

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES
BASEADOS EM HEMATITAS DOPADAS
COM NIÓBIO PARA APLICAÇÕES
AMBIENTAIS**

ADILSON CANDIDO DA SILVA

2010

ADILSON CANDIDO DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES BASEADOS EM
HEMATITAS DOPADAS COM NIÓBIO PARA APLICAÇÕES
AMBIENTAIS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, para obtenção do título de “Mestre”.

Orientador

Prof. Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira

LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL
2010

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Silva, Adilson Cândido da.

Desenvolvimento de catalisadores baseados em hematitas dopadas com níbio para aplicações ambientais / Adilson Cândido da Silva. – Lavras : UFLA, 2010.

62 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2010.

Orientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira.

Bibliografia.

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

CDD – 541.395

ADILSON CANDIDO DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES BASEADOS EM
HEMATITAS DOPADAS COM NIÓBIO PARA APLICAÇÕES
AMBIENTAIS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, para obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 23 de fevereiro de 2010

Prof. Mário César Guerreiro

UFLA

Josemar Fernandes de Moraes

UMICORE

Prof. Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira
(UFLA)
Orientador

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL

A minha família: pai, mãe, Ariovaldo e Edenilson, que tanto amo.
DEDICO

Das coisas findas,
Muito mais do que lindas
Estas ficarão

Carlos Drummond de Andrade

Se eu pudesse viver minha vida novamente,
eu a viveria exatamente como a vivi porque
estou muito feliz onde estou

Rubem Alves

AGRADECIMENTOS

“Todo conhecimento começa num sonho. O conhecimento nada mais é que a aventura pelo mar desconhecido, em busca da terra sonhada. Mas sonhar é coisa que não se ensina. Brota das profundezas da terra. Como mestre só posso então lhe dizer uma coisa: Conte-me seus sonhos para que sonhemos juntos". Estas são as lindas palavras de Rubem Alves, me lembro dessas palavras aqui, porque no início tudo era um sonho, uma busca pela terra sonhada.... E na busca por estes sonhos, contei com a ajuda de pessoas maravilhosas, a estas pessoas.

Meus sinceros agradecimentos:

A Deus, pela vida, por colocar no meu caminho tantas pessoas maravilhosas e sempre ótimas oportunidades.

Ao meu orientador e grande amigo, Luiz Carlos Alves de Oliveira, pela confiança, ensinamentos, paciência e pela grande amizade.

Ao meu co-orientador, Teodorico de Castro Ramalho, pela ajuda constante, ensinamentos e amizade.

Ao meu pai, Antônio e minha mãe, Benedita, pelo amor e carinho, pelos exemplos e pela contribuição indispensável.

Aos meus irmãos, Ariovaldo e Ednilson, pelo amor, amizade e pela torcida sempre.

A todos meus tios e tias, pelo apoio, compreensão, conselhos e principalmente pela grande amizade.

A todos meus primos que sempre estiveram tão presentes em minha vida, principalmente Anderson, Valdair, Odair e Ademir, obrigado pela amizade constante e tão forte.

A duas paixões que não estão mais presentes, mas que sempre contribuíram muito na minha vida, Vó Zara e Vô Joaquim. Sinto muito falta de vocês.

Aos meus avós, Benetida e Miguel, por estarem sempre presentes em todas as etapas da minha vida e à minha vó pelos valiosos conselhos.

Aos meus primeiros irmãos de Lavras, Fernando, Saulo, Cuiabano, Breguete, Edinho, Pezudo, Adriano, Anselmo, João Gir, Milinho, Galo, Ney, Carlão, Gilson, Seu Hamilton, Zazá, Danilão, Matheus, Espeto, Maizena, Helon, muito obrigado por todos os dias de amizade que passamos juntos. Espero ter a oportunidade de sempre nos vermos.

Aos outros grandes amigos, Eder Bruno, Jerônimo, Caconde, Cristina, Nanuque, Esmigol, Pitanguí, Dieguito, Adriano (Ronaldo), Cacildo, pelas festinhas e vale lembrar pelo famoso vídeo do Cacildo no youtube (acesso: travessuras do Alisson nos 100 dias).

Aos amigos do laboratório, Maraisa, Sara, Iara, kele, Gui, João, Aline Lefol, Franciane, Dedé, Elaine, Roberta, Paulize, Eliane, Diana, Cleiton, Vássia, Lilian, Renata, Amanda, Aline (Mikina), Nayarinha, Mayara, Anelise, Isabela.

Aos professores e amigos, Jonas, Mário Guerreiro, Malu, Matheus, Walclee, Adelir, Zuy, Angelita, e todos outros professores do departamento de química que contribuíram de alguma forma com meu aprendizado e também pela compreensão.

Aos meus grandes amigos de Estiva, João batata, Sidney, Wando, Zecão, Michel, Valceli, João, Jair, Fabinho, Vando.

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

SUMÁRIO

	Pagina
RESUMO GERAL	i
GENERAL ABSTRACT.....	ii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO	3
2.1 Óxidos de ferro	3
2.1.1 Hematita.....	5
2.2 Nióbio	6
2.3 Contaminação ambiental – compostos orgânicos	7
2.4 Processos oxidativos avançados (poa).....	9
2.4.1 Fotocatálise heterogênea	11
2.4.1.1 Via de reação fotocatalítica indireta	12
2.4.2 Sistema fenton.....	13
3 MATERIAIS E MÉTODOS	16
3.1 Preparação dos materiais	16
3.1.1 Síntese.....	16
3.1.2 Preparo do precipitado haf.....	16
3.1.3 Preparo do haf dopado com nióbio	16
3.2 Caracterização dos materiais	17
3.2.1 Acidez	17
3.2.2 Análise elementar (EDS)	17
3.2.3 Difratometria de raios-x (DRX).....	18
3.2.4 Area superficial específica (BET).....	18
3.2.5 Espectroscopia mössbauer	18
3.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	18
3.2.7 Redução a temperatura programada (TPR).....	18

3.2.8 Absorção de raios-x (EXAFS).....	19
3.2.9 Decomposição de isopropanol.....	19
3.2.10 Adsorção de CO.....	19
3.2.11 Modelos computacionais.....	20
3.3 Testes catalíticos.....	20
3.3.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂).....	20
3.3.2 Sistema fenton heterogêneo.....	21
3.3.3 Fotocatálise heterogênea.....	22
3.4.4 Monitoramento dos processos de oxidação.....	23
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
4.1 Caracterização dos materiais.....	24
4.1.1 Acidez.....	24
4.1.2 Análise química elementar (EDS).....	24
4.1.3 Difractometria de raios-x (XRD).....	25
4.1.4 Area superficial específica (BET).....	26
4.1.5 Espectroscopia mössbauer.....	27
4.1.6 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	29
4.1.7 Redução a temperatura programada (TPR).....	30
4.1.8 Estrutura fina da absorção prolongada do raios-x (EXAFS).....	31
4.1.9 Decomposição de isopropanol.....	34
4.1.10 Adsorção de CO.....	38
4.1.11 Métodos computacionais.....	40
4.2 Testes catalíticos.....	42
4.2.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio.....	42
4.2.2 Oxidação do corante azul de metileno na presença de H ₂ O ₂	44
4.2.2.1 Cinética de oxidação.....	44
4.2.2.2 Estudo por espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI-MS).....	46

4.2.3 Oxidação do corante azul de metileno na presença de luz ultravioleta.....	47
4.2.3.1 Cinética de oxidação	47
4.2.2.2 Estudo por espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI-MS).....	48
4.2.3 Estudos por análise do teor de carbono orgânico total (COT).....	50
5 CONCLUSÃO	52
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

RESUMO GERAL

SILVA, Adilson Candido. **Desenvolvimento de catalisadores baseados em hematitas dopadas com nióbio para aplicações ambientais**. 2010. 62 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.*

Neste trabalho avaliou-se a influência da incorporação de nióbio na atividade da hematita frente a diferentes sistemas catalíticos. A atividade catalítica dos materiais foi avaliada empregando-se duas moléculas modelo: (i) azul de metileno e (ii) isopropanol. O monitoramento das reações de oxidação de azul de metileno foi realizado por espectroscopia UV-Visível, espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI-MS) e análise de carbono orgânico total (COT). As reações de decomposição de isopropanol foram monitoradas por cromatografia em fase gasosa com detector por ionização em chama (CG-FID). As técnicas de caracterização usadas e os testes catalíticos mostraram que a incorporação de nióbio leva a um aumento na área superficial específica, uma diminuição do tamanho de cristalito e aumento na acidez do material. A incorporação de nióbio nas hematitas, como evidenciado pela espectroscopia móssbauer e cálculos teóricos, melhora a atividade catalítica do material frente às reações estudadas. Os materiais foram testados usando dois diferentes sistemas: oxidação de azul de metileno (i) na presença de H₂O₂ (Fenton) ou (ii) na presença de luz ultravioleta (Fotocatálise). Os resultados dos testes realizados mostram que a incorporação de nióbio melhora a atividade catalítica dos materiais para os dois sistemas estudados.

*Comitê Orientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira (Orientador) – UFLA; Teodorico de Castro Ramalho - UFLA

GENERAL ABSTRACT

SILVA, Adilson Candido. **Development of catalysts based on doped niobium hematites for environmental applications.** 2010. 62 p. Dissertation (Master's degree in Agroquímica) – Federal University of Lavras, Lavras.*

In this study we evaluated the influence of the niobium incorporation in the hematite activity in different catalytic systems. The catalytic activity of the materials was studied using two model molecules: (i) methylene blue and (ii) isopropanol. The monitoring of the methylene blue oxidation was performed by UV-visible spectroscopy, mass spectrometry with electrospray ionization (ESI-MS) and analysis of total organic carbon (TOC). The decomposition reactions of isopropanol were monitored by gas chromatography with detection by flame ionization (GC-FID). The techniques used and the catalytic tests showed that the addition of niobium leads to an increase in specific surface area and acidity and a decrease of crystallite size of the material. The incorporation of niobium in Hematite, as evidenced by Mössbauer spectroscopy and theoretical calculations, improves the catalytic activity front of the reactions studied. The materials were tested using two different systems: oxidation of methylene blue in the presence of (i) H₂O₂ (Fenton) or (ii) ultraviolet light (Photocatalysis). The results showed that the addition of niobium improves the catalytic activity of the materials for both systems studied.

* Guidance Committee: Luiz Carlos Alves de Oliveira (Supervisor) – UFLA; Teodorico de Castro Ramalho – UFLA

1 INTRODUÇÃO

Uma nova e promissora aplicação catalítica industrial é a utilização de nano-óxidos de ferro na oxidação seletiva de compostos de interesse industrial e mineralização de poluentes em água (Shi et al., 2008; Ge et al., 2008). Nesses sistemas, a superfície dos óxidos ativa as moléculas que podem oxidar completamente ou formar produtos com alto rendimento. Alguns autores reportam que óxidos de ferro, tais como magnetita, goethita e hematita apresentam elevada atividade em reações de oxidação em meio aquoso na presença de H_2O_2 , segundo o mecanismo de Haber Weiss (1934, citado por Lin e Gurol, 1998).

