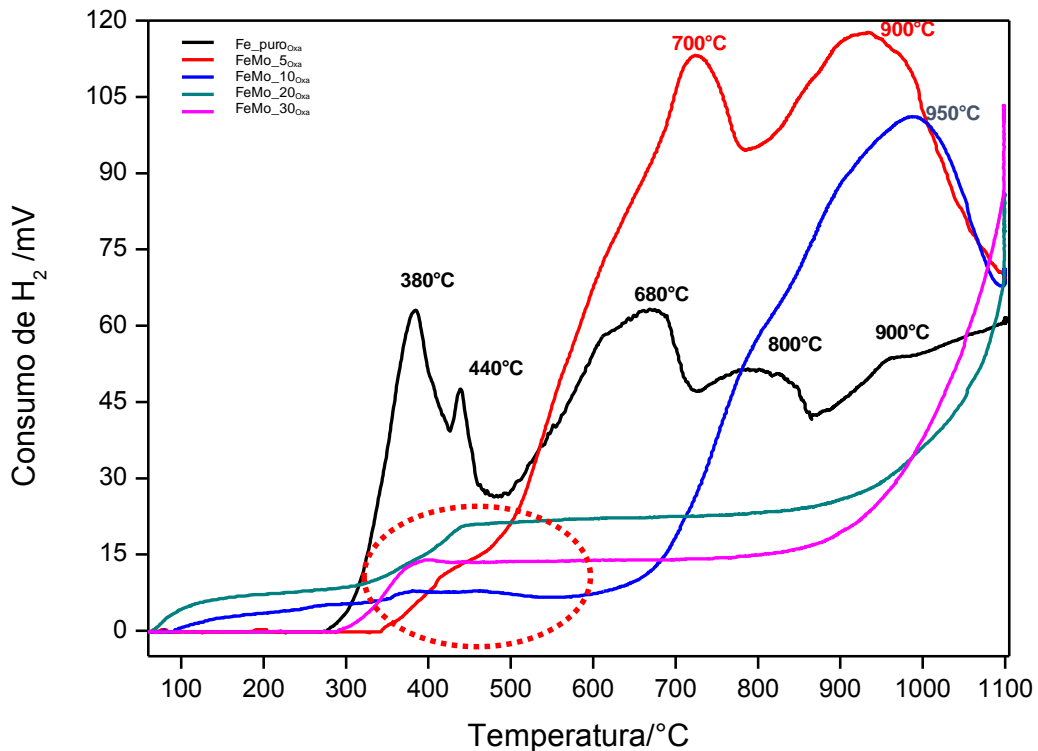
Os materiais com 5 e 10% de molibdênio ($\text{FeMo}_{5\text{Oxa}}$ e $\text{FeMo}_{10\text{Oxa}}$) apresentaram as mesmas reflexões, para a fase de ferro magnetita, porém com uma maior cristalinidade, logo a inserção de átomos de molibdênio contribuiu para melhor organização da rede cristalina. Já para os materiais com 20 e 30% de molibdênio, observa-se que a cristalinidade é mantida e as reflexões, para a fase magnetita, são menos pronunciadas. No entanto observam-se difrações referentes ao molibdênio metálico, centradas em $2\theta = 40, 58, 73^\circ$, assim como aquelas descritas na ficha JCPDS número 04-0809 (FIGURA 9), relativo às faces (110), (200), e (211), respectivamente (SYED et al., 2015). Portanto parte do molibdênio zero valente, para o $\text{FeMo}_{20\text{Oxa}}$ e $\text{FeMo}_{30\text{Oxa}}$ ainda permanece não oxidado nos materiais.

Para todos os materiais, a presença de reflexões típicas da fase magnetita e a ausência de difrações para o ferro metálico sugere que o ferro foi oxidado. Já para o molibdênio, mesmo que os difratogramas apresentem reflexões para a forma metálica, essa ainda não é uma informação que garante que houve apenas uma oxidação parcial para esse elemento. Isso, porque a difração da forma metálica pode ter encoberto a difração da forma oxidada, já que se observou uma intensidade relativa bastante significativa para elas. Ainda assim, sugere-se que exista uma interação entre o ferro oxidado e o molibdênio metálico que é capaz de gerar um difratograma que contém difrações de ambos elementos, em um tipo de interação que necessita de estudos mais profundos para uma melhor elucidação.

5.5 Redução à Temperatura Programada (H-RTP)

As análises por H-RTP dos materiais são mostradas na Figura 10. Para o material puro ($\text{Fe_puro}_{\text{Ox}}$), observam-se quatro regiões de consumo de hidrogênio com máximos centrados a 380°C , 440°C e 670°C , 800°C e 960°C . Esses picos de redução correspondem à redução das espécies de ferro oxidadas presentes no material. As duas primeiras regiões de redução, centradas a 380°C e 440°C , estão associadas à redução de espécies de Fe^{3+} para a espécie Fe^{2+} e os demais picos correspondem à conversão das espécies de Fe^{2+} para Fe metálico. Essa conversão de maneira característica ocorre em temperaturas mais elevadas (APOSTOLESCU et al., 2006). Esses dados de redução, por sua vez, corroboram com os dados de DRX, cujo material apresentou um difratograma com características parcialmente amorfas, de cristalinidade não definida, típico de um material composto por uma mistura de fases ferro.

Figura 10 - Estudo de redução à temperatura programada para os materiais.



Fonte: Da autora (2018).

O material com 5% de molibdênio apresenta um consumo de hidrogênio bem menos pronunciado, para a região correspondente à conversão dos átomos de Fe^{3+} para Fe^{2+} , mas mantém as regiões de conversão de Fe^{2+} para ferro metálico a temperaturas elevadas de 700°C

e 900°C com um consumo significativo de hidrogênio. Essas duas regiões de conversão mostram a transformação em dois estágios do óxido de ferro magnetita para ferro metálico: $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^0$ (JEONG; LEE; BAE, 2015). Esses resultados confirmam os dados de DRX cujo material apresentou um difratograma com difrações com melhor definição e de intensidade relativa significativa. Portanto pode-se afirmar que o precursor metálico de ferro foi convertido a um óxido de ferro correspondente e que se apresenta majoritariamente na fase magnetita no material $\text{FeMo}_{5\text{Oxa}}$. Os sinais de H-RTP para o $\text{FeMo}_{10\%}$ que estão centrados abaixo de 310°C podem ser em virtude da evolução dos produtos da decomposição do oxalato residual fracamente ligado ao material (PEREYMA et al., 2017), seguida da região não muito proeminente relativa à conversão de átomos de Fe^{+3} para Fe^{+2} centrada a 450°C e, por fim, o pico de consumo de hidrogênio centrado a 950°C relativo à conversão do Fe^{+2} a ferro metálico. O H-RTP para o $\text{FeMo}_{20\text{Oxa}}$ mantém a região de decomposição do oxalato residual abaixo de 310°C. Também apresenta a região não tão pronunciada, para a conversão dos átomos de Fe^{+3} para Fe^{+2} , mas, assim como para o material $\text{FeMo}_{30\text{Oxa}}$, acentua o consumo de hidrogênio e desloca a região de conversão dos átomos de Fe^{+2} para Fe^0 , para temperaturas superiores a 1100°C, o que mostra que esses materiais foram parcialmente reduzidos nesta condição de redução submetida. Além disso, reforça a hipótese de que o molibdênio esteja ligado ao material, deslocando as regiões de consumo de hidrogênio para temperaturas superiores a 1100°C.

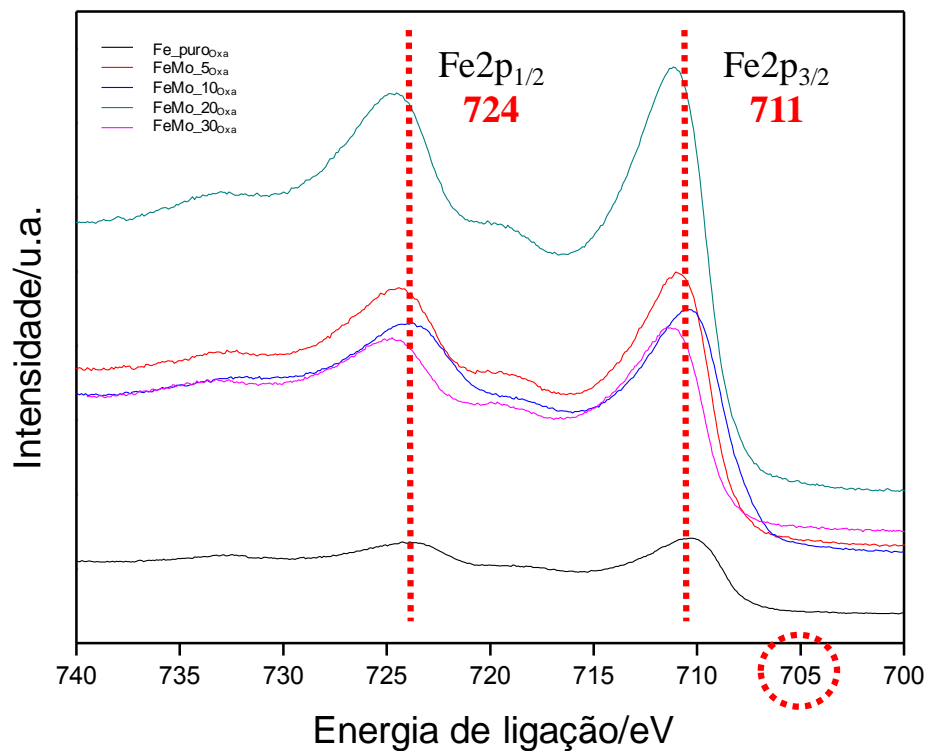
Os sinais de H-RTP dos materiais modificados, para as espécies de molibdênio, são picos de consumo de hidrogênio a temperaturas acima de 800°C. Nesses casos, o molibdênio, em diferentes estados de oxidação e interagindo com o ferro, contribuiu para esses picos a temperaturas elevadas. Pode ser também que essas interações foram capazes de deslocar os picos de redução das diferentes espécies de ferro, na iminência de se sobreporem aos picos de redução relativos ao molibdênio, o que justifica o consumo significativo de hidrogênio, para todos os sinais acima de 800°C, produzindo picos que refletem o consumo de hidrogênio para ambos os elementos. Além disso, para as espécies de molibdênio com nox baixo, principalmente, em geometrias tetraédricas, o processo de redução é dificultado, o que explica os picos com máximo de redução acima de 1100°C (LATIF et al., 2017). Dessa forma, o pico de máximo a 900 e 950°C, para o $\text{FeMo}_{5\text{Oxa}}$ e para o $\text{FeMo}_{10\text{Oxa}}$, respectivamente, correspondem à redução de espécies octaédricas de espécies de Mo^{+6} para Mo^{+4} . Muito provavelmente a segunda etapa de conversão, para a transformação a molibdênio metálico, ocorre a temperaturas acima de 1100°C. E os picos com máximos de consumo de hidrogênio,

para o FeMo_20_{Oxa} e FeMo_30_{Oxa} acima de 1100°C, correspondem à redução de espécies tetraédricas de espécies de Mo⁺⁴ para Mo⁺². Essas temperaturas elevadas, por sua vez, refletem uma forte interação do molibdênio com o ferro.