Segundo Kandori et al. (2006), a morfologia, textura, a microestrutura desses óxidos e conseqüentemente sua atividade catalítica depende consideravelmente do método de preparação e condições de síntese.

De acordo com vários autores (Magalhães et al., 2007), os óxidos de ferro são de grande importância tecnológica devido às suas propriedades eletrônicas, estruturais, magnéticas e catalíticas. O ferro pode ser substituído isomorficamente, o que pode mudar significativamente as propriedades físico-químicas do material, dependendo do local, da natureza e da quantidade do metal incorporado.

A atividade catalítica da fase hematita pode estar relacionada à incorporação de alguns metais em sua estrutura, acarretando uma diminuição do tamanho de partícula e alterando as suas propriedades texturais e redoxes. A introdução de lantânio e neodímio na estrutura da hematita leva a um efeito notável em reações de desidrogenação (Ramos et al., 2008). O mesmo grupo constatou, ainda, que a introdução de zinco aumenta a atividade catalítica do material frente à mesma reação (Bomfim et al., 2003). No que diz respeito ao

nióbio, as principais aplicações envolvendo compostos desse metal são como suporte catalítico, principalmente em reações de oxidação (Magalhães et al., 2007).

O presente trabalho tem como objetivo geral a síntese e caracterização de hematitas com diferentes teores de nióbio para serem testados em reações de descontaminação ambiental.

Objetivos específicos:

- (i) Síntese de hematita ($\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$) com teores de nióbio de $x=2, 5$ e 10 em massa.
- (ii) Caracterização morfológica, textural e mineralógica dos catalisadores visando o entendimento dos mecanismos envolvidos nos processos catalíticos.
- (iii) Estudo da atividade e seletividade dos catalisadores empregando reações de decomposição de isopropanol e adsorção de CO.
- (iv) Estudo da atividade dos catalisadores na degradação de azul de metileno empregando H_2O_2 como agente oxidante ou na presença de radiação UV (fotocatálise). Ferramentas da química computacional e estudos por ESI-MS foram aplicados visando o entendimento dos mecanismos envolvidos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Óxidos de ferro

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

A maior parte do ferro encontrado na crosta terrestre está presente originalmente como Fe^{2+} , mas a ação oxidante da atmosfera faz com que ele rapidamente passe a Fe^{3+} . Os óxidos de ferro são coloridos, variando entre amarelo, marrom e vermelho, dependendo da estrutura do composto e da concentração do metal. Os minerais de ferro apresentam coloração características, como exemplo a hematita (Fe_2O_3) ou minério de ferro vermelho (70% em ferro), a goethita (FeOOH) (42% em ferro) de coloração amarelada e ainda magnetita ou minério magnético que apresenta tonalidade negra (Figura 1).



(a)

(b)

FIGURA 1 Minas de óxido de ferro: (a) goethita e (b) hematita, respectivamente. Fonte: Schwertmann, 1998.

Uma importante característica dos óxidos de ferro para suas diversas aplicações é a interconversão entre as fases, sob condições apropriadas. Algumas conversões estão mostradas na Tabela 1.

TABELA 1 Interconversões entre as fases de óxidos de ferro

Precursor	Produto	Tipo de transformação
Goethita	Hematita	Tratamento térmico ou desidroxilação
	Maghemita	Desidroxilação térmica
Hematita	Magnetita	Redução
Magnetita	Hematita	Oxidação
	Maghemita	Oxidação

Fonte: Schwertmann, 1998.

O produto final da desidroxilação de fases puras é, em todos os casos, a hematita. Entretanto, as fases lepidocrocita e maghemita podem ocorrer como fases intermediárias. O aquecimento de uma fase oxidada, como goethita, em atmosfera redutora promove a redução do ferro no mineral. Para óxi-hidróxidos, essa redução é acompanhada pela perda de água em quantidades estequiométricas, exceto para casos em que moléculas de água estejam adsorvidas. Além disso, o ferro é um elemento versátil, que pode apresentar-se em diferentes fases e estados de oxidação, como: Fe^0 , FeO , Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-FeOOH}$.

O ferro apresenta algumas características interessantes, como: comportamento químico redox, baixo custo e uma baixa toxicidade. Várias pesquisas relatam o uso tecnológico dos óxidos de ferro, principalmente em estudos relacionados ao uso em reações catalíticas (Smit et al., 2006; Shi et al., 2008).

2.1.1 Hematita

O nome hematita (Figura 2) vem do fato de que esse mineral apresenta intensa coloração vermelha quando transformado em pó. O óxido, de fórmula Fe_2O_3 , consiste de lâminas de octaedros compartilhando arestas, com $\frac{2}{3}$ dos sítios ocupados por Fe^{3+} e o restante arranjado regularmente, formando anéis hexagonais de octaedros (Anastácio, 2007).

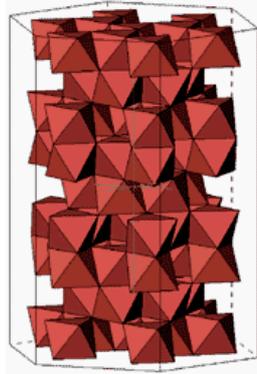


FIGURA 2 Estrutura cristalina da hematita.

A $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apresenta célula unitária hexagonal formada por pares de $\text{Fe}(\text{O})_6$ octaédricos ligados. Ela é muito estável e pode ser obtida a partir do tratamento térmico da $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita) ou Fe_3O_4 (magnetita) que provoca a mudança da estrutura cúbica para hexagonal (Liu & Gao, 2006). A hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) tem *bandgap* de 2,2 eV, o que pode possibilitar a utilização de luz visível para geração do par elétron/buraco e tornar os processos viáveis (Cornell e Schwertmann, 2003). Atualmente um grande número de elementos dopantes, como Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Ti^{4+} , Pt^{4+} , V^{5+} têm sido incorporado na estrutura de hematita a fim de melhorar sua atividade fotocatalítica (Hu et al., 2008).

2.2 Nióbio

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

Os catalisadores a base de nióbio são eficazes em diferentes processos, tais como o controle de poluição, oxidação seletiva, hidrogenação e desidrogenação, desidratação, hidratação, condensação, esterificação e polimerização (Tanabe & Okazaki, 1995). Uma aplicação notável de compostos baseados em nióbio está na catálise, principalmente em reações de oxidação. Além das aplicações relatadas como promotores das reações, os compostos a base de nióbio também tem sido usado como suportes catalíticos em diferentes processos (Tanabe, 2003).

Sua ocorrência natural e sua abundância relativamente elevada na crosta terrestre, que é de aproximadamente 20 mg kg^{-1} , propiciam o seu uso como um material de baixo custo (Nowak & Ziolk, 1999). No Brasil, compostos baseados em nióbio vêm ganhando lugar de destaque no campo da pesquisa como suporte catalítico ou mesmo como catalisador (Braga et al., 2006; Pereira & Lachter; 2004). Trabalhos recentes têm relatado a eficiência de catalisadores à base de nióbio na oxidação seletiva de compostos orgânicos (Guerrero-Pérez & Bãnares, 2009). Distribuído pelo país, o Brasil é o principal fornecedor de nióbio, com aproximadamente 60% da produção do mundo, o que torna justificável o grande interesse no estudo do comportamento desse material em diferentes processos.

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

2.3 Contaminação ambiental – compostos orgânicos

O volume total de água na Terra é estimado em 1,39 bilhões de km^3 , mas somente 2,5% deste valor correspondem à água doce, sendo que boa parte desta água encontra-se congelada nos pólos (68,7%) ou armazenada em depósitos subterrâneos (29,9%) (Aguaoonline, 2010). Lagos, riachos, córregos e

rios, que são as principais fontes de água potável, representam em conjunto apenas aproximadamente 0,26% do suprimento total de água (Shiklomanov, 1998).

Em 1997 foi criado o Ministério do Meio Ambiente, de Recursos Hídricos e da Amazônia Legal e dois anos depois foi sancionada a Lei nº 9.433 que definiu a Política Nacional de Recursos Hídricos, cuja missão é a de assegurar à atual e às futuras gerações a disponibilidade de água em padrões adequados aos seus mais diversos usos. Para programar esse gerenciamento, no ano de 2000, foi criada a Agência Nacional das Águas (ANA), encarregada de coordenar a cobrança pelo uso da água (Brasil, 2009).

Segundo Shiklomanov (1998), desde a década de 50, pesquisas vêm sendo desenvolvidas buscando alternativas mais eficientes e de menor custo para o tratamento dos efluentes aquosos contaminados, principalmente por substâncias orgânicas. Estima-se que, a cada ano, cerca de 1000 novos compostos orgânicos são comercializados. Os benefícios econômicos decorrentes disto estão sendo discutidos devido ao grande impacto ambiental inerente à sua utilização (Flores et al., 2008).

Dentre estes compostos orgânicos, podem-se destacar os corantes têxteis. Estima-se que mais de 700.000 toneladas de corantes e pigmentos são produzidos anualmente em todo o mundo, sendo que esses efluentes geralmente são coloridos, tóxicos e resistentes aos tratamentos químicos, físicos e biológicos convencionais (Chen et al., 2009).

No Brasil, a indústria têxtil se destaca entre os setores mais importantes da atividade industrial, ocupando os primeiros lugares em geração de empregos diretos e em faturamento (Conchon, 1999), tornando o país um importante produtor de artigos têxteis, ocupando a sétima posição na produção de fios e tecidos planos e a terceira na produção de tecidos de malha (Santos & Monteiro Filha, 2002). No entanto, a indústria têxtil apresenta grande potencial de

poluição dado ao elevado consumo de corantes e aditivos (Ferreira, 2001). Estima-se que aproximadamente 30 % do corante aplicado se perdem no efluente devido aos corantes não aderirem às fibras dos tecidos nas operações de acabamento (a eficiência de fixação varia com a classe do corante utilizado), gerando dessa forma resíduos coloridos que podem causar mudanças no ecossistema ao qual serão lançados (Kunz et al, 2002). Além da poluição visual, podem ocorrer alterações em ciclos biológicos afetando diretamente mecanismos fotossintéticos. Esses efluentes também possuem grandes potencialidades carcinogênicas e mutagênicas (Chung & Cerniglia, 1992).

Assim, o desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento de efluentes industriais que tenham como finalidade a destruição completa (mineralização) ou imobilização de compostos orgânicos tóxicos se direciona para criar estratégias onde o processo de tratamento de poluentes seja eficientes e economicamente viáveis (Morais, 1999).

2.4 Processos oxidativos avançados (POA)

O processo de tratamento de efluentes deve levar em conta principalmente a natureza e as propriedades físico-químicas das águas a serem tratadas (Freitas, 2008).

Atualmente, o tratamento de águas residuais contaminadas com compostos orgânicos biodegradáveis é realizado por diferentes processos tais, como: tratamentos biológicos (aeróbicos, anaeróbios), coagulação/floculação, separação por membrana e adsorção em carvão ativado (Anotai & Chewpreecha, 2006). Porém os processos convencionais de tratamento não são eficientes frente a uma gama enorme de compostos orgânicos poluentes que são de grande preocupação devido à sua capacidade poluidora (Lucas et al., 2007).

Muitas vezes, a destruição de poluentes tóxicos, bem como de compostos recalcitrantes, só é possível utilizando-se tecnologias não biológicas.

Além disso, as tecnologias convencionais de separação de fases não proporcionam bons resultados. Sendo assim, novas tecnologias mais efetivas devem ser desenvolvidas (Coelho, 2004)

Entre os novos processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os chamados “Processos Oxidativos Avançados” (POA) se destacam como uma excelente alternativa para o tratamento de efluentes com características diversas. Na literatura, são inúmeros os relatos de tratamentos de efluentes de natureza variada, como aqueles gerados pelas refinarias de petróleo, papel e celulose, pesticidas, curtumes, indústrias têxteis e farmacêuticas utilizando os POA (Coelho et al., 2006; Rodrigues, 2000; Gromboni, 2008).

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

Os POAs se dividem em sistemas homogêneos e heterogêneos com geração de radicais com ou sem irradiação ultravioleta, como mostrado na Tabela 2.

TABELA 2 Sistemas de tratamentos por Processos Oxidativos Avançados (POA)

HOMOGÊNEOS		HETEROGÊNEOS	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
O_3/UV	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	Catalisador/UV	Eletro-Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{O}_3/\text{OH}^\cdot$		
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	Catalisador/	
UV		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	

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

2.4.1 Fotocatálise heterogênea

Dentre os processos oxidativos avançados, pode-se destacar a fotocatalise heterogênea que tem sido amplamente estudada principalmente nas últimas duas décadas (Hermann et al., 2007). O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial (Nogueira & Jardim, 1998). Um semicondutor é caracterizado por apresentar uma estrutura em que a banda de menor energia contendo elétrons é chamada de banda de valência (BV) e a outra de mais energia desocupada é a banda de condução (BC). A diferença de energia entre elas é chamada de “bandgap”. Quando um fóton de energia maior ou igual à energia do bandgap incide sobre a partícula do semi-condutor, um elétron da banda de valência é conduzido para a banda de condução, levando a geração simultânea de uma lacuna na banda de valência (h_{bv}^+) e de um excesso de elétrons na banda de condução (e_{bc}^-), como mostra a representação esquemática da Figura 3 (Silva, 2007).

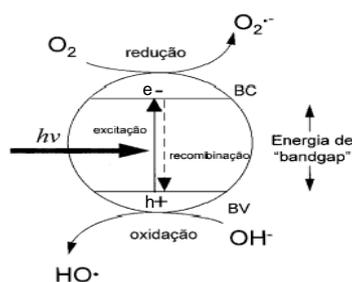


FIGURA 3 Esquema representativo da partícula de semicondutor. BV: banda de valência; BC: banda de condução.

2.4.1.1 Via de reação fotocatalítica indireta

O processo de fotodegradação radicalar é apresentado conforme as equações 1 e 2. O processo inicia com a fotogeração do par elétron/lacuna (e_{bc}^- / h_{bv}^+). A superfície do catalisador pode doar elétrons (e_{bc}^-) para reduzir espécies aceptoras de elétrons, como o oxigênio em soluções areadas, e a lacuna (h_{bv}^+) pode migrar para a superfície para receber elétrons de uma superfície doadora (Silva, 2007).

Assim, a transferência de cargas fotoinduzidas, para espécies orgânicas ou inorgânicas adsorvidas na superfície do semicondutor, resulta na migração do elétron e das vacâncias para a superfície do catalisador, sendo, que de um modo geral, a transferência de carga é mais eficiente para espécies pré-adsorvidas na superfície (Silva, 2007).

Estudos recentes têm demonstrado que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila, mas também através de outras espécies radicalares ($O_2^{\bullet-}$, HO_2^{\bullet} , etc.) formadas pela captura de elétrons fotogerados (Lu et al., 1995; Wong et al., 1995):



Um dos aspectos interessantes da fotocatalise heterogênea é a possibilidade de se utilizar a luz solar para ativação do semicondutor. Muitos trabalhos têm demonstrado ser possível a completa degradação de contaminantes orgânicos, tais como fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas, corantes e outros na presença de TiO_2 iluminado com luz solar (Rengifo-Herrera & Pulgarin, 2010; Zhang et al., 2001). Entretanto, devido ao seu “bandgap” de 3,2 eV, maiores rendimentos do processo são limitados pela absorção, por esse

semicondutor, de radiações de até 385 nm, que corresponde à aproximadamente 3% do espectro solar no nível do mar. Novos fotocatalisadores, que apresentem maior absorção na região do visível, são necessários para o desenvolvimento da fotocatalise utilizando luz solar, visando tornar o processo atrativo do ponto de vista econômico.

Uma grande variedade de classes de compostos orgânicos tóxicos é passível de degradação por fotocatalise heterogênea. Na maior parte, a fotodegradação leva à total mineralização dos poluentes gerando CO_2 , H_2O . Além de contaminantes orgânicos, compostos inorgânicos como HCN e H_2S também são passíveis de foto-oxidação, sendo destruídos com boa eficiência em relação aos métodos de oxidação convencionais (Nogueira & Jardim, 1998).

Nesses tratamentos, são empregados diferentes tipos de catalisadores e suportes catalíticos. Muitos semicondutores, tais como TiO_2 , CdS, ZnO, WO_3 , ZnS e Fe_2O_3 podem agir como sensibilizadores em processos de oxidação e redução mediados pela luz devido à sua estrutura eletrônica (Nogueira & Jardim, 1998). No Brasil, a nióbia (Nb_2O_5) vem ganhando destaque no campo da pesquisa como suporte catalítico ou mesmo como catalisador. O país possui a maior reserva de nióbia do mundo, o que torna justificável o grande interesse no estudo do comportamento desse material em diferentes processos catalíticos (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, 2009).

2.4.2 Sistema Fenton

O sistema Fenton foi descoberto em 1894 e ainda hoje se apresenta como um dos mais promissores métodos para tratamento de efluentes. A reação de Fenton tradicional envolve a decomposição de peróxido de hidrogênio para geração de radicais hidroxila, na presença de sais de ferro (II) (Bull & Zeff, 1991). O sistema Fenton destaca-se frente aos outros processos pela capacidade de gerar o radical $\cdot\text{OH}$ mesmo na ausência de luz. O H_2O_2 é um oxidante

eficiente, seguro e de custo acessível, utilizado há décadas em aplicações ambientais em todo o mundo (Neyens & Baeyens, 2003). O alto potencial de oxidação dos radicais $\cdot\text{OH}$ permite o ataque às substâncias orgânicas subtraindo dela átomos de hidrogênio e/ou adicionando-se às duplas ligações (Nogueira et al., 2007).

Os radicais livres ($\cdot\text{OH}$) podem atacar o composto orgânico levando à sua oxidação completa produzindo CO_2 e H_2O , ou quando resulta em uma oxidação parcial, geralmente ocorre um aumento da biodegradabilidade ou aumento da polaridade do composto por adição de grupamento $\cdot\text{OH}$. Nesse caso, os compostos orgânicos residuais podem ser removidos por meio de tratamento biológico, extração com solvente e outros (Bull & Zeff, 1991).

Geralmente, o processo de oxidação empregando reagente Fenton é composto por quatro estágios (Bozzi et al., 2003):

- 1º - ajuste de pH: a faixa de pH ideal é entre 3 e 4. Para valores de pH elevados ocorre a precipitação de Fe^{3+} .
- 2º - reação de oxidação: processada em um reator não pressurizado e com agitação. É feita a adição de sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio.
- 3º - neutralização e coagulação: deve ser feito um ajuste de pH na faixa de 6 a 9, para precipitar hidróxido de ferro, o que pode ser feito com a adição de cal. Uma vantagem dessa etapa é a possibilidade de remoção de outros metais pesados por precipitação.
- 4º - precipitação: o hidróxido de ferro e alguns metais pesados precipitam e podem ser removidos da solução.

Alguns desses estágios caracterizam a reação Fenton clássica como falha. Devido à necessidade de grandes quantidades de ácidos para conseguir o pH ótimo da reação, passos extras são necessários, como a neutralização do efluente para que possa finalmente ser descartado. Com a neutralização, grande quantidade de lodo contendo o precipitado de Fe^{3+} é formada, o que é uma

importante limitação do processo devido à disposição final da lama (Costa et al., 2006).

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

Diversos materiais contendo outros metais de transição têm sido investigados como suportes ou promotores em reações Fenton heterogêneo, como nióbia/óxido de ferro (Oliveira et al., 2007) e tipo Fenton heterogêneo, como Cu-zeólita, Cu-argila pilarizada (Giordano et al., 2007).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação dos materiais

3.1.1 Síntese

As sínteses das hematitas foram realizadas via co-precipitação do hidróxoacetato de ferro III (HAF). Esse método de síntese foi escolhido com o objetivo de se obter materiais com elevada área superficial específica, o que é altamente desejável nas aplicações pretendidas no presente trabalho.

3.1.2 Preparo do precipitado HAF

Em 85,00 mL de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1,7 \text{ mol L}^{-1}$) foram adicionados lentamente 100 mL de NH_4OH concentrado, sob agitação, e 60 mL de água destilada, para diminuir a viscosidade do precipitado formado. Após 15 minutos, a mistura foi centrifugada (1800 rpm) durante 5 minutos. O sobrenadante foi descartado e o precipitado lavado com uma solução de acetato de amônio a 20%. O material obtido foi centrifugado e seco em estufa por 1 hora a 60°C . As hematitas foram obtidas através de aquecimento dos HAF obtidos à temperatura 500°C , com aquecimento a 10°C por minuto, e permanência de 30 minutos a 500°C , o processo foi realizado sob atmosfera de O_2 (100 ml min^{-1}).

3.1.3 Preparo do HAF dopado com nióbio

Utilizou-se o procedimento descrito anteriormente, com adição da solução do elemento dopante. Em 85 mL de uma solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1,7 \text{ mol L}^{-1}$) foram adicionados 40,00 mL de uma solução de $\text{NH}_4\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_n$, 0,35, 0,61 e $0,90 \text{ mol L}^{-1}$. As hematitas foram obtidas através de aquecimento dos HAF obtidos à temperatura 500°C , com

aquecimento a 10°C por minuto, e permanência de 30 minutos a 500°C, o processo foi realizado sob atmosfera de O₂ (100 ml min⁻¹).

3.2 Caracterização dos materiais

Os materiais obtidos foram nomeados de acordo com o teor de nióbio incorporado nas hematitas, como mostrado na Tabela 3.