5.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Medidas XPS para os materiais foram analisados na região do ferro 2p (Fe2p) emolibdênio 3d(Mo3d). Os espectros na região do Fe2p são apresentados na Figura 11.

Figura 11 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x na região do Ferro 2p.

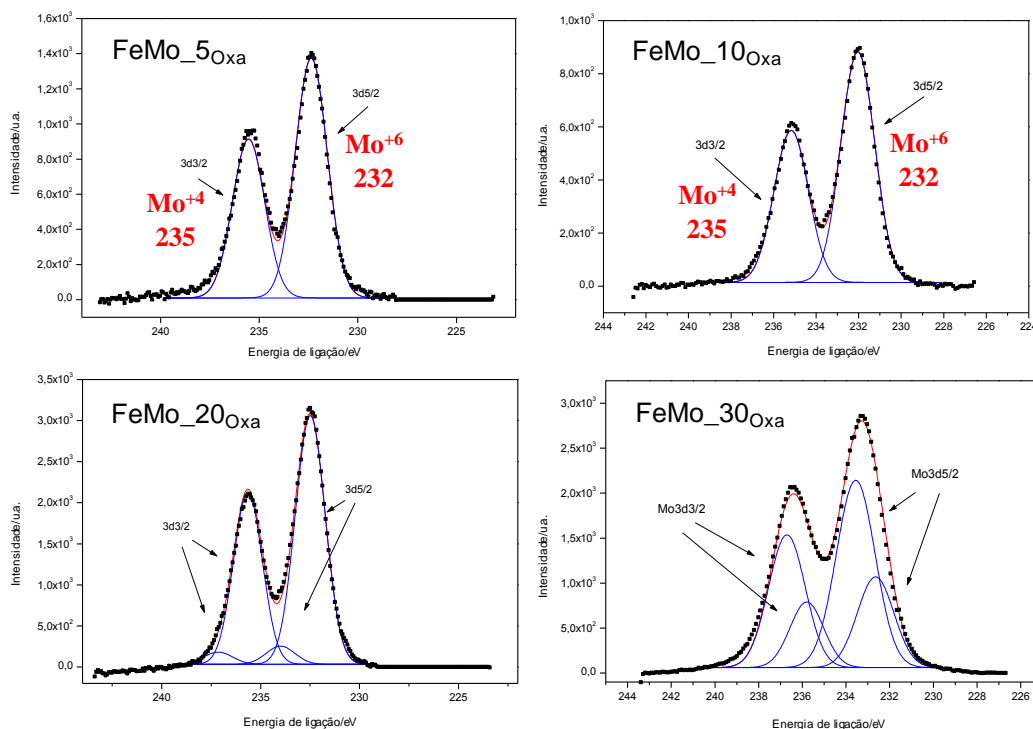


Fonte: Da autora (2018).

Os valores de energia encontrados, a partir do espectro XPS, para todos os materiais na região do Ferro 2p_{3/2}, são valores superiores a 706,7 eV. Esse valor é reportado como típico para ferro metálico. Portanto, para todos os materiais, o ferro encontra-se em um estado de oxidação diferente ao zero valente. Os valores de energia encontrados para Fe2p_{3/2} e Fe2p_{1/2} são da ordem de 711 e 724 eV, respectivamente, os quais são típicos para ferro trivalente. Para todos os materiais modificados com molibdênio, observa-se um deslocamento de sinais para os maiores valores de energia, o que indica alguma alteração, no ambiente

químico do ferro, muito provavelmente por interação com os átomos de molibdênio adicionados. Estudos de deconvolução dos picos para a região do ferro não mostraram valores de energia correspondentes ao ferro divalente, o que pode ser explicado por sua possível oxidação, já que os dados de DRX e H-RTP indicam a presença de ferro divalente, ou estão mais internamente ao material, não sendo, portanto detectados pelo XPS. As energias de ligação encontradas, a partir dos espectros XPS na região do molibdênio 3d (FIGURA 12), para todos materiais, são apresentadas na Tabela 2.

Figura 12 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X na região do Molibdênio 3d.



Fonte: Da autora (2018).

Para todos os materiais, não foram encontrados sinais para molibdênio metálico, o molibdênio zero valente apresenta valores de energia menores, com um sinal para o Mo3d_{3/2} centrado a 228 eV e um sinal a 230 eV para o Mo3d_{5/2} (MORLEY et al., 2012; NORDMEIER et al., 2018; SYED et al., 2015). Tanto para o sinal correspondente ao Mo3d_{3/2} quanto para o Mo3d_{5/2}, os valores de energia de ligação são maiores, típicos de molibdênio oxidado (-MoO-) sendo 235 eV e 232 eV correspondentes a espécies de Mo⁺⁴ e Mo⁺⁶ (HAFTBARADARAN; PARVINI-AHMADI; YAZDANI, 2017; ZHANG et al., 2016). Essa diferença de energia é ainda mais pronunciada, para o material com 30% de molibdênio (FeMo_30O_{xa}), que apresentou energias nos valores de 233 e 236 eV para os sinais de Mo3d.

Os altos valores de energia indicam alguma alteração no ambiente químico para este elemento, ou até mesmo que ele esteja mais oxidado do que nos demais materiais.

Tabela 2 - Valores das energias de ligação, em eletrovoltz, para os materiais na região do Mo3d.

Material	Energias de ligação	
	Mo 3d _{5/2}	Mo 3d _{3/2}
FeMo_5 _{Oxa}	232	235
FeMo_10 _{Oxa}	232	235
FeMo_20 _{Oxa}	232	235
FeMo_30 _{Oxa}	233	236

Fonte: Da autora (2018).

Por meio da análise de deconvolução gaussiana, para os sinais do FeMo_20_{Oxa} e do FeMo_30_{Oxa}, observa-se que o alargamento permite decompor esses sinais deslocados em quatro outros sinais com intensidades variadas. As energias de ligação obtidas são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Energias de ligação, em eletrovoltz dos sinais obtidos por deconvolução.

Material	Energias de ligação	
	Mo 3d _{5/2}	Mo 3d _{3/2}
FeMo_20 _{Oxa}	232	235
	234	237
FeMo_30 _{Oxa}	232	235
	234	237

Fonte: Da autora (2018).

Para ambos os materiais, a deconvolução dos sinais mostra energias superiores a 230eV, chegando a um máximo de 237eV (Mo3d_{5/2}) para o FeMo_30_{Oxa}. Valores de XPS para o Mod_{3/2} superiores a 235eV são típicos para Mo⁺⁶, e valores altos para Mo3d_{5/2} indicam alguma alteração, no ambiente químico para o molibdênio, talvez, um material composto de uma mistura de molibdênio com uma mistura de estados de oxidação Mo⁺⁵ e/ou Mo⁺⁴/Mo⁺³, ou que a ligação em ponte com o ferro pode, de alguma forma, produzir energias de ligações mais altas, o que está de acordo com os dados de H-RTP. A deconvolução dos sinais confirma que o molibdênio metálico foi oxidado e que ele interage com o ferro provocando alterações nos valores de energias de ligação. Além disso, a partir dos dados de XPS, pode-se inferir que, embora para alguns materiais o DRX tenha apresentado difrações correspondentes ao molibdênio metálico, é possível que esteja em baixas concentrações, ou que esteja mais

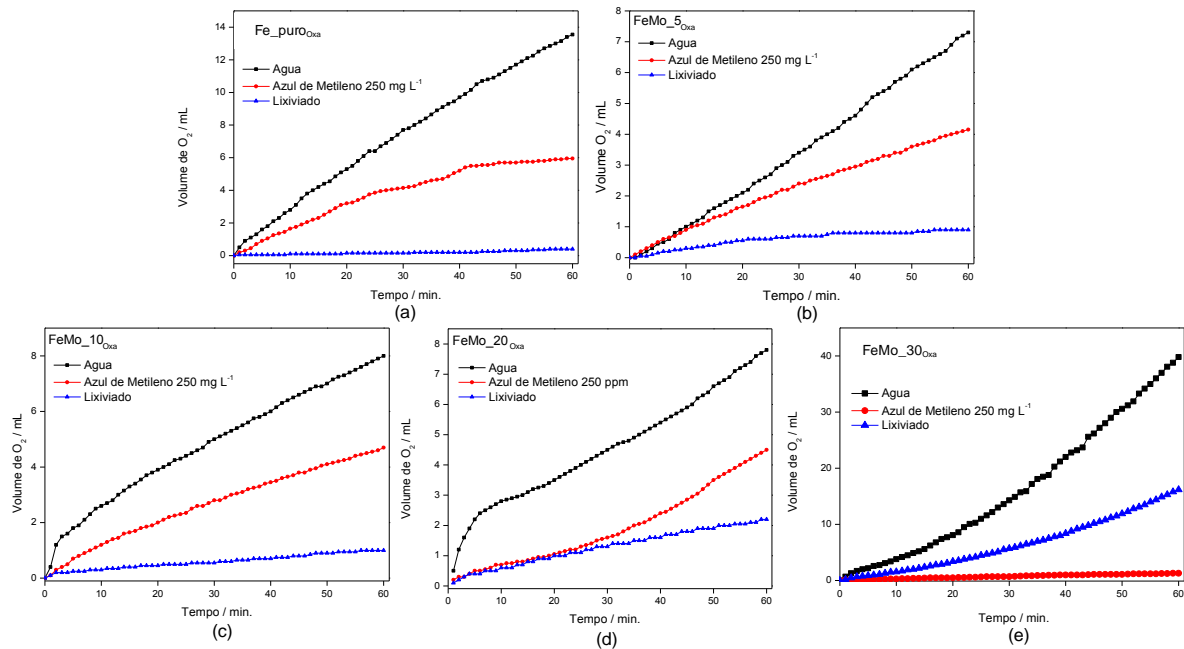
interno nos materiais, não sendo, dessa forma, detectado pelo XPS, já que esta é uma análise superficial de materiais. Porém, mesmo em estado elementar, foi possível, por um método de síntese alternativo e brando, promover uma interação entre o ferro e o molibdênio. Para todos os materiais, tanto para o MEV-EDS quanto para o XPS não foram encontrados sinais que indicassem a presença de algum átomo de nióbio proveniente do precursor utilizado.

6 TESTES CATALÍTICOS

6.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio

A decomposição de peróxido de hidrogênio foi estudada como uma primeira avaliação da atividade catalítica dos materiais. Por meio da decomposição de H_2O_2 , tem-se uma medida indireta da produção de radicais hidroxila (HO^\bullet), cujo radical é capaz de oxidar a maioria dos compostos orgânicos. Os resultados obtidos são apresentados no gráfico da Figura 13.

Figura 13 - Decomposição de H_2O_2 para o material puro e para os materiais modificados.



Fonte: Da autora (2018).

Os gráficos de decomposição (FIGURA 13) mostram que todos os materiais foram ativos para a conversão do peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$). O material puro ($\text{Fe_puro}_{\text{Oxa}}$), $\text{FeMo_5}_{\text{Oxa}}$, $\text{FeMo_10}_{\text{Oxa}}$ e $\text{FeMo_20}_{\text{Oxa}}$ produziram volumes semelhantes de oxigênio, portanto, para essas porcentagens de molibdênio, não houve uma melhora significativa na atividade. Já para o material com 30% de molibdênio, houve um aumento significativo de atividade, com a produção de um volume considerável de oxigênio; em relação ao material puro, o $\text{FeMo_30}_{\text{Oxa}}$ produziu três vezes mais oxigênio.

Essa maior atividade está relacionada à ação conjunta dos átomos de ferro e molibdênio e, principalmente, em relação ao molibdênio que, estando em diferentes estados de oxidação Mo^{+6} , Mo^{+5} e ou $\text{Mo}^{+4}/\text{Mo}^{+3}$ aumenta a troca de elétrons no processo, contribuindo para uma maior produção de radicais. Além disso, a diferença de eletronegatividade que existe entre os átomos de ferro e molibdênio ($\text{Mo}^{+6}=2,20$ e $\text{Fe}^{+3}=1,83$), quando estão ligados em ponte (Fe-O-Mo), causa um deslocamento de simetria na distribuição de elétrons. Esse deslocamento, por sua vez, contribui para deixar o Fe mais positivo e, dessa forma, cria-se um microambiente ácido capaz de aumentar o potencial de oxidação desses radicais. Assim, além de uma maior quantidade em número, o microambiente formado pelo catalisador potencializa a capacidade de oxidação dos radicais formados.

Os dados de decomposição, para o teste de lixiviação, mostram que os materiais são estáveis e que não há lixiviação significativa de fase ativa e, portanto a reação se processa em fase heterogênea. Apenas para o material $\text{FeMo}_{30\text{Oxa}}$ o lixiviado apresenta atividade para decompor o peróxido de hidrogênio, porém, ainda assim, o volume de O_2 produzido, desconsiderando a parte lixiviada, ainda é considerável e permanece maior do que o volume produzido pelos demais materiais modificados com molibdênio.

Para investigar o mecanismo envolvido no processo, realizaram-se os testes de decomposição de H_2O_2 na presença de azul de metileno. Quando a decomposição é realizada na presença de um composto orgânico, ele participa de processos competitivos, durante a decomposição, na qual os intermediários radiculares que levam à formação de O_2 reagem com o composto orgânico, inibindo a produção de O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{formação do radical} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$). São conhecidos dois mecanismos principais de decomposição de H_2O_2 , o mecanismo *via* radicalar e do tipo vacância. Dessa forma, se o mecanismo é radicalar, existe competição pelos radicais e a formação de O_2 é inibida pela presença desse composto orgânico que irá sequestrar esses radicais. Por outro lado, no mecanismo do tipo vacância, um átomo de oxigênio do peróxido é adsorvido por um sítio vacante na superfície do catalisador. Esse oxigênio pode, então, interagir com outro oxigênio adsorvido e formar O_2 , não interferindo, portanto no deslocamento da coluna de água.

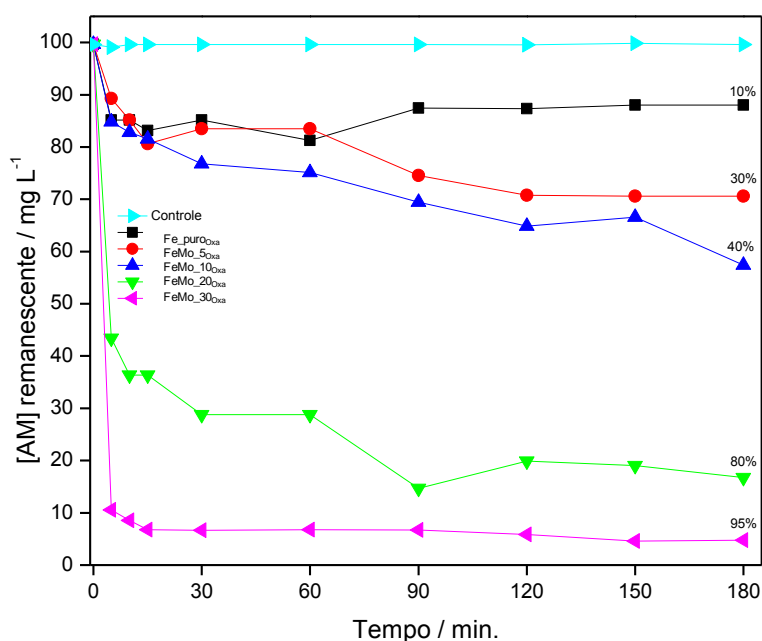
A partir dos resultados de decomposição na presença do azul de metileno, apenas para o $\text{FeMo}_{30\text{Oxa}}$ observa-se que houve uma diminuição significativa do volume de O_2 formado com a adição do composto orgânico ao meio reacional. Isso indica que há competição pelos radicais hidroxila formados, logo o mecanismo de decomposição para o material $\text{FeMo}_{30\text{Oxa}}$ deve ocorrer *via* radicalar. Para os demais materiais, observa-se uma inibição de atividade,

com uma diminuição de cerca 50% do volume de O₂ produzido, dessa forma, apenas parte dos radicais produzidos são sequestrados pelo composto orgânico. Tal fato sugere uma produção acelerada e em grande quantidade de radicais que, possivelmente, não foi possível ser inibida por essa concentração de azul de metileno utilizada, ou que o mecanismo de atuação seja parte radicalar parte vacância. Essas vacâncias são geradas pela inserção do molibdênio, na estrutura dos materiais, o que pode causar uma série de defeitos na superfície dos materiais, o que contribui e pode explicar a atividade *via* mecanismo diferente ao radicalar. Ainda assim, investigações mais detalhadas se fazem necessárias para melhores conclusões a respeito do mecanismo envolvido no processo.

6.2 Cinética de descoloração do composto catiônico azul de metileno

Os testes da cinética de descoloração do azul de metileno são mostrados na Figura 14 e corroboram com os resultados de decomposição de peróxido de hidrogênio, cujo material com maior porcentagem de molibdênio foi mais eficiente para a descoloração do composto.

Figura 14 - Cinética de descoloração do corante azul de metileno na presença de H₂O₂ e dos catalisadores. (Dados: 25°C, 10 mg de material, 9,9 mL de azul de metileno 100 mg.L⁻¹ e 0,1 mL de H₂O₂ 50% (v/v), $\lambda = 665$ nm).

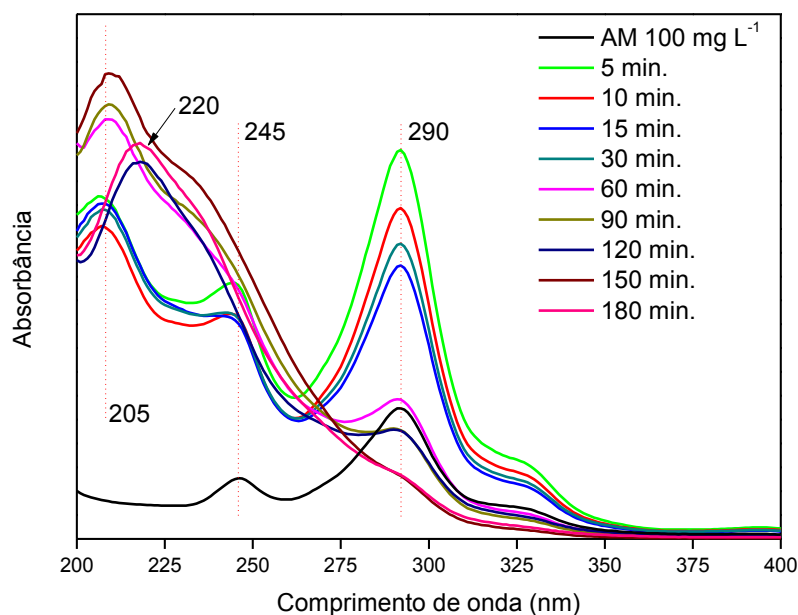


Fonte: Da autora (2018).

Os resultados mostram que o material puro apresenta baixa atividade, para a descoloração do AM com, aproximadamente, 10% de remoção da concentração inicial adicionada, ao final de 180 minutos de reação; já os materiais modificados com molibdênio apresentam-se mais ativos. O efeito da adição já pode ser observado para o material com 5% de molibdênio (FeMo_5_{Oxa}) com uma taxa de remoção de cerca de 30% da concentração inicial do AM. O material com 10% aumentou a atividade, apresentando uma remoção de 40% da concentração inicial adicionada; os máximos de remoção são atingidos com o FeMo_20_{Oxa} e FeMo_30_{Oxa} com 80 e 95% de remoção da concentração do corante adicionado. É interessante salientar que ambos os materiais atingiram essa porcentagem de remoção, em um curto intervalo de tempo, 90 minutos para o FeMo_20_{Oxa} e 15 minutos para o FeMo_30_{Oxa}. Na literatura, são poucos os trabalhos que estudaram a eficiência catalítica de metais-molibdatos para a degradação de corantes catiônicos. O estudo relacionado encontrado foi o de Zhanga, Gao e Wang (2018) que sintetizaram e estudaram a atividade e mecanismo de híbridos de metais-molibdato/trióxido de molibdênio ($M\text{MoO}_4/\alpha\text{-MoO}_3$ ($M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, ou Zn}$), para a oxidação com injeção de ar (wetairoxidation - WAO), para diferentes compostos orgânicos catiônicos incluindo o azul de metileno. O material $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\alpha\text{-MoO}_3$, após 150 minutos de reação, apresentou uma porcentagem de remoção de 43% do corante catiônico adicionado. Apenas os catalisadores de $\text{MnMoO}_4/\alpha\text{-MoO}_3$ e $\text{NiMoO}_4/\alpha\text{-MoO}_3$ foram testados, para a degradação do azul de metileno, conseguindo remover completamente o composto, após 60 minutos de reação. Assim, os materiais sintetizados, mesmo com uma relação Fe/Mo bem menor, foi possível uma taxa de remoção completa do azul de metileno a uma taxa de tempo bem reduzida, no caso do material FeMo_30_{Oxa}, o que caracteriza o catalisador como um material promissor para ser utilizado na degradação de compostos orgânicos catiônicos.