TABELA 3 Nomenclatura dos materiais obtidos com a porcentagem de nióbio mostrada por EDS

Nomenclatura do material	Teor de nióbio incorporado – EDS(%)	Teor de nióbio Esperado (%)
Hmpura	0	0
Hm-Nb2	2	5
Hm-Nb5	5	10
Hm-Nb10	10	20

3.2.1 Acidez

A acidez de superfície das hematitas foi estudada por meio de reação ácido/base com hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl). Para tanto, em 100 mg do sólido foi adicionado 20 mL de NaOH (0,01 mol/L), deixando em contato, sob agitação constante (100 rpm), por 180 minutos. Após esse período, titulou-se com solução de HCl 0,01 mol/L.

3.2.2 Análise elementar (EDS)

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

3.2.3 Difractometria de raios-x (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro de Raios-X-Rigaku Geigerflex, munido de tubo de cobalto e monocromador de grafite. As análises foram obtidas a temperatura ambiente, utilizando radiação $K\alpha$ do Co ($\lambda=1,789 \text{ \AA}$), corrente de 30 mA e tensão de 45 kV. A velocidade de varredura utilizada foi de $1^\circ\theta \text{ min}^{-1}$, usando a contagem de tempo de cinco segundos por incremento e empregando-se uma variação angular de 20° e 80° .

3.2.4 Área superficial específica (BET)

Os materiais foram caracterizados por adsorção/dessorção física de N_2 a 77K, utilizando um equipamento AUTOSORB-1, Quantachrome.

3.2.5 Espectroscopia Mössbauer

As amostras foram submetidas à análise por espectroscopia Mössbauer, utilizando-se um espectrômetro com transdutor e gerador de função CMTE, modelo MA250, fonte de $^{57}\text{Co/Rh}$. Os espectros Mössbauer foram obtidos à temperatura ambiente (25°C). As calibrações foram realizadas com folha de ferro metálico ($\alpha\text{-Fe}$).

3.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As microscopias eletrônicas de transmissão foram obtidas em um equipamento JEOL 2000SX.

3.2.7 Redução a temperatura programada (TPR)

Os materiais foram analisados por redução a temperatura programada, utilizando um aparelho Chembet-3000 (Quantachrome) sob fluxo de 20 mL/min de uma mistura de 5% de H_2 em N_2 , detector TCD com corrente de 150 mA e atenuação de 16.

3.2.8 Absorção de raios-x (EXAFS)

Foram realizadas medições de espectroscopia de absorção de raios-x (XAS) na borda K do nióbio, em modo de transmissão XAFS1 do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), utilizando um monocromador Si (220). A espectroscopia de absorção de raios-x perto da borda (EXAFS) foi realizada utilizando o pacote de software IFFEFIT, usando FEFF7 fases e amplitudes para os ajustes e o código de átomos como uma ferramenta para gerar os arquivos de entrada de cristalografia das hematitas substituídas com nióbio.

3.2.9 Decomposição de isopropanol

Os catalisadores foram avaliados na reação de decomposição de isopropanol, empregando-se um reator de leito fixo (quartzo) com fluxo contínuo dos reagentes sob pressão atmosférica. A amostra foi colocada no tubo de quartzo (30 mg) sob fluxo de nitrogênio (30 mL/min). A temperatura no saturador foi mantida 0 °C para produzir uma pressão de 4 mm Hg (ou 0,57% do composto orgânico em volume). Os produtos foram analisados por um sistema cromatográfico em linha (CG 17A da shimadzu) com coluna capilar Carbowax (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm) em 60 °C e detector do FID em 150 °C. A temperatura do injetor foi mantida em 100 °C.

3.2.10 Adsorção de CO

Para os ensaios de adsorção de CO, o catalisador em pó foi prensado em discos de 13 mm de diâmetro com peso inferior a 20 mg. Essas amostras foram colocadas dentro de um reator de quartzo (Zaera, 2002; Tiznado et al., 2004) e tratados sob vácuo, a 400 °C durante 2 h, após o qual a temperatura foi definida como -100 °C para a realização dos experimentos de adsorção. 10 Torr de CO foi introduzida na cela durante 20 minutos, após o que foi evacuado por 20 min e

espectros de infravermelho do CO adsorvido foram gravadas com uma resolução de 4 cm^{-1} , usando um espectrômetro Bruker Tensor FTIR 27 no modo de transmissão e uma DTGS detector (Zaera, 2002).

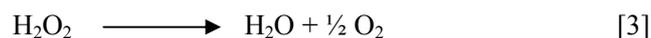
3.2.11 Modelos computacionais

Foram realizados estudos teóricos visando auxiliar na elucidação da influência da incorporação de nióbio nas propriedades superficiais das hematitas. Os cálculos teóricos foram realizados utilizando o pacote Gaussian 98 usando mecânica molecular e da abordagem ONIOM (Maseras et al., 1995). Cada estrutura foi totalmente otimizada em Mecânica Molecular (MM) de nível com um campo de força UFF. A influência da posição no terreno Nb superfície de energia potencial do estado (PES) foi estudada utilizando um único ponto de cálculos de energia com a abordagem ONIOM em ambos os campos de força UFF e níveis pbe1pbe/SDD, com geometrias de cluster do processo de otimização. A natureza do ponto estacionário foi estabelecido após cada otimização. Esse mesmo procedimento computacional já foi usado com sucesso para sistemas similares (Cunha et al., 2004).

3.3 Testes catalíticos

3.3.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2)

A atividade catalítica dos materiais foi analisada, primeiramente, através da decomposição de H_2O_2 em meio aquoso. Para tal, foram utilizados 30,0 mg do material, 5,0 mL de água destilada e 2,0 mL de H_2O_2 (50% v/v). A decomposição foi monitorada a temperatura ambiente e pressão atmosférica, pela medida volumétrica da quantidade de gás O_2 formado de acordo com a equação 3.



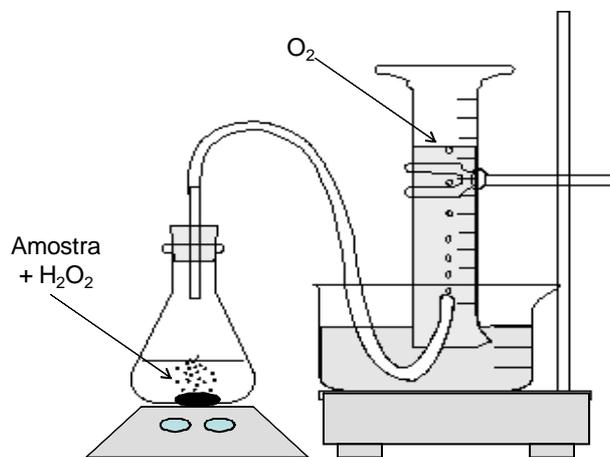


FIGURA 5 Esquema representativo do reator usado na decomposição de peróxido.

3.3.2 Sistema Fenton heterogêneo

Os testes de oxidação pelo sistema Fenton Heterogêneo foram realizados a 25°C, utilizando-se 9,9 mL de solução 10 mgL⁻¹ de uma molécula modelo (corante azul de metileno - AM), 10,0 mg do material (catalisador) e 0,1 mL H₂O₂ (50% v/v).

O corante orgânico azul de metileno (Figura 6) possui características similares aos poluentes têxteis, tal como intensa coloração em meio aquoso (Costa, 2005), sendo dessa maneira uma interessante molécula sonda para esses estudos.

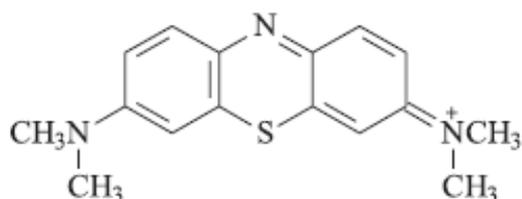


FIGURA 6 Fórmula estrutural do íon azul de metileno.

3.3.3 Fotocatálise heterogênea

Os testes de oxidação Fotocatálise Heterogênea foram realizados a 25°C, utilizando-se 80,0 mL de solução 10 mg L⁻¹ de uma molécula modelo (corante azul de metileno – AM), 60,0 mg do material (catalisador) e uma lâmpada de radiação UV (vapor de mercúrio, $\lambda = 253,7$ nm), com potência 15 W. Um sistema simplificado do reator utilizado nestes testes é mostrado na Figura 7.

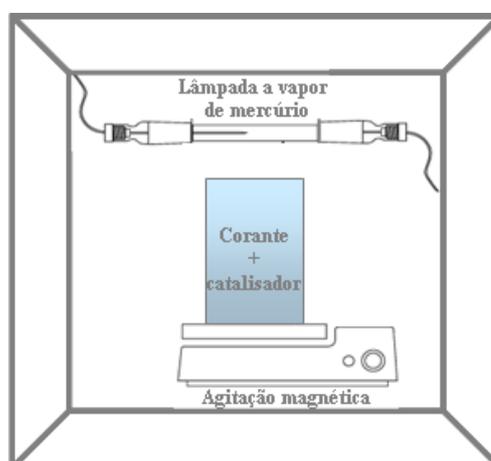


FIGURA 7 Esquema simplificado do reator usado na oxidação de azul de metileno sob radiação UV.

3.4.4 Monitoramento dos processos de oxidação

A eficiência da oxidação foi monitorada por espectroscopia de UV-visível (Shimadzu-UV-1880S), no comprimento de onda 665 nm, característico do corante azul de metileno.

Os produtos de degradação foram identificados por espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI/MS) Trap (Agilent-1100). As amostras foram inseridas por infusão, a um fluxo de 15 μ L/min, com controle de carga no quadrupolo (ICC) ajustado para 30.000 e modo positivo. A temperatura do gás de secagem (N_2) foi de 325 °C e o fluxo de 5 L/min, com potencial de extração de íons de - 3.500 V. A mineralização do corante foi monitorada por análise do teor de carbono orgânico total (TOC) em um equipamento SHIMADZU 500A.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos materiais

4.1.1 Acidez

Os materiais apresentaram valores de acidez de 1,07 e 1,32 $\mu\text{molH}^+/\text{g}$ para hematita pura e hematita com maior teor de nióbio, respectivamente. Observa-se que a incorporação de nióbio na estrutura da hematita provoca um ligeiro aumento na acidez, indicando uma alteração na composição superficial dos materiais.

4.1.2 Análise química elementar (EDS)

Análises EDS foram realizadas para se determinar, principalmente, o teor de nióbio que estaria presente na hematita. Os espectros EDS são mostrados na Figura 8.

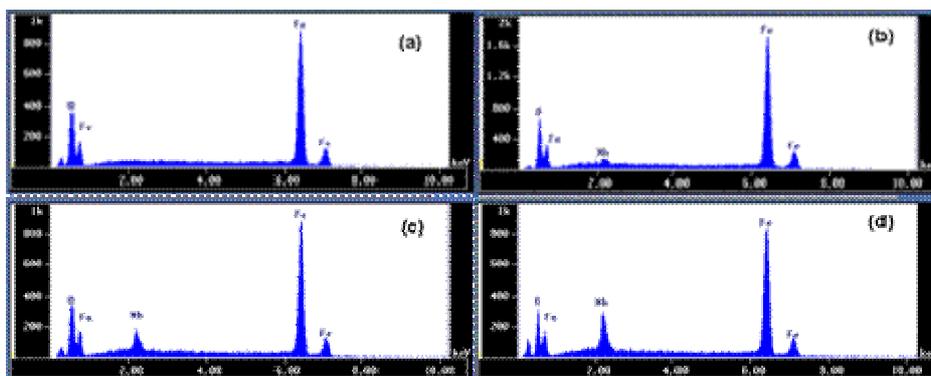


FIGURA 8 Análises elementares dos materiais: (a) Hm pura, (b) Hm-Nb2, (c) Hm-Nb5, (d) Hm-Nb10.