Para verificar a contribuição do fenômeno de adsorção na descoloração da solução de AM, apenas para o FeMo_30_{Oxa}, foram realizados testes nas mesmas condições que os de descoloração, mas na ausência de oxidante (FIGURA 15).

Figura 15 - Espectros de varredura da cinética de adsorção do corante azul de metileno para o FeMo₃₀O_{xa} (Dados: 10 mg de material, 9,9 mL de azul de metileno 100 mg L⁻¹, 25°C, λ= 200-400nm).

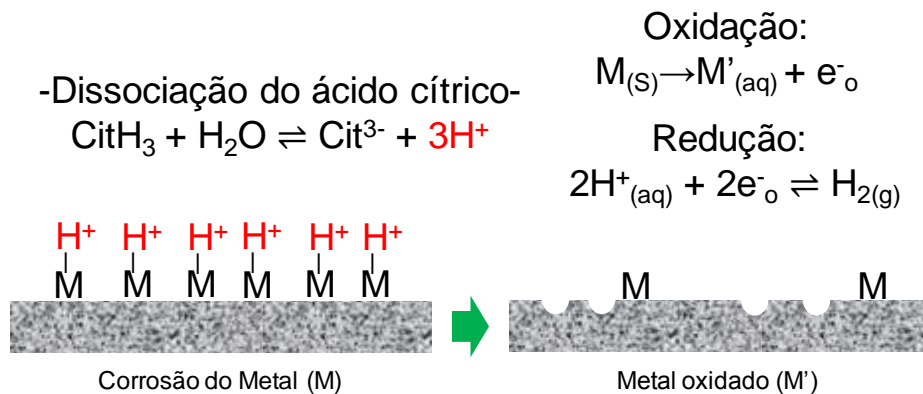


A cor do azul de metileno é dependente de seu sistema cromóforo (N-S conjugado na ligação heteropoliaromática central) e de grupos auxocrômicos (grupos contendo N com pares de elétrons isolados no anel benzênico). Em relação ao espectro da amostra padrão de azul de metileno, observam-se máximos de absorção, centrados em 245 e 290 nm, que são atribuídos aos anéis aromáticos presentes na estrutura do composto. Com 5 minutos de reação, ocorre um aumento de absorvância, para esses dois comprimentos de onda; esse aumento pode estar relacionado ao mecanismo de degradação do composto, em que grupos oxigenados presentes na superfície do material são transferidos para o anel aromático até que ele se rompa, gerando produtos intermediários (GUPTA; SHARMA; VYAS, 2015; NOGUEIRA et al., 2009). Logo após 180 minutos de reação, observa-se o desaparecimento por completo dessas bandas, e o aparecimento de bandas de absorção, em menores valores de comprimento de onda (205-220 nm), corroborando a hipótese da decomposição oxidativa do anel aromático e da formação de produtos intermediários (LIN et al., 2018; SADEGHZADEH-ATTAR, 2018). Embora a descoloração do azul de metileno seja realizada com uma porcentagem de remoção significativa, por meio da adsorção, ocorre com uma possível alteração de estrutura do composto, assim estudos complementares de identificação dos intermediários formados, durante a oxidação do AM, fazem-se necessários, para melhor elucidação do mecanismo de reação envolvido.

6.3 Parte 2: Materiais sintetizados com ácido cítrico

Uma das propostas deste trabalho foi a utilização do ferro e do molibdênio metálicos, assim sendo, a primeira etapa da síntese concentra esforço em promover a oxidação desses elementos. Acredita-se que o processo de conversão foi possível, por meio da dissociação do ácido cítrico, com a liberação de íons H^+ , em seguida, esses prótons interagiram com os metais, de forma que ocorreu a oxidação dos elementos e a redução dos íons H^+ . Essa etapa da reação é caracterizada pela liberação intensa de um gás incolor e inodoro, típico gás hidrogênio (H_2). Uma vez convertidos, os elementos oxidados são complexados pelos íons citratos. Uma proposta de rota é descrita por meio da Figura 16.

Figura 16 - Rota proposta para a oxidação dos metais e produção de gás hidrogênio.



Fonte: Da autora (2018).

O processo de complexação permite que os metais sejam precipitados simultaneamente e, assim, é possível produzir um material de ferro e molibdênio, em que esses elementos se encontram ligados em ponte Fe-O-Mo. Os materiais obtidos foram identificados, de acordo com a proporção molar (mol/mol%) de Ferro/Molibdênio: Fe_puro_{Cit} , $FeMo_5_{Cit}$, $FeMo_10_{Cit}$, $FeMo_20_{Cit}$ e $FeMo_30_{Cit}$ como descrito na Tabela 4.

Tabela 4 - Identificação dos materiais obtidos.

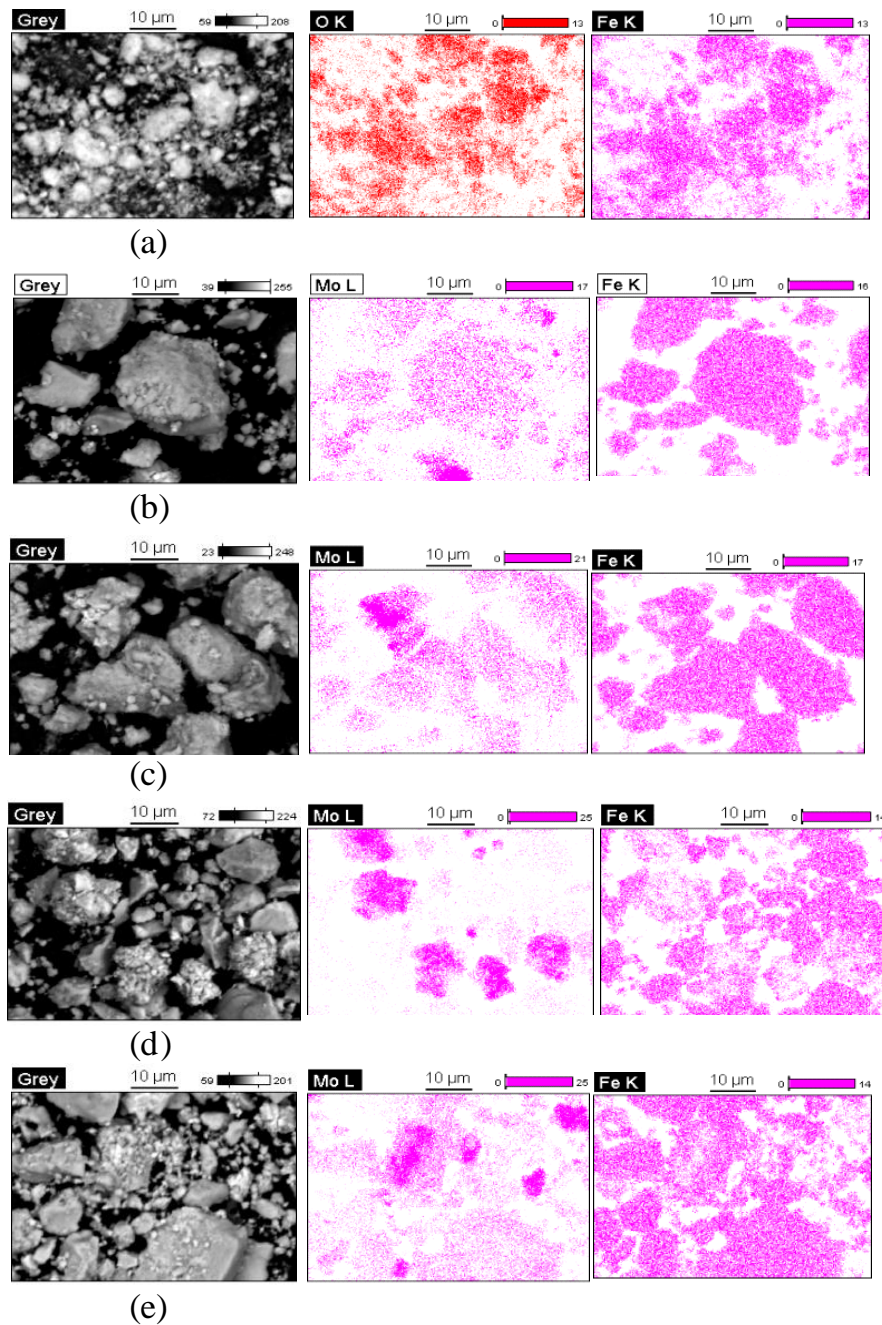
Proporção Fe/Mo (mol/mol%)	Identificação
100:0	Fe_puro _{Cit}
95:5	FeMo_5 _{Cit}
90:10	FeMo_10 _{Cit}
80:20	FeMo_20 _{Cit}
70:30	FeMo_30 _{Cit}

Fonte: Da autora (2018).

6.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e mapeamento dos elementos (EDS)

A caracterização morfológica dos materiais é mostrada pela análise por MEV, na Figura 17.

Figura 17 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para Fe_puro_{Cit} (a) FeMo_5_{Cit} (b) FeMo_10_{Cit} (c) FeMo_20_{Cit} (d) FeMo_30_{Cit} (e) e mapeamento elemental de Mo-L (coluna central) e Fe-K (coluna à direita).



Fonte: Da autora (2018).