Os resultados mostram que o nióbio está presente nas proporções de aproximadamente 2, 5 e 10% em massa nas hematitas mostrando a eficiência da síntese. Além disso, podê-se observar sinais referentes ao ferro e oxigênio dos óxidos formados.

4.1.3 Difratomia de raios-X (XRD)

Os difratogramas de raios-x das hematitas são mostrados na Figura 9.

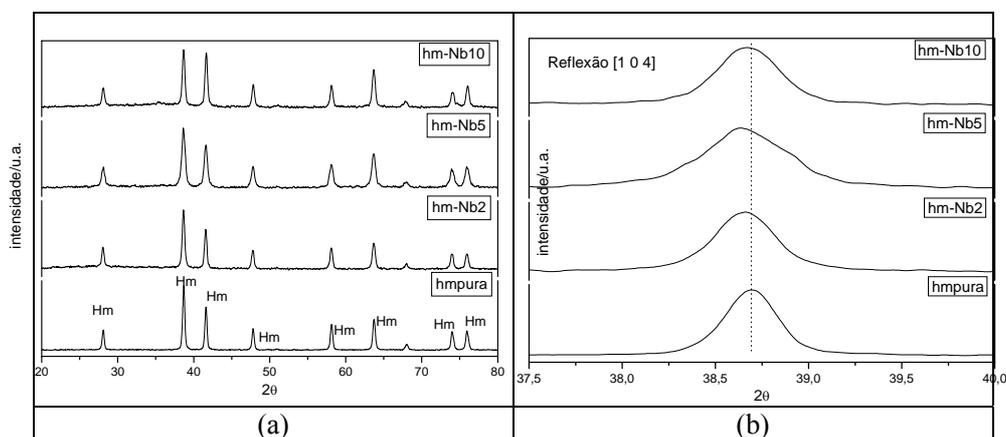


FIGURA 9 Difratomia de raios-X das hematitas pura e dopadas com nióbio (a) reflexão mais intensa em $2\theta = 38,7$ (b). Hm=Hematita

Pelos difratogramas apresentados na Figura 9a, pode-se observar reflexões intensas em $2\theta = 41,6; 48; 58; 64; 74$ e 76 referentes à fase hematita, evidenciando a ausência de outras fases cristalinas interferentes, (magnetita ou goethita) ou ainda mesmo a nióbia, Nb_2O_5 , o que indicaria segregação de fases e não dopagem (Oliveira et al.,2007). Pode-se observar também um alargamento gradual da reflexão mais intensa, em $2\theta = 38,7$ (Figura 9b), na medida em que o

nióbio é incorporado à estrutura da hematita, sugerindo uma diminuição no tamanho de cristalito dos materiais (Cornell & Schwertmann, 2003). De fato, os materiais apresentaram uma ligeira diminuição do tamanho de cristalito passando de 33 nm da hematita pura para 18 nm para a hematita com o maior teor de nióbio (Hm-Nb10), sugerindo a efetiva incorporação do nióbio na estrutura da hematita.

4.1.4 Área superficial específica (BET)

A propriedade textural dos materiais foi estudada empregando a adsorção/dessorção de N₂. A área superficial específica BET, tamanho de cristalito calculado usando a equação de Scherrer (Cornel & Schwertmann, 2003) das amostras são apresentados na Tabela 4.

TABELA 4 Tamanho de cristalito, área superficial específica.

Amostras	diâmetro de cristalito (nm)	A _{BET} (m ² g ⁻¹)
Hm pura	33	11
Hm-Nb2	25	17
Hm-Nb5	22	34
Hm-Nb10	18	42

Pela Tabela 4 pode-se observar que a presença de nióbio altera as propriedades texturais dos materiais aumentando a área superficial específica dos materiais, passando de 11 (Hm pura) para 42 m² g⁻¹ (Hm-Nb10). Os dados de diâmetro de cristalito mostram uma diminuição do tamanho dos mesmos

corroborando com os valores de área_{BET} , indicando novamente a ocorrência de substituição isomórfica na estrutura da hematita.

4.1.5 Espectroscopia Mössbauer

Para melhor identificação das fases de ferro formadas, os materiais foram formados, os materiais foram caracterizados por espectroscopia Mössbauer.

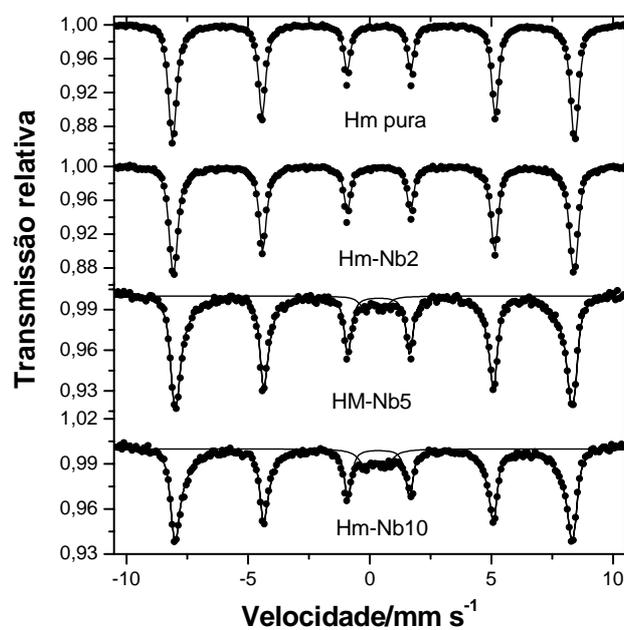


FIGURA 10 Espectros Mössbauer dos materiais a temperatura ambiente.

O espectro referente à hematita sem dopante (Hmpura) apresenta um sexteto típico de uma hematita pura. Os valores dos parâmetros hiperfinos tais

como deslocamento isomérico ($\delta = 0,37 \text{ mm s}^{-1}$) e campo hiperfino ($B_{\text{hf}} = 51,3 \text{ T}$) confirmam a presença unicamente da fase hematita. O mesmo raciocínio pode ser feito para as amostras dopadas com nióbio, onde se observou apenas a presença de hematita. No entanto, ocorre uma ligeira variação nos valores de B_{hf} sugerindo a incorporação de nióbio na estrutura da hematita (Barrero et al., 2004). Além disso, para as amostras com maior teor de nióbio (Hm-Nb5 e Hm-Nb10) aparece um duplete central típico de materiais sintéticos de pequeno tamanho de partícula (Tulliani & Bonville, 2005). Esses resultados corroboram os dados de DRX e área BET, sugerindo novamente a incorporação de nióbio na estrutura da hematita. Os demais parâmetros Mössbauer são apresentados na Tabela 5.

TABELA 5 Parâmetros Mössbauer obtidos dos espectros a 298 °K (δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; Δ = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo hiperfino; Γ = largura à meia altura; AR = área relativa do espectro.

Amostra	Sítio	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	AR/%
Hematita pura	Hematita	0,37	-0,21	51,3	0,39	100
Hm-Nb2	Hematita	0,37	-0,21	51,1	0,42	100
Hm-Nb5	Hematita	0,37	-0,20	50,6	0,49	95
	$\text{Fe}^{3+}(\text{VI})$	0,29	0,82	-	0,50*	5
Hm-Nb10	Hematita	0,35	-0,20	50,6	0,43	90
	$\text{Fe}^{3+}(\text{VI})$	0,35	0,84	-	0,65*	10

4.1.6 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

A Figura 11 apresenta as microscopias eletrônicas de transmissão dos materiais.

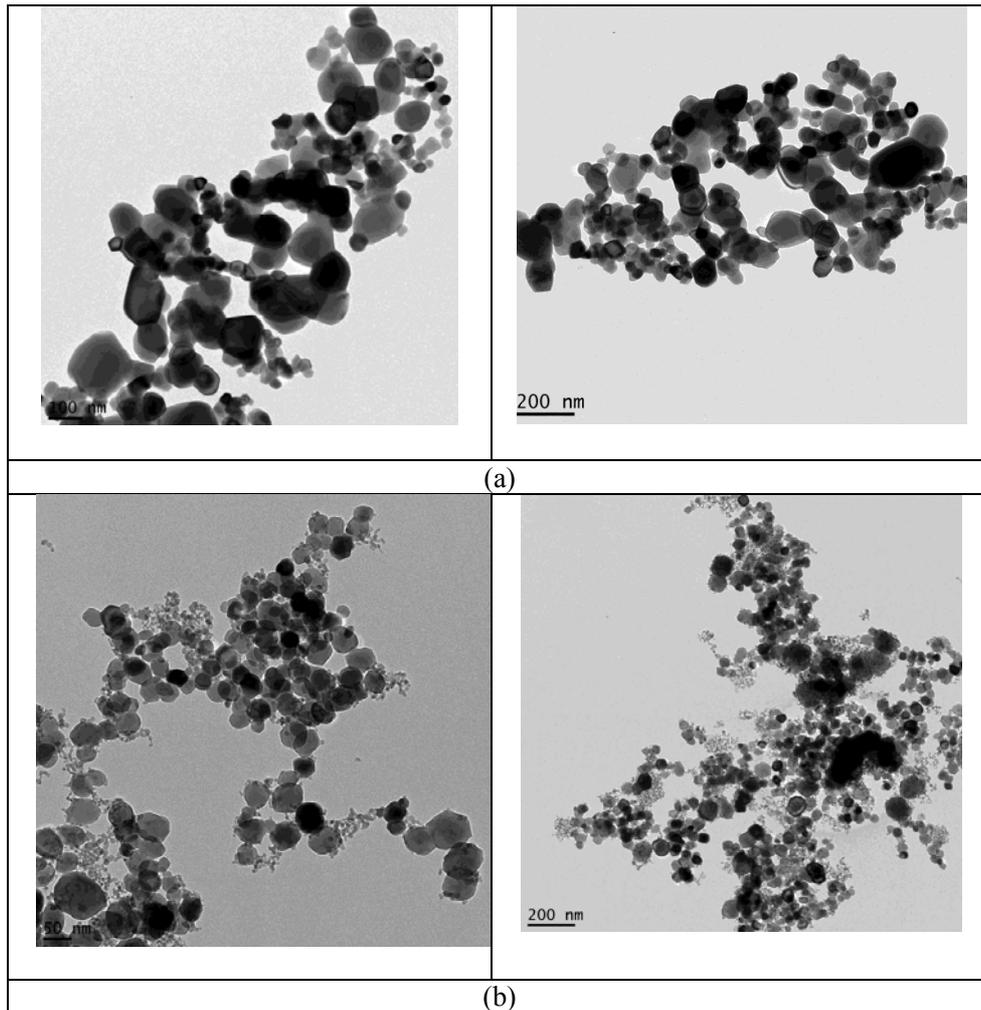


FIGURA 11 Microscopia Eletrônica de Transmissão dos materiais: (a) Hmpura e (b) Hm-Nb10.