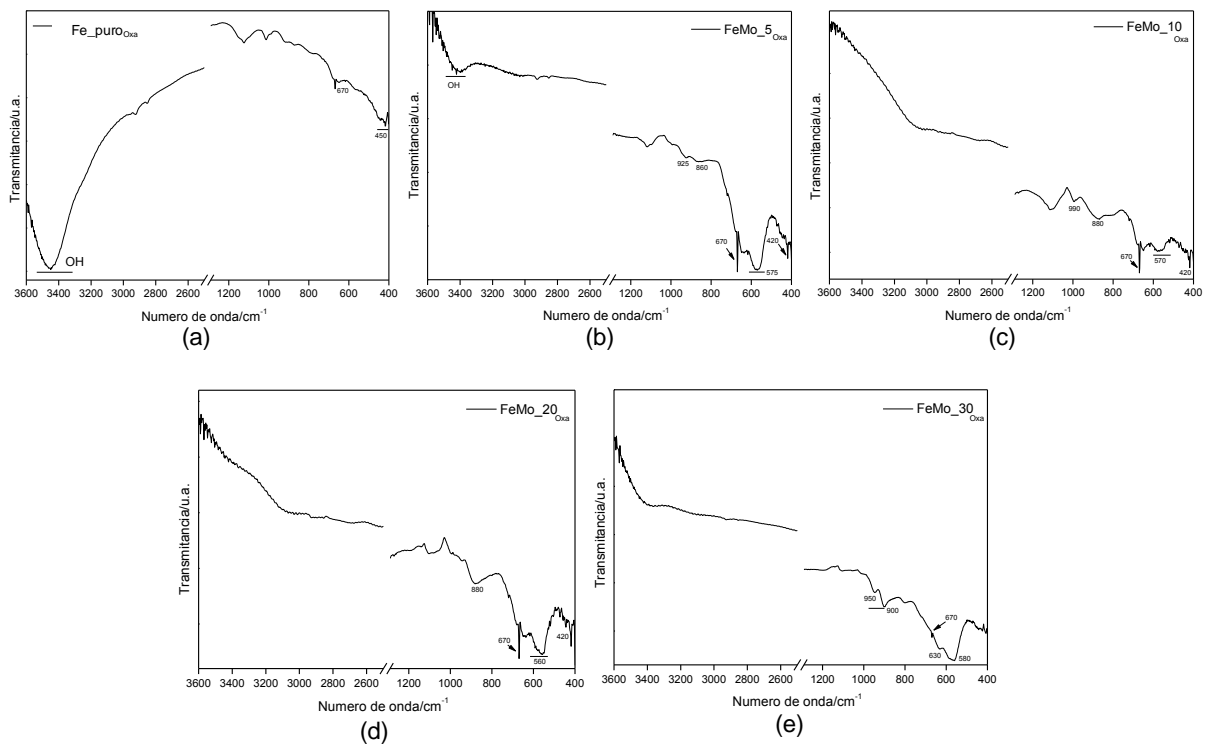
A caracterização morfológica do material puro mostra a presença de aglomerados de tamanhos irregulares e, pelo mapeamento EDS, observa-se uma distribuição homogênea dos átomos de ferro e oxigênio que os constitui. Os materiais modificados com molibdênio, mantêm o mesmo padrão morfológico de aglomerados de tamanhos irregulares, além disso, há uma distribuição uniforme dos átomos de molibdênio e ferro, sem a formação de fase

segregada para ambos os elementos. Assim, a princípio, tem-se um material em que o ferro e o molibdênio encontram-se ligados de maneira homogênea e distribuídos de forma uniforme.

6.5 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os resultados das análises por espectroscopia vibracional, na região do infravermelho, são mostrados na Figura 18. De acordo com os dados desta figura, para o material Fe_zero_{Cit}, nota-se uma banda em torno de 3400 cm^{-1} correspondente ao estiramento da ligação O-H, em razão de moléculas de água presentes na amostra ou de grupos hidroxilas terminais, além de bandas a 670 e 450 cm^{-1} relacionadas à vibração da ligação Fe-O (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; ZHAO et al., 2018).

Figura 18 - Espectroscopia vibracional, na região do infravermelho, para os materiais sintetizados.



Fonte: Da autora (2018).

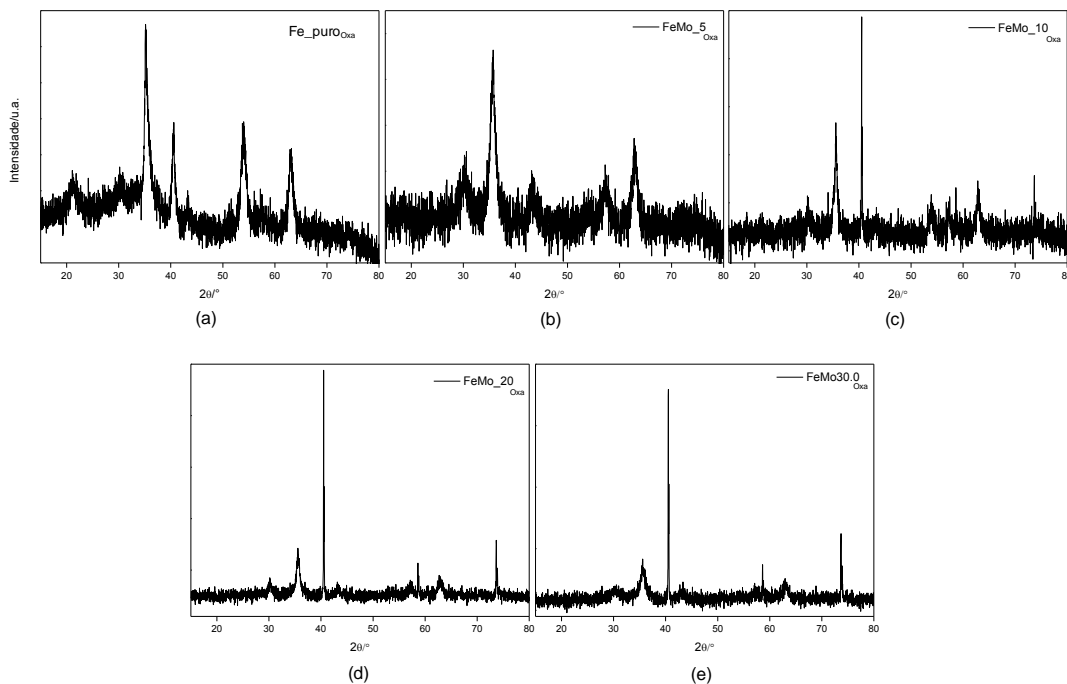
Para os materiais modificados com molibdênio, observam-se bandas de absorção a 670 e 450 cm^{-1} relacionados à vibração da ligação Fe-O. A banda em 850 cm^{-1} , presente em todos os materiais, está associada à presença da ligação Mo=O, quando o Mo está conectado ao Fe, por meio de uma ponte -O-. As bandas que aparecem entre $1000-850\text{ cm}^{-1}$ são correspondes a

ligações Mo-O para Mo^{6+} , Mo^{5+} e Mo^{4+} . Para as bandas situadas entre $960\text{-}920\text{cm}^{-1}$, têm-se vibrações da ligação Mo-O, para molibdênio tetraédrico e Fe-O-Mo; as bandas em $950\text{-}990$ referem-se a vibrações Mo=O. As bandas em $880\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ estão relacionadas à vibração Mo-O-Mo características de polimolibdatos. Já as bandas a 630 cm^{-1} e aquelas próximas e 570cm^{-1} estão associadas à vibração do conjunto O-Mo-O (COLLART et al., 1999; MAHESWARI; MURALIDHARAN, 2017; REDDY et al., 2008; ZHAO et al., 2018).

6.6 Difratometria de raios-x (DRX)

As análises por DRX do material puro e dos materiais modificados com molibdênio são mostradas na Figura 19.

Figura 19 - DRX para o material puro (FeMo_zero) e para os materiais modificados com molibdênio (b) FeMo_5_{Cit} (c) FeMo_10_{Cit} (d) FeMo_20_{Cit} e (e) FeMo_30_{Cit}.



Fonte: Da autora (2018).

Para todos os materiais, foram observados difratogramas característicos de materiais com baixa cristalinidade, visto que as reflexões pouco intensas em $2\theta = 30, 35, 53$ e 63° são típicas para óxido de ferro na fase magnetita. Tais reflexões estão de acordo com as descritas na ficha JCPDS número 000-19-0629 para uma amostra padrão de magnetita. Difrações

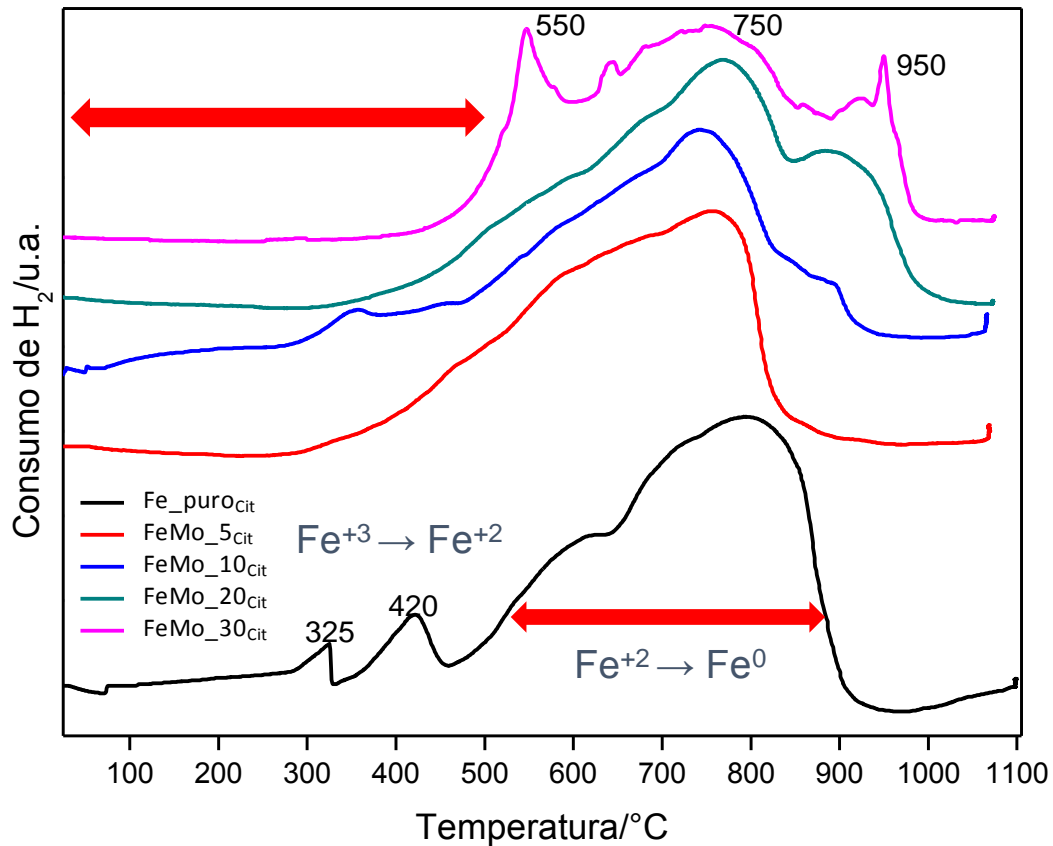
referentes ao molibdênio metálico, centradas em $2\theta = 40, 58, 73^\circ$, assim como aquelas descritas na ficha JCPDS número 04-0809, relativas às faces (110), (200) e (211), respectivamente, são encontradas para os materiais nas formulações com 10, 20 e 30% de molibdênio (SYED et al., 2015).

Para todos os materiais, a ausência de fase bem definida, ou a presença de reflexões pouco intensas, típicas da fase magnetita, sugere que o ferro metálico foi oxidado. Embora existam reflexões, para a forma metálica do molibdênio, os difratogramas apresentam difrações provenientes da interação dos elementos a qual, por sua vez, necessita de estudos mais profundos para uma melhor elucidação.

6.7 Redução à Temperatura Programada (H-RTP)

Na Figura 20, são mostradas as análises por H-RTP dos materiais. Para o material puro ($\text{Fe}_{\text{puroCit}}$), pode-se dividir o processo de redução em duas regiões principais de consumo de hidrogênio. A primeira região de redução, composta por dois picos centrados a 325 e 420°C, está associada à redução de espécies de Fe^{3+} para espécies Fe^{2+} , os demais picos correspondem à segunda região de redução e à conversão das espécies de Fe^{2+} para ferro metálico; essa conversão de maneira característica ocorre a temperaturas mais elevadas (APOSTOLESCU et al., 2006). Além disso, observa-se um consumo de hidrogênio mais expressivo para essa região, o que sugere maior proporção de átomos de ferro divalente no material, ou uma maior complexidade na organização dos átomos constituintes, que é capaz de elevar a temperatura de redução, de modo que todas as conversões são somadas em uma única região de consumo de hidrogênio. Esses dados de redução, por sua vez, corroboram com os dados de DRX, em que o material apresentou um difratograma com características amorfas, de cristalinidade não definida, mas que a princípio é formado por um óxido constituído de átomos divalente de ferro.

Figura 20 - Estudo de redução à temperatura programada para os materiais.



Fonte: Da autora (2018).

Para todos os materiais modificados com molibdênio, a primeira região de redução, associada à conversão dos átomos de Fe^{+3} para Fe^{+2} , geralmente com picos centrados em temperaturas inferiores a 500°C, observa-se um baixo consumo de hidrogênio sem máximos de temperatura definidos. A segunda região é formada por um ombro largo com início a 500°C e máximos em torno de 750°C, essa região está associada à conversão dos átomos de Fe^{+2} para ferro metálico.

Segundo Wang et al. (2013), a redução de MoO_3 puro para Mo consiste em três estágios de redução, sendo $Mo^{6+} \rightarrow Mo^{5+}$, $Mo^{5+} \rightarrow Mo^{4+}$ e $Mo^{4+} \rightarrow Mo^0$. Porém, para os materiais modificados com molibdênio, a atribuição não é direta, uma vez que deve ser levada em consideração a complexidade do material formado, quanto à possível presença de diferentes espécies de molibdênio e, também, à interação dessas diferentes espécies com os átomos de ferro, que, por sua vez, refletem tanto sobre os picos de baixa temperatura quanto sobre os de alta temperatura, seja produzindo picos mesclados com conversões múltiplas e, assim, com um alto consumo de hidrogênio, seja aumentando demasiadamente a temperatura

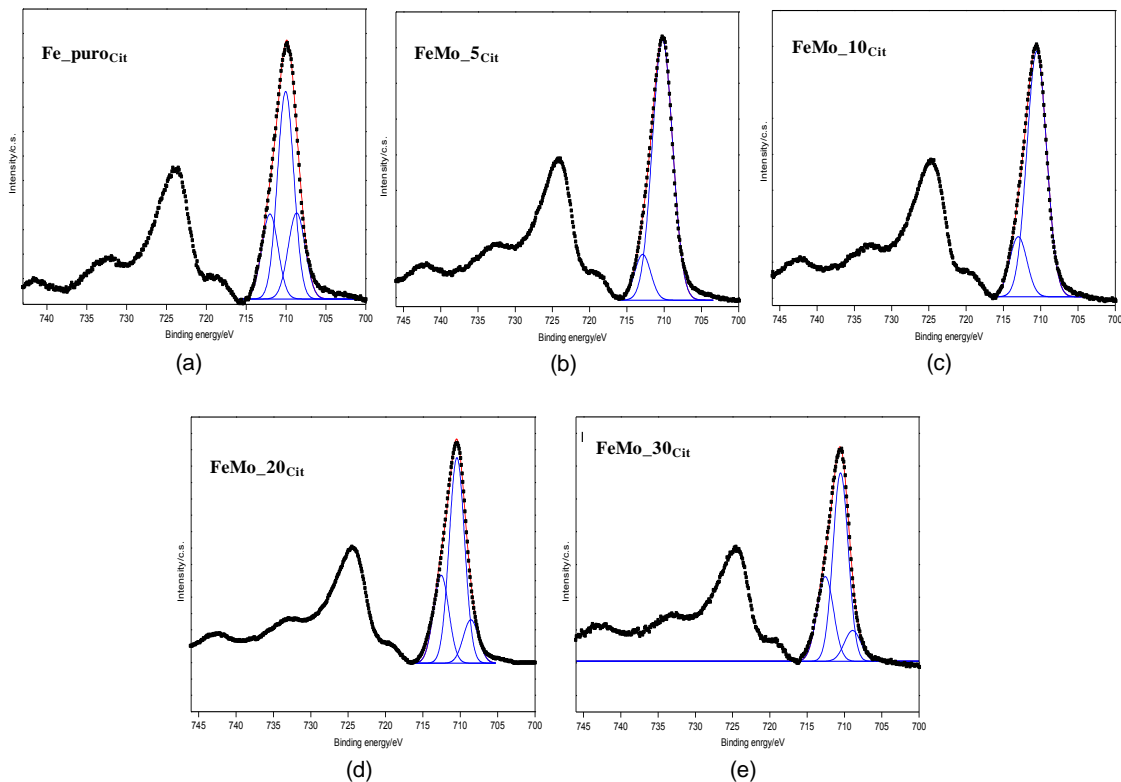
de redução para ambos os elementos. Assim, para os materiais com 5, 10 e 20% de molibdênio, o ombro largo com início a 500°C, além da conversão das espécies de Fe^{+3} para Fe^{+2} , nessa mesma região, também, pode ser associado à conversão de átomos de Mo^{+6} para Mo^{+4} (LATIF et al., 2017).

Os materiais $\text{FeMo}_{10\text{Cit}}$ e $\text{FeMo}_{20\text{Cit}}$ apresentam um segundo pico, que pode ser atribuído à redução de espécies de Mo^{+4} para molibdênio metálico. O material com 30% de molibdênio apresentou três regiões de consumo de hidrogênio com picos de máximos de temperatura centrados a 550, 750 e 950°C, relativos aos três estágios de redução das espécies de molibdênio presentes, sendo a primeira etapa a conversão do $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{5+}$, a segunda do $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$ e a terceira do $\text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^0$.

6.8 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Medidas XPS para os materiais foram analisados na região do ferro 2p (Fe2p) e molibdênio 3d (Mo3d). Os espectros na região do Fe2p são apresentados na Figura 21.

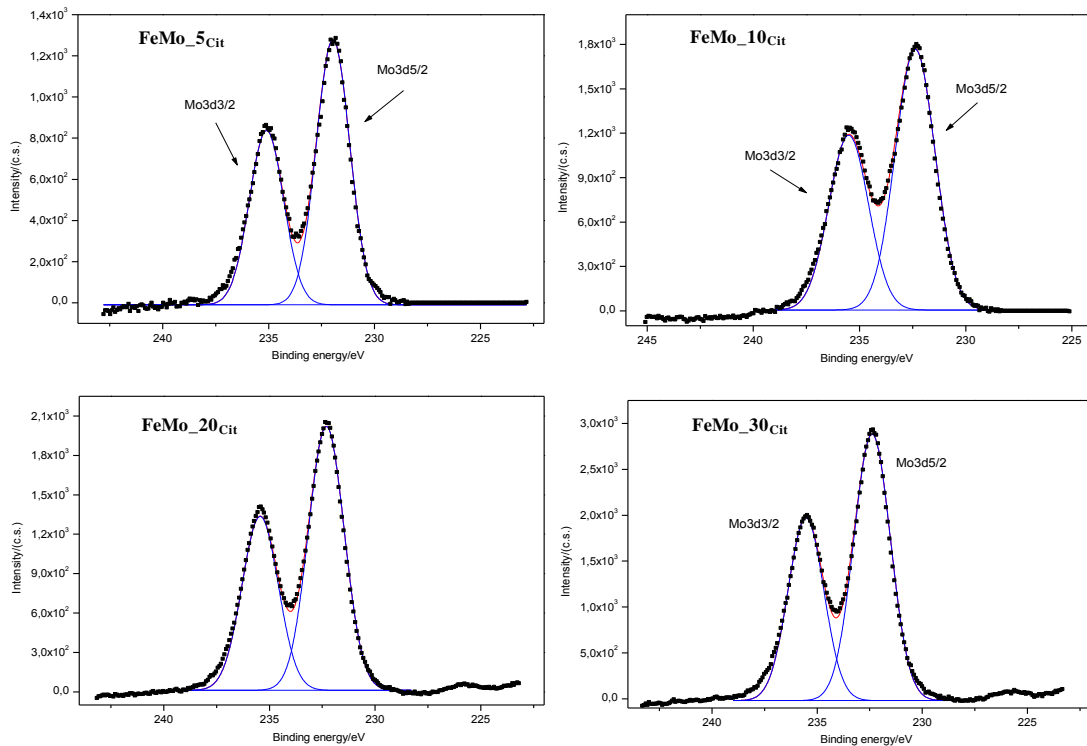
Figura 21 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x na região do Ferro 2p.



Fonte: Da autora (2018).

Para todos os materiais, os valores de energia encontrados, a partir do espectro XPS (FIGURA 21), na região do Ferro 2p_{3/2}, são valores superiores a 706,7 eV. Esse valor é reportado como típico, para ferro metálico, portanto, para todos os materiais, o ferro encontra-se em um estado de oxidação diferente ao zero valente. Os valores de energia encontrados para Fe_{2p_{3/2}} e Fe_{2p_{1/2}} são da ordem de 711 e 724 eV, respectivamente; esses valores de energia são valores típicos para ferro trivalente. Para todos os materiais modificados com molibdênio, observa-se um deslocamento de sinais, para maiores valores de energia, o que indica alguma alteração no ambiente químico do ferro, muito provavelmente pela interação com os átomos de molibdênio adicionados. Estudos de deconvolução dos picos, para a região do Fe_{2p_{3/2}}, mostraram valores de energia correspondentes ao ferro divalente (708 eV), para o Fe_puro_{Cit}, FeMo_20_{Cit} e FeMo_30_{Cit}. O mesmo não é observado para os materiais com 5 e 10% de molibdênio, a deconvolução dos sinais não resultou em sinais com valores de menor energia, portanto o ferro divalente, presente em suas superfícies, pode ter oxidado a ferro trivalente, ou encontra-se em camadas mais internas dos materiais, o que corrobora com os dados de DRX, para as difrações de um óxido de ferro com átomos de ferro divalente e com o H-RTP com temperaturas de redução mais elevadas. Os valores para as energias de ligação encontradas, a partir dos espectros XPS na região do molibdênio 3d (FIGURA 22), para todos materiais, são apresentadas na Tabela 5.

Figura 22 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X na região do Molibdênio 3d.



Fonte: Da autora (2018).

Os valores dos sinais correspondentes ao $\text{Mo}3d_{3/2}$ e ao $\text{Mo}3d_{5/2}$, para todos os materiais, são típicos para átomos de molibdênio na forma oxidada ($-\text{MoO}-$), sendo esses iguais a 235 e 232eV correspondentes ao Mo^{+4} e Mo^{+6} (HAFTBARADARAN; PARVINI-AHMADI; YAZDANI, 2017; ZHANG et al., 2016).