Podemos observar na Figura 11a uma micrografia típica de hematita pura, observa-se que a incorporação de nióbio leva há uma diminuição de partículas (Figura 11b), corroborando os dados de difratometria de raios-x e espectroscopia Mössbauer.

4.1.7 Redução a temperatura programada (TPR)

O perfil TPR dos picos de consumo de hidrogênio (H_2) em uma análise TPR pode representar evidências de modificações estruturais causadas pela substituição isomórfica. A Figura 12 mostra o perfil de redução à temperatura programada para os materiais.

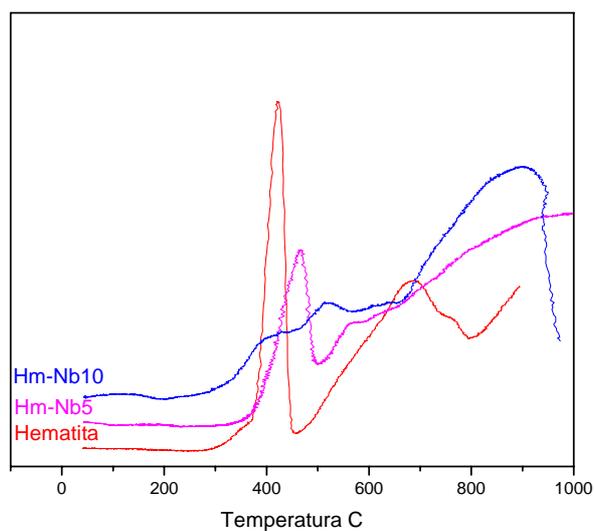
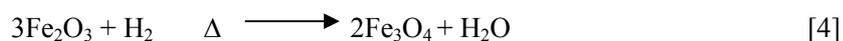
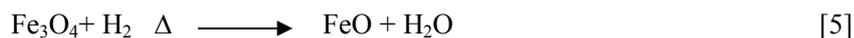


FIGURA 12 Redução a Temperatura Programada dos materiais.

O perfil TPR obtido mostra claramente dois picos de consumo de hidrogênio para hematita pura. Observa-se o início do consumo de hidrogênio próximo a 300 °C e um aumento acentuado na redução em 400 °C, referente à redução da fase hematita (Fe₂O₃) à magnetita (Fe₃O₄), como mostrado abaixo na equação 4.



Podemos observar um segundo pico de redução que se inicia em 500 °C e tem seu máximo em torno de 700 °C, característico da redução da fase magnetita (Fe₃O₄) à fase wustita (FeO), seguida da redução à ferro metálico, como mostrado nas equações 5 e 6.



Observa-se uma considerável alteração no perfil de redução com a incorporação gradativa de nióbio na estrutura da hematita. Resultados semelhantes relatados na literatura (Ramos et al., 2008; Khan & Smirniotis, 2008), atribuem esse comportamento à substituição isomórfica de ferro.

4.1.8 Estrutura fina da absorção prolongada do raios-X (EXAFS)

Finalmente, os materiais foram caracterizados por EXAFS visando um melhor entendimento estrutural dos catalisadores. A Figura 13 mostra os resultados de EXAFS obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) para os materiais.

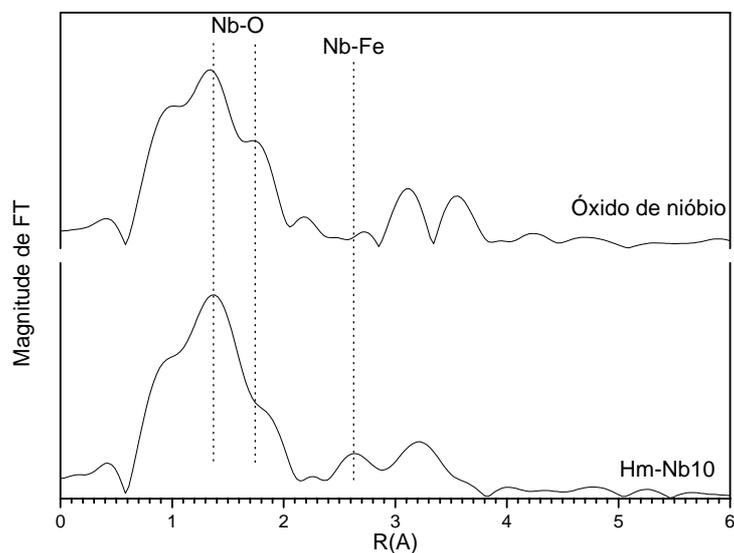


FIGURA 13 Dados de intensidade de transformada de Fourier (EXAFS) para hematita dopada com nióbio (Hm-Nb10), comparado com oxido de nióbio (Nb_2O_5) como referência.

Dados de XANES (não mostrados) na borda k do Nb apresentam energia coincidente com a do Nb_2O_5 , indicando que os íons Nb em todas as amostras dopadas estão em um estado de oxidação +5. A transformada de Fourier (FT) mostrando vestígios no intervalo 3,00-12,00 Å k obtidos a partir dos dados originais EXAFS para o Hm-Nb10 e Nb_2O_5 pura (fase amorfa) são apresentados na Figura 13. As transformadas de Fourier são semelhantes até 2 Å, porque a coordenação do oxigênio em torno dos íons Fe^{3+} na hematita é semelhante ao redor do íon Nb^{5+} na nióbia (Nb_2O_5). No entanto, um pico adicional aparece em torno de 2,7 Å para a amostra dopada, que, baseado, nos ajustes do espectro, pode ser atribuído aos átomos vizinhos Fe^{3+} e Nb^{5+} . Essa distância de ligação é similar ao esperado para a substituição de Fe^{3+} por Nb^{5+} (Silva et al., 2009). Portanto esses

resultados sugerem que íons Nb^{5+} substituem efetivamente os íons Fe^{3+} nessas estruturas da hematita.

Para melhor entendimento da estrutura do material após a incorporação de nióbio, foram realizados cálculos teóricos para determinar o comprimento de ligação. Os resultados dos cálculos são apresentados na Tabela 6.

TABELA 6 Comprimentos de ligação (Å) para a estrutura da hematita

	Comprimento (Å)
Hd(A) Fe-O	2.12
Hd(B) HG3 Fe-O	2.12
Hd(B) HG3 Nb_O	2.11
Hd(B) HG3 Nb-Fe	2.97
Hd(C) HG4 Fe-O	1.95
Hd(C) HG4 Nb-O	2.11
HG4 Nb-Fe	2.90
HG5 Fe-O	1.94
HG5 Nb-O	2.12
HG5 Nb-Fe	2.90
HG6 Fe-O	1.95
HG6 Nb-O	1.94
HG6 Nb-Fe	3.36
HG7 Fe-O	2.11
HG7 Nb-O	1.94
HG7 Nb-Fe	2.97
HG8 Fe-O	1.94
HG8 Nb-O	1.94
HG8 Nb-Fe	2.97
HG9 Fe-O	1.95
HG9 Nb-O	2.12
HG9 Nb-Fe	2.90

^aHd = hematita dopada

Os dados mostrados na Tabela 6 são similares aos resultados experimentais obtidos para as distâncias de ligação, sugerindo a incorporação do nióbio na estrutura da hematita.

4.1.9 Decomposição de isopropanol

A decomposição de isopropanol é frequentemente utilizada para avaliar a atividade relativa ou seletividade de catalisadores de desidrogenação e/ou desidratação. Está implícito que a seletividade determinada em cada caso irá refletir apenas as taxas relativas dos dois modos de decomposição. A fim de garantir isso, é necessário realizar a decomposição em condições de igualdade de seletividade termodinâmica para desidrogenação e desidratação, de modo que qualquer desvio de uma seletividade de 0,5 pode ser atribuído à atividade catalítica. A decomposição do isopropanol tem sido amplamente utilizada como uma reação teste para a investigação de catalisadores óxidos. A seletividade do termo é usada para expressar a relação entre a taxa do modo particular de decomposição (desidrogenação ou desidratação) para a taxa de decomposição total.

A atividade das hematitas foi avaliada pela decomposição térmica de isopropanol. Abaixo são apresentadas as equações, para as reações de desidrogenação ou desidratação.



A Figura 14 apresenta o perfil de decomposição do isopropanol com a temperatura. Na Figura 14b é apresentada a seletividade na formação de propileno em função do teor de nióbio na estrutura da hematita.

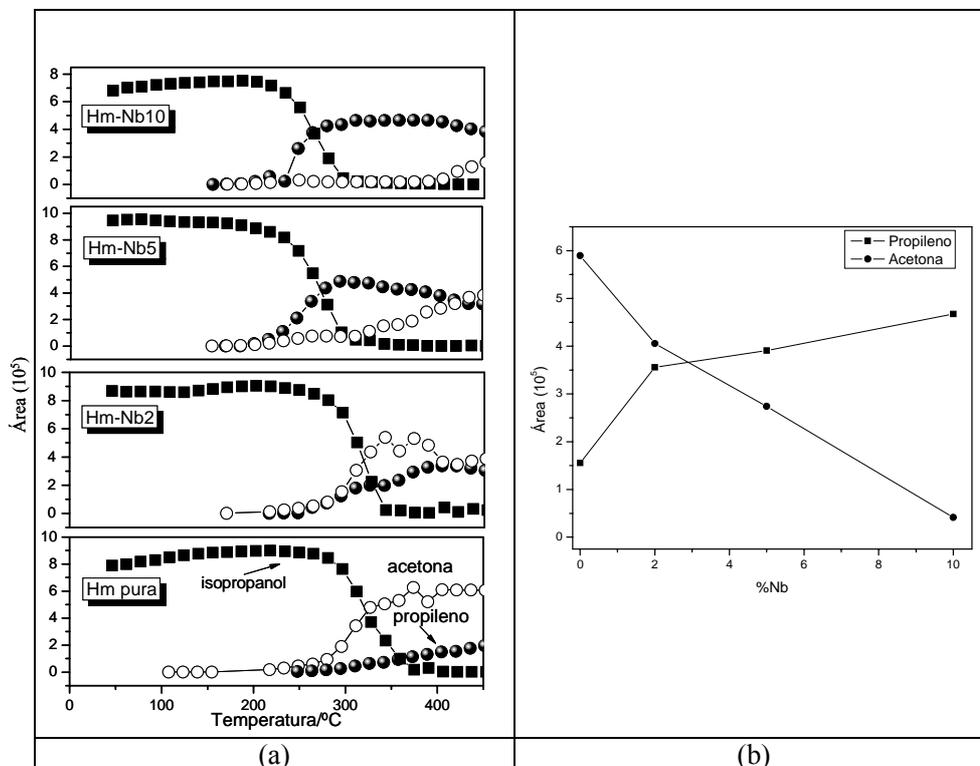


FIGURA 14 Conversão do isopropanol em presença dos catalisadores (a) e seletividade para formação de propileno com aumento do teor de nióbio (b).