Tabela 5 - Valores das energias de ligação, em eletrovoltz, para os materiais na região do $\text{Mo}3d$.

Material	Energias de ligação	
	$\text{Mo } 3d_{5/2}$	$\text{Mo } 3d_{3/2}$
FeMo_5Cit	232	235
FeMo_10Cit	232	235
FeMo_20Cit	232	235
FeMo_30Cit	232	235

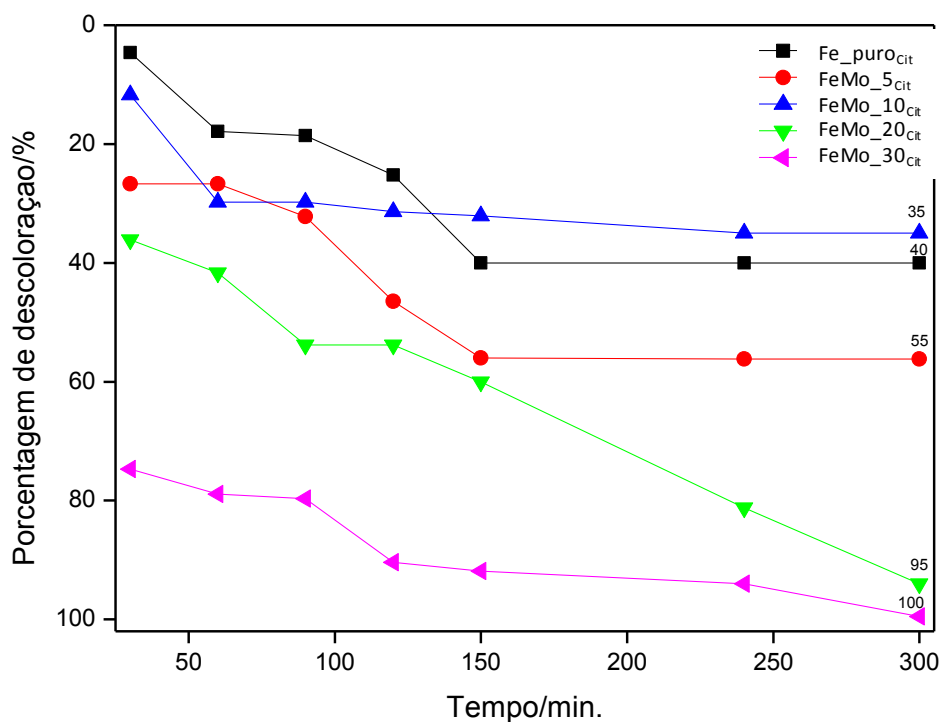
Fonte: Da autora (2018).

Para todos os materiais, não foram encontrados indícios para a presença de molibdênio metálico. O molibdênio metálico apresenta valores de energia menores, com um sinal para o $\text{Mo}3d_{3/2}$ centrado a 228eV e um sinal a 230eV para o $\text{Mo}3d_{5/2}$ (MORLEY et al., 2012; NORDMEIER et al., 2018; SYED et al., 2015).

7 CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO DO COMPOSTO CATIÔNICO AZUL DE METILENO

Os testes da cinética de descoloração do azul de metileno são mostrados na Figura 23.

Figura 23 - Cinética de descoloração do corante azul de metileno na presença de H_2O_2 e dos catalisadores. (Dados: $25^\circ C$, 10 mg de material, 9,9 mL de azul de metileno 100 mg.L^{-1} e 0,1 mL de H_2O_2 50% (v/v), $\lambda = 665 \text{ nm}$).



Fonte: Da autora (2018).

Os resultados de descoloração mostram uma porcentagem de remoção de cor do corante de 40% para o material puro ($Fe_{puro_{Cit}}$) e 35% para o $FeMo_{10_{Cit}}$. Esses dados refletem a composição dos materiais. Embora o material puro não tenha molibdênio, esse catalisador apresenta átomos divalentes de ferro ($E_a = 39,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $k = 76 \text{ mol}^{-1}.\text{L.s}^{-1}$), em sua composição e, como essas espécies são cineticamente mais vantajosas que as espécies trivalente ($E_a = 126 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $k = 0,001-0,01 \text{ mol}^{-1}.\text{L.s}^{-1}$), para reações baseadas na química Fenton, isso explica a semelhança de atividade em relação ao material modificado com molibdênio que não possui átomos divalentes de ferro superficiais, mas cuja atividade é

compensada pela atuação dos átomos de molibdênio. O material com 5% de molibdênio apresentou uma melhora de atividade, se comparado ao Fe_puro e FeMo_10Cit, o que pode estar relacionado à sua composição amorfa, apresentada nos dados de difração, embora ausente de átomos divalentes de ferro. A entrada do molibdênio em sua estrutura pode ter contribuído para a formação de defeitos superficiais que contribuem para sua atividade catalítica. Máximos de porcentagem de descoloração são atingidos com os materiais com 20 e 30% de molibdênio, com 95 e 100% de descoloração da solução de azul de metileno. Ambos os materiais apresentam a vantagem cinética para a química Fenton pela presença de átomos de Fe⁺², além disso, tem-se também a atuação dos átomos de molibdênio com a produção de uma maior quantidade em número de radicais hidroxila, e o microambiente formado pelo catalisador que potencializa a capacidade de oxidação dos radicais formados, como já discutido anteriormente para os materiais com oxalato. Os materiais com 20 e 30% de molibdênio são promissores para serem aplicados, para a descoloração de compostos orgânicos catiônicos, com total porcentagem de remoção de cor da solução. Estudos complementares se fazem necessários para melhor elucidar o mecanismo de atuação desses catalisadores.

8 CONCLUSÕES

A partir da metodologia de síntese proposta, foi possível verificar a produção de materiais de ferro modificados com molibdênio. Para as duas séries de materiais, o ferro metálico foi oxidado, apresentando-se como Fe^{+2} e/ou Fe^{+3} . Para os materiais modificados com molibdênio, parte do elemento também foi convertido a Mo^{+6} e Mo^{+4} e, embora alguns materiais apresentem difrações referentes ao molibdênio metálico, investigações mais aprofundadas se fazem necessárias, para quantificar essa porcentagem não convertida e como esse elemento está distribuído nos materiais. Para as duas rotas de síntese utilizadas, os materiais com 20 e 30% de molibdênio foram promissores, para a descoloração do azul de metileno com 100% de remoção de cor do composto. Diante da análise dos resultados obtidos, a proposta de utilização do ácido cítrico é a mais promissora, para a produção de materiais, uma vez que é realizada à temperatura ambiente e, além disso, tem-se a evidência de que todos os elementos precursores foram incorporados aos materiais produzidos. Para a síntese utilizando o oxalato amoniacal de nióbio, ainda não foi possível verificar a presença do nióbio na estrutura do material e, embora mais rápida, essa via precisa de aquecimento, durante todo o processo, para garantir a sua solubilização.

REFERÊNCIAS

- ADKINS, H.; PETERSON, W. R. The oxidation of methanol with air over iron, molybdenum and iron-molybdenum oxides. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 53, p. 1512, 1931.
- AKCIL, A. et al. A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash. **Waste Management**, Oxford, v. 45, p. 420-433, 2015.
- APOSTOLESCU, N. et al. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia on iron oxide catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, Novosibirsk, v. 62, n. 1/2, p. 104-114, 2006.
- BROOKES, C. et al. Molybdenum oxide on Fe₂O₃ core-shell catalysts: probing the nature of the structural motifs responsible for methanol oxidation catalysis. **ACS Catalysis**, Washington, v. 4, p. 243-250, 2013.
- CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 77, n. 4, p. 299-314, Jan. 2003.
- CASTILLO-VILLALÓN, P. et al. Analysis of the role of citric acid in the preparation of highly active HDS catalysts. **Journal of Catalysis**, New York, v. 320, p. 127-136, Dec. 2014.
- CAUDO, S. et al. Homogeneous versus heterogeneous catalytic reactions to eliminate organics from waste water using H₂O₂. **Topics in Catalysis**, Messina, v. 40, n. 1/4, p. 207-219, Nov. 2006.
- COLLART, O. et al. Spectroscopic characterization of an MoO_x layer on the surface of silica: an evaluation of the molecular designed dispersion method. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 1, n. 17, p. 4099-4104, 1999.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. 2nd ed. Berlin: Willey-VCH Verlag GmbH, 2003.
- CUI, J.; ZHANG, L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 158, p. 228-256, 2008.
- FERREIRA-LEITÃO, V. S.; CARVALHO, M. E. A. de; BON, E. P. S. Lignin peroxidase efficiency for methylene blue decolouration: comparison to reported methods. **Dyes and Pigments**, London, v. 74, n. 1, p. 230-236, 2007.
- FU, F. et al. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 267, p. 194-205, Feb. 2014.
- GIMENEZ, J. et al. Hepta-coordinate halocarbonylmolybdenum(II) and tungsten(II) complexes as heterogeneous polymerization catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 256, p. 90-98, 2006.

GU, Y. et al. Electrodeposition of alloys and compounds from high-temperature molten salts. **Journal of Alloys and Compounds**, Beijing, v. 690, p. 228-238, 2017.

GUAN, X. et al. The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: the development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994-2014). **Water Research**, New York, v. 75, p. 224-248, May 2015.

GUIMARÃES, I. doR. **Utilização de óxidos de ferro naturais e sintéticos para a oxidação de compostos orgânicos**. 2007. 87 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

GUIMARÃES, I. doR. 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**, Amsterdam, v. 450, p. 106-113, 2013.

GUPTA, V. K.; SHARMA, M.; VYAS, R. K. Hydrothermal modification and characterization of bentonite for reactive adsorption of methylene blue: an ESI-MS study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, New York, v. 3, p. 2172-2179, 2015.

HABBACHE, N. et al. Leaching of copper oxide with different acid solutions. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 152, n. 2/3, p. 503-508, 2009.

HAFTBARADARAN, A.; PARVINI-AHMADI, N.; YAZDANI, S. Electrodeposition and characterization of metallic molybdenum from aqueous electrolytes containing high acetate concentrations. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 324, p. 1-6, 2017.

HUBAUT, R. et al. Characterization and HDS activities of mixed Fe-Mo sulphides supported on alumina and carbon. **Fuel**, London, v. 86, n. 5/6, p. 743-749, 2007.

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

JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. Niobium oxalate new precursor for preparation of supported niobium oxide catalysts. In: BAKER, R. et al. (Ed.). **Novel materials in heterogeneous catalysis**. Washington: American Chemical Society, 1990. p. 232-242. (ACS Symposium Series).