Para a hematita pura, a temperatura onde ocorre a conversão total do isopropanol é 375 °C. Porém, ocorre uma diminuição dessa temperatura, passando para 290° C, para o material com maior teor de nióbio (Hm-Nb10), ressaltando a importância da incorporação do Nb⁵⁺ na estrutura da hematita. Quanto à seletividade, observa-se que para a hematita pura há uma grande conversão do isopropanol com formação de acetona, sendo que a produção de propileno é praticamente nula. Com a incorporação de nióbio no material, nota-se uma total mudança no perfil de seletividade. Para o material com maior teor

de nióbio, ocorre uma produção mínima de acetona, uma grande produção de propileno é observada. A porcentagem dos produtos obtidos para os diferentes catalisadores é mostrada na Tabela 7.

TABELA 7 Seletividade dos materiais

Catalisador	Conversão/%	
	Acetona	Propileno
Hm pura	78	22
Hm-Nb2	52	48
Hm-Nb5	43	57
Hm-Nb10	8	92

Estes resultados mostram claramente que a hematita pura é um catalisador com característica oxidante produzindo preferencialmente acetona. Por outro lado, a influência do nióbio na seletividade dos catalisadores frente à produção de propileno, importante matéria-prima para produção de polímeros, é visível nos testes catalíticos efetuados no presente trabalho. Um mecanismo simplificado para a reação é apresentado na Figura 15.

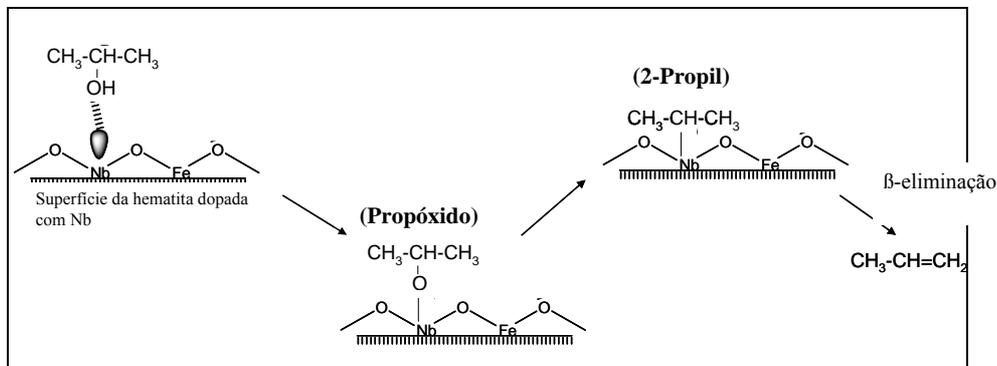


FIGURA 15 Mecanismo proposto para a decomposição de isopropanol para os catalisadores.

O esquema da Figura 15 mostra a influência do nióbio na acidez e conseqüentemente na seletividade do catalisador. Essas propriedades ácidas e seletivas de compostos contendo nióbio têm sido reportadas em diversos trabalhos científicos apresentados na literatura (Armaroli, et al., 2000; Sobczack et al., 2008).

Para explicar as mudanças na seletividade mostradas anteriormente na Figura 15, pode-se sugerir que ocorre uma alteração das propriedades da superfície do óxido devido à substituição isomórfica de Fe^{3+} por íons Nb^{5+} . Isso poderia levar a uma mudança no mecanismo da reação de decomposição do isopropanol, como proposto na Figura 15.

O mecanismo sugere que o isopropanol é molecularmente adsorvido pela coordenação dos pares de elétrons isolados do átomo de oxigênio com o metal da superfície favorecido pela incorporação de nióbio formando o intermediário propóxido (Gleason, & Zaera, 1997). A formação de propileno é definida pela quebra de ligação C-O e formação de 2-propil como intermediário seguido por beta-eliminação de H. Parece que a incorporação de Nb^{5+} pode ter

forçado a criação de vacâncias de oxigênio, como sugerido pelos dados obtidos pela espectroscopia Mössbauer.

4.1.10 Adsorção de CO

Para se obter informação sobre a química da superfície dos materiais foram realizados testes de adsorção de CO monitorados *in situ*, por espectroscopia na região do infravermelho. Os dados obtidos são apresentados na Figura 16.

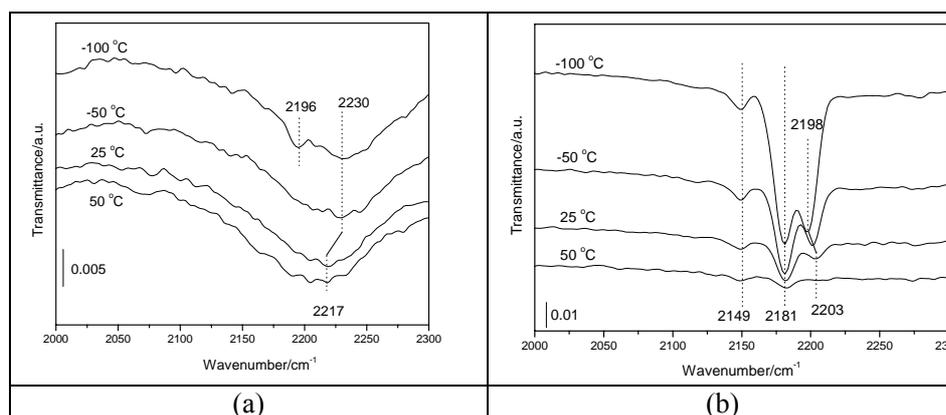


FIGURA 16 Espectros infravermelhos para Hmpura (a) e Hm-Nb10 (b) após exposição dos catalisadores a 10 Torr de CO e subsequente vácuo por 20 min.

Espectros de adsorção de CO sobre hematita pura em diferentes temperaturas (Figura 16a) apresentam uma banda larga centrada em 2230 cm⁻¹ que pode ser atribuída à coordenação de CO em cátions Fe³⁺ (Oliveira et al., 2009). A amostra dopada com nióbio (Figura 16b) apresentou espectros de adsorção de CO bastante distintos, com três bandas principais em 2149, 2181 e

2198 cm^{-1} . As bandas intensas em 2181 e 2198 cm^{-1} podem ser devido à presença de Nb^{5+} e seus sítios ácidos de Lewis, como relatado por Resini et al., 2009. Pode-se observar que com o aumento da temperatura de -100 a 50 $^{\circ}\text{C}$ ocorre uma diminuição das bandas em relação ao CO adsorvido, sugerindo ligações fracas com os sítios superficiais (Pérez-Osorio et al., 2007). A Figura 17 mostra os espectros IV na região do carbonato para a Hmpura e Hm-Nb10, monitorados em diferentes temperaturas.

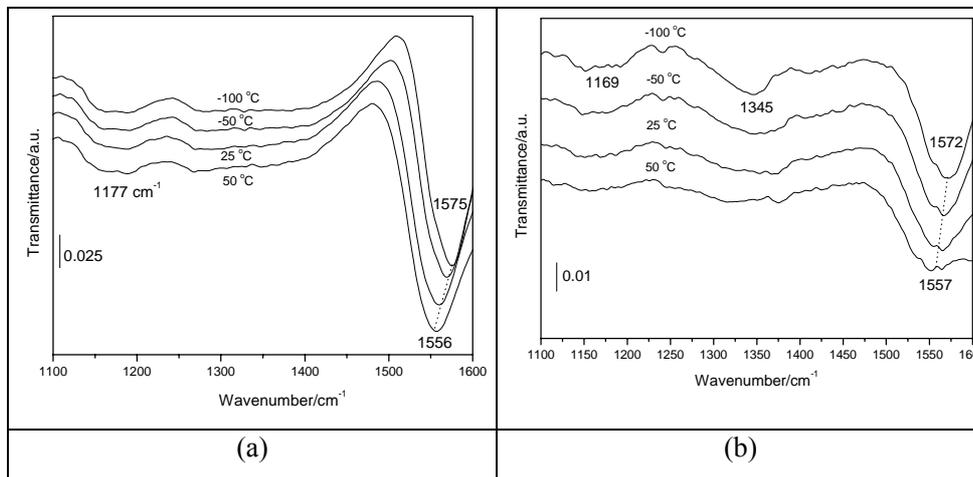


FIGURA 17 Espectros infravermelhos na região do carbonato para Hmpura (a) e Hm-Nb10 (b) após exposição dos catalisadores a 10 Torr de CO e subsequente vácuo por 20 min.

É interessante observar que esses sinais são mais intensos para hematita pura, sugerindo que a introdução de Nb^{5+} na estrutura da hematita modifica as propriedades superficiais dos catalisadores com formação preferencial de carbonatos para hematita pura durante a adsorção de CO (Oliveira et al., 2009;

Chakrabarty & Viswanathan, 2008). Uma interpretação plausível dessas mudanças é que a presença de íons Nb na superfície leva a uma reação redox mais difícil, provavelmente devido à forte interação CO-cátion superficial.

4.1.11 Métodos computacionais

A fim de se estudar com mais detalhes o mecanismo de reação e compreender a influência do Nióbio como dopante na determinação da atividade e seletividade do catalisador, alguns cálculos termodinâmicos foram realizados avaliando a estabilidade de hematitas dopadas ($\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$). A fim de obter as curvas de energia para a posição do elemento dopante (Nb), um átomo de Nb foi colocado em cada uma das quatro posições diferentes dentro da estrutura da hematita, ou seja, em cada uma das quatro camadas, usando a estrutura para a célula unitária da American Mineralogist Crystal Structure Database (Blake et al., 1966). A estrutura é apresentada na Figura 18.

Há um estado estável para átomos de Nb na camada superior do material (uma camada). A Figura 19 mostra as barreiras de energia de 3,01 e 6,15 kcal.mol⁻¹ para o íon Nb penetrar dentro do canal definido pela posição de Fe, dentro das camadas B e C, em 3,5 e 5,5 Å da camada superior, respectivamente.

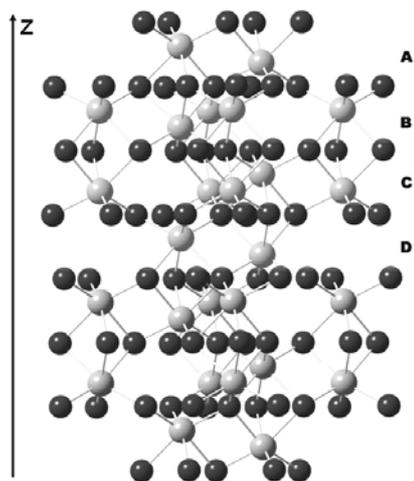


FIGURA 18 Estrutura da hematita, mostrando suas quatro camadas (A, B, C e D). As bolas de cinza e preto correspondem a ferro e íons de oxigênio, respectivamente.