JEONG, M. H.; LEE, D. H.; BAE, J. W. Reduction and oxidation kinetics of different phases of iron oxides. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 40, n. 6, p. 2613-2620, 2015.

KAR, B. B.; DATTA, P.; MISRA, V. M. Spent catalyst: secondary source for molybdenum recovery. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 72, p. 87-92, 2004.

KREHULA, S.; MUSIĆ, S. Formation of iron oxides in a highly alkaline medium in the presence of palladium ions. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdam, v. 924/926, p. 201-207, Apr. 2009.

- KWON, J.; MAO, X.; LEE, J. Fe-based multifunctional nanoparticles with various physicochemical properties. **Current Applied Physics**, New York, v. 17, n. 8, p. 1066-1078, 2017.
- LATIF, M. N. et al. Reduction of Molybdenum trioxide by using hydrogen. **Materials Science Forum**, Zurich, v. 888, p. 404-408, 2017.
- LEE, D. W.; YOO, B. R. Advanced metal oxide (supported) catalysts: synthesis and applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v. 20, n. 6, p. 3947-3959, Nov. 2014.
- LI, J. L. et al. Improvement in reactivity, reproducibility and stability of Fe-Mo catalysts by wet mixing. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 51, p. 195-199, 1999.
- LI, L. et al. Effect of synthesis conditions on the properties of citric-acid coated iron oxide nanoparticles. **Microelectronic Engineering**, Amsterdam, v. 110, p. 329-334, Oct. 2013.
- LIN, J. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous solution by using ZnO-SnO₂ nanocomposites. **Materials Science in Semiconductor Processing**, Liege, v. 87, p. 24-31, 2018.
- LOPES, F. O. et al. Óxidos de Nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, São Paulo, v. 38, n. 1, p. 106-117, 2015.
- MAHESWARI, N.; MURALIDHARAN, G. Controlled synthesis of nanostructured molybdenum oxide electrodes for high performance supercapacitor devices. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 416, p. 461-469, 2017.
- MCFARLAND, E. W.; METIU, H. Catalysis by doped oxides. **Chemical Reviews**, Washington, v. 113, n. 6, p. 4391-4427, 2013.
- MOHAMED, M. M.; ABU-ZIED, B. M. Acidic properties of sulfated iron oxide supported molybdenum catalysts: a differential scanning calorimetry, thermogravimetry and Fourier transform-infrared study. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 359, p. 109-117, 2000.
- MOHAPATRA, M.; ANAND, S. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides / hydroxides: a review. **International Journal of Engineering, Science and Technology**, Makhanda, v. 2, n. 8, p. 127-146, 2010.
- MONTEIRO, R. S.; PEREIRA, A. T.; OLIVEIRA, K. A. **Processo de produção de oxalato amoniacal de nióbio, oxalato amoniacal de nióbio e uso do mesmo**. Araxá: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, 2006. PI 0403891-6 A2, 15 set. 2004, 16 maio 2006.
- MORLEY, T. J. et al. The deposition of smooth metallic molybdenum from aqueous electrolytes containing molybdate ions. **Electrochemistry Communications**, New York, v. 15, n. 1, p. 78-80, 2012.

- MOTA, C. J. A. et al. Green propene through the selective hydrogenolysis of glycerol over supported iron-molybdenum catalyst: the original history. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 422, p. 158-164, 2016.
- NAGATA, F. et al. Characterization of oxidation of green rust (Cl⁻) containing copper in aqueous solution. **Materials Transactions**, Sendai, v. 50, n. 11, p. 2557-2562, 2009.
- NAGATA, F. et al. Transformation of green rust (Cl⁻) into different oxyhydroxides in aqueous solution containing molybdenum ions. **Materials and Corrosion**, Weinheim, v. 62, n. 12, p. 1100-1105, 2011.
- NAZIR, R. et al. A chemical approach toward low temperature alloying of immiscible iron and molybdenum metals. **Materials Research Bulletin**, New York, v. 48, n. 11, p. 4661-4666, Nov. 2013.
- NITTA, H. et al. Diffusion of molybdenum in α -iron. **Acta Materialia**, Oxford, v. 50, n. 16, p. 4117-4125, 2002.
- NITTA, H.; MIURA, K.; IJIMA, Y. Self-diffusion in iron-based Fe-Mo alloys. **Acta Materialia**, Oxford, v. 54, n. 10, p. 2833-2847, 2006.
- NOGUEIRA, F. G. E. et al. Reactive adsorption of methylene blue on montmorillonite via an ESI-MS study. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 43, p. 190-195, 2009.
- NORDMEIER, A. et al. Microbial synthesis of metallic molybdenum nanoparticles. **Chemosphere**, Oxford, v. 203, p. 521-525, 2018.
- NOUBACTEP, C. Characterizing the discoloration of methylene blue in Fe⁰/H₂O systems. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 166, p. 79-87, 2009.
- OLIVEIRA, L. C. A. et al. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, 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**, Lausanne, v. 137, n. 2, p. 396-410, 2008.
- OSGOOD, H. et al. Transition metal (Fe, Co, Ni, and Mn) oxides for oxygen reduction and evolution bifunctional catalysts in alkaline media. **Nano Today**, New York, v. 11 n. 5, p. 1-25, Oct. 2016.
- OUZGHIRI-HASSANI, H. Synthesis, characterization and catalytic performance of iron molybdate Fe₂(MoO₄)₃ nanoparticles. **Catalysis Communications**, New York, v. 60, p. 19-22, 2015.
- PANG, Y. L. et al. Research progress on iron oxide-based magnetic materials: synthesis techniques and photocatalytic applications. **Ceramics International**, Faenza, v. 42, p. 9-34, 2016.

PAPYNOV, E. K. et al. Sol-gel (template) synthesis of macroporous Mo-based catalysts for hydrothermal oxidation of radionuclide-organic complexes. **Solid State Sciences**, Guangzhou, v. 69, p. 31-37, 2017.

PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. Patent U.S. n. 3.330.697, 1967.

PEREYMA, V. Y. et al. Effect of thermal treatment on morphology and catalytic performance of NiW/Al₂O₃ catalysts prepared using citric acid as chelating agent. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 305, p. 162-170, July 2017.

RANGEL, J. H. G. et al. Nanometric 'Pb_{1-x}La_xTi₃'(x=0, 0.13 and 0.27) powders obtained by the polymeric precursor method. **Materials Research Bulletin**, Amsterdam, v. 43, n. 4, p. 825-835, Apr. 2008.

REDDY, C. V. S. et al. Hydrothermal synthesis of MoO₃ nanobelts utilizing poly (ethylene glycol). **Journal of Power Sources**, New York, v. 183, p. 330-333, 2008.

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

SADEGHZADEH-ATTAR, A. Efficient photocatalytic degradation of methylene blue dye by SnO₂ nanotubes synthesized at different calcination temperatures. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Amsterdam, v. 183, p. 16-24, 2018.

SOARES, A. P. V.; PORTELA, M. F.; KIENNEMANN, A. Methanol selective oxidation to formaldehyde over iron-molybdate catalysts. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, New York, v. 47, n. 1, p. 125-174, 2007.

SOUZA, J. P. et al. V- or Mo-modified niobium catalysts for glycerin conversion reactions in the presence of H₂O₂. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 443/444, p. 153- 160, 2012.

SPOJAKINA, A. et al. TiO₂-supported iron-molybdenum hydrodesulfurization catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 288, n. 1/2, p. 10-17, 2005.

STOJANOVIC, B. D.; DZUNUZOVIC, A. S.; ILIC, N. I. Review of methods for the preparation of magnetic metal oxides. In: _____. **Magnetic, ferroelectric, and multiferroic metal oxides**. New York: Elsevier, 2018. p. 333-359.

SUN, Y. et al. The influences of iron characteristics, operating conditions and solution chemistry on contaminants removal by zero-valent iron: a review. **Water Research**, New York, v. 100, p. 277-295, 2016.

SYED, R. et al. Electrodeposition of thick metallic amorphous molybdenum coating from aqueous electrolyte. **Surface & Coatings Technology**, Lausanne, v. 261, p. 15-20, 2015.

TORRES, R.; SEGURA-BAILÓN, B.; LAPIDUS, G. T. Effect of temperature on copper, iron and lead leaching from e-waste using citrate solutions. **WasteManagement**, Oxford, v. 71, p. 420-425, 2018.

TRIFIRO, F. The chemistry of oxidation catalysts based on mixed oxides. **CatalysisToday**, Amsterdam, v. 41, p. 21, 1998.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO. Disponível em:
<https://www.google.com/search?q=oxalato+amoniaco+de+niobio+estrutura&client=firefox-bab&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwj7ku2A373eAhWCH5AKHV5WamQ_AUIDygC&biw=1920&bih=966>. Acesso em: 10 jun. 2018.

UNNIKRISHNAN, P.; SRINIVAS, D. **Industrial catalytic processes for fine and specialty chemicals**. New York: Elsevier, 2016.

VENNY, S. G.; NG, H. K. Current status and prospects of Fenton oxidation for the decontamination of persistent organic pollutants (POPs) in soils. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, 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**, Cairo, v. 2012, p. 1-10, 2012.

WANG, H. et al. Effect of Mo dopants on improving hydrogen production by redox of iron oxide: catalytic role of Mo cation and kinetic study. **RSC Advances**, Kalpakam, v. 3, n. 26, p. 10341-10348, 2013.

WINCK, L. B. et al. Synthesis, sintering and characterization of ceria-based solid electrolytes codoped with samaria and gadolinium using the Pechini method. **CeramicsInternational**, Faenza, v. 43, n. 18, p. 16408-16415, 2017.

WINIARSKI, J. et al. The influence of molybdenum on the electrodeposition and properties of ternary Zn - Fe - Mo alloy coatings. **Electrochimica Acta**, New York, v. 196, p. 708-726, 2016.

ZENG, L.; YONG CHENG, C. A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts: part II, separation and purification. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 98, n. 1/2, p. 10-20, 2009.

ZHANG, R. H. et al. Crystalline and solution chemistry of tetrameric and dimeric molybdenum(VI) citrate complexes. **Inorganica Chimica Acta**, Lausanne, v. 406, p. 27-36, 2013.

ZHANG, S. et al. In₂O₃-functionalized MoO₃ heterostructure nanobelts with improved gas-sensing performance. **RSC Advances**, Kalpakam, v. 6, n. 56, p. 50423-50430, 2016.

ZHANG, Z.; GAO, Y.; WANG, Q. Fabrication, activity and mechanism studies of transition metal molybdate/molybdenum trioxide hybrids as novel CWAO catalysts. **Separation and Purification Technology**, London, v. 191, p. 354-363, 2018.

ZHAO, K. et al. Preparation of molybdenum-doped akaganeitenano-rods and their catalytic effect on the viscosity reduction of extra heavy crude oil. **AppliedSurfaceScience**, Amsterdam, v. 427, p. 1080-1089, 2018.