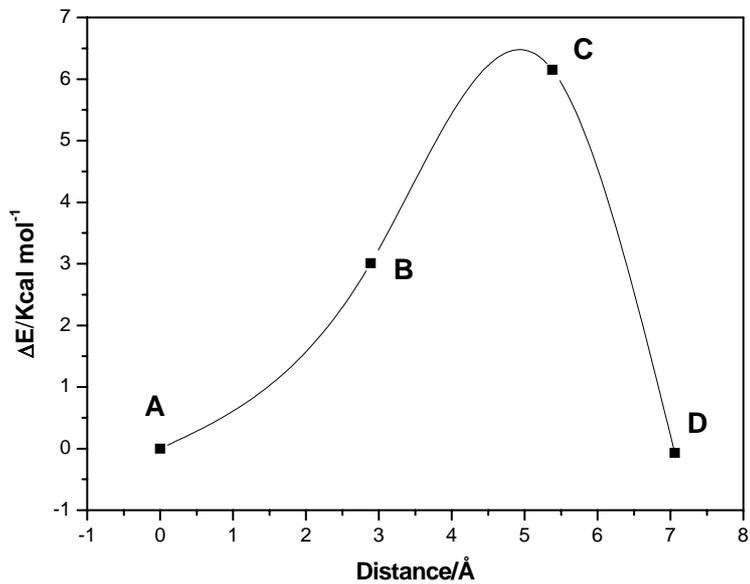


FIGURA 19 Curva de potencial energético obtida para a estrutura hematita dopada com nióbio, em A, B, C e D.

Nesse cenário, as substituições de Fe^{3+} por Nb^{5+} pode levar à criação de vacâncias e oxigênio na superfície da hematita. O número de sítios vacantes de oxigênio parece ser proporcional ao número de átomos de nióbio incorporados na hematita (Oliveira et al., 2008), sugerindo que a formação seletiva de propileno está claramente relacionada com o número de sítios vacantes, como mostrado no mecanismo (Figura 15).

4.2 Testes catalíticos

A atividade catalítica das hematitas foi testada em três tipos de reações em meio aquoso:

- (i) Decomposição de H_2O_2 ;
- (ii) Oxidação do corante azul de metileno na presença de H_2O_2 ;
- (iii) Oxidação do corante azul de metileno na presença de radiação ultravioleta.

4.2.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio

O H_2O_2 é um oxidante forte que pode ser aplicado no tratamento de efluentes. A possibilidade de se oxidar diferentes compostos orgânicos pelos intermediários radiculares gerados na decomposição do H_2O_2 tem motivado diversos estudos com esse agente oxidante (Silva et al., 2009; Gulkaya et al., 2006). A Figura 20 mostra os resultados de decomposição de peróxido de hidrogênio na presença dos catalisadores.

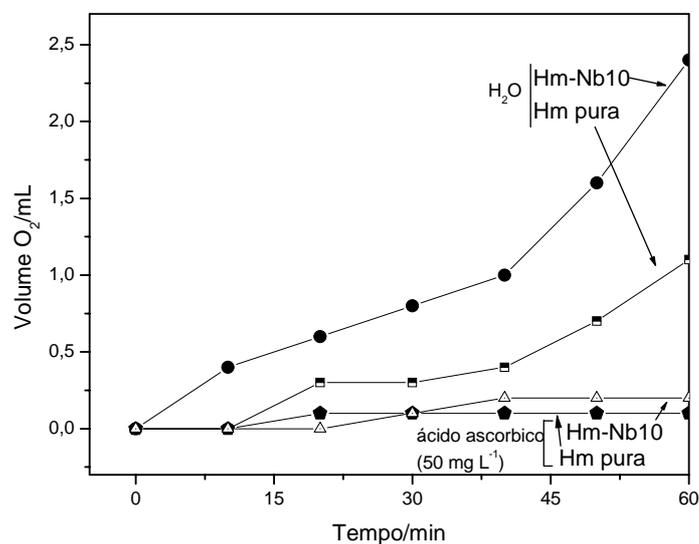
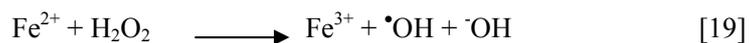
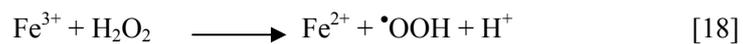


FIGURA 20 Decomposição de peróxido de hidrogênio, usando Hm pura ou Hm-Nb10 na presença de água ou ácido ascórbico.

O perfil de decomposição de H₂O₂ mostrado na Figura 18 mostra que tanto a hematita pura como o material dopado com nióbio apresentou baixa capacidade de decomposição de H₂O₂ nos primeiros 40 minutos de reação. Por outro lado, após esse tempo, ocorre um aumento significativo na capacidade de formação de O₂ a partir da decomposição de H₂O₂. Esses resultados sugerem que os materiais passam por um período de ativação. De fato, a literatura (Olasehinde *et al.*, 2008) relata que Fe (III) pode ser reduzido para Fe (II) pela reação com H₂O₂. O Fe (II) por sua vez, é conhecidamente muito ativo na decomposição de H₂O₂. As reações, envolvidas nesse processo são:



É importante observar ainda que essas reações quando efetuadas na presença de ácido ascórbico (capturador de radical) ocorre uma drástica diminuição da capacidade de liberação de O_2 . Esse resultado sugere a formação de radicais livres ($\cdot OH$) como intermediários, estes podem lavar a formação de O_2 , quanto à oxidação de compostos orgânicos (ORG), como mostrado na Figura 21.

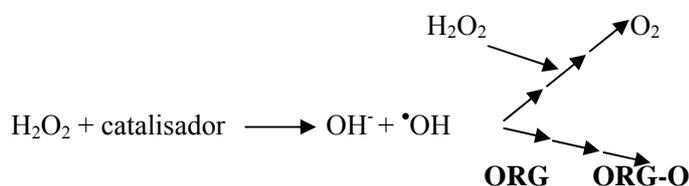


FIGURA 21 Esquema de decomposição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

4.2.2 Oxidação do corante azul de metileno na presença de H_2O_2 .

4.2.2.1 Cinética de oxidação

A fim de se avaliar a eficiência catalítica dos materiais na oxidação de compostos orgânicos frente à reação tipo Fenton, foi realizado um estudo cinético usando os catalisadores e H_2O_2 como oxidante (hematita + AM + H_2O_2). As reações de oxidação de azul de metileno foram acompanhadas por espectroscopia UV-visível, em 665 nm (Figura 22).

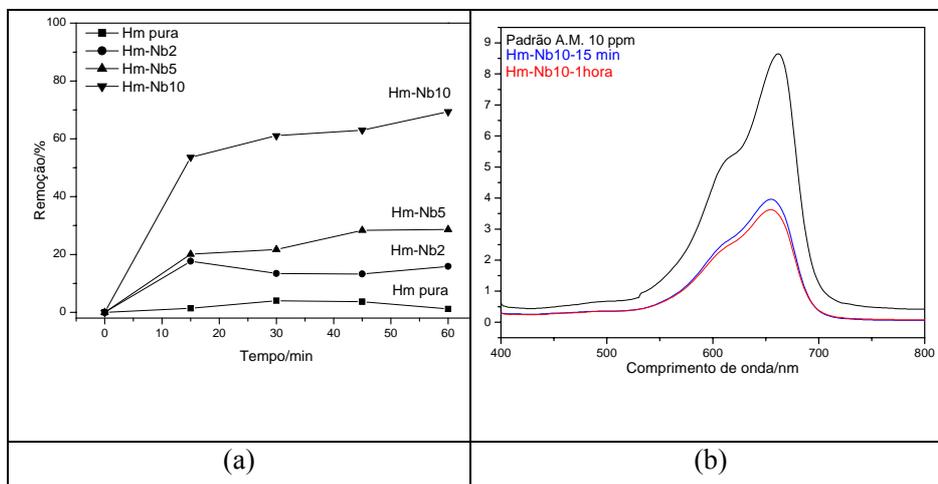


FIGURA 22 Cinética da oxidação do corante azul de metileno (10 mg L^{-1}) na presença de H_2O_2 (a) e varredura na região do visível para a amostra Hm-Nb10 (b).

A incorporação de nióbio nos materiais leva a um aumento na remoção da coloração da solução. Em apenas 15 minutos de reação ocorre aproximadamente 58% de remoção de cor para o material com maior teor de nióbio (Hm-Nb10). Enquanto para hematita pura podemos observar que após 60 minutos de reação a remoção do corante é praticamente nula.

No entanto, a remoção de cor da solução não significa que houve a oxidação completa do corante, assim a reação também é monitorada por espectrometria de massas com injeção via electrospray (ESI-MS) para ter informações sobre possíveis intermediários e mecanismo de reação.

4.2.2.2 Estudo por espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI-MS)

A análise por espectrometria de massas foi realizada apenas para o melhor material (Hm-Nb10) com 1 hora de reação. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 23.

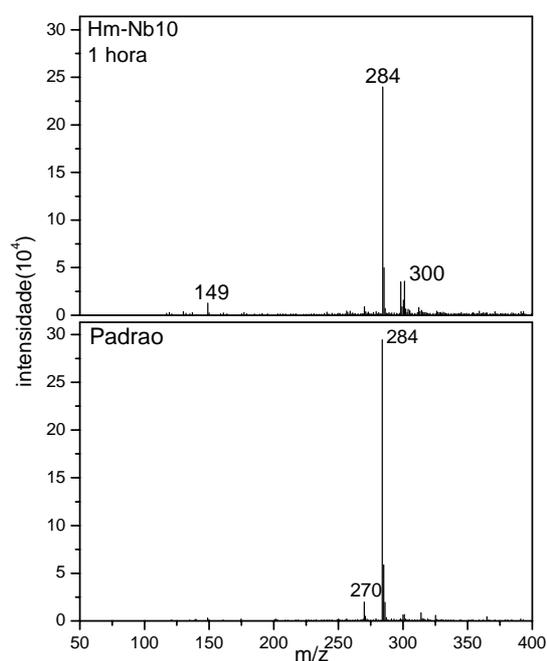


FIGURA 23 Estudos por ESI-MS da oxidação de azul de metileno na presença de H₂O₂.

Podemos observar para o espectro de massas da solução padrão de AM (10 mg L⁻¹) um sinal intenso com m/z = 284, referente a estrutura catiônica do corante azul de metileno. Para a reação usando a Hm-Nb10 com maior tempo de reação, na presença de H₂O₂ pode-se observar uma diminuição para o sinal referente ao padrão em m/z= 284, também podemos observar sinais com m/z=

300 que pode ser referente à hidroxilação do anel e um sinal em $m/z=149$ que é referente à quebra do anel (Figura 26).

4.2.3 Oxidação do corante azul de metileno na presença de luz ultravioleta

4.2.3.1 Cinética de oxidação

A fim de se avaliar a eficiência catalítica dos materiais na oxidação de compostos orgânicos frente à reação fotocatalítica (hematita + AM + luz UV), foi realizada uma cinética usando os materiais e radiação Ultravioleta. As reações de oxidação de azul de metileno foram acompanhadas novamente por espectroscopia UV-vis, em 665 nm. A cinética de remoção está apresentada na Figura 24.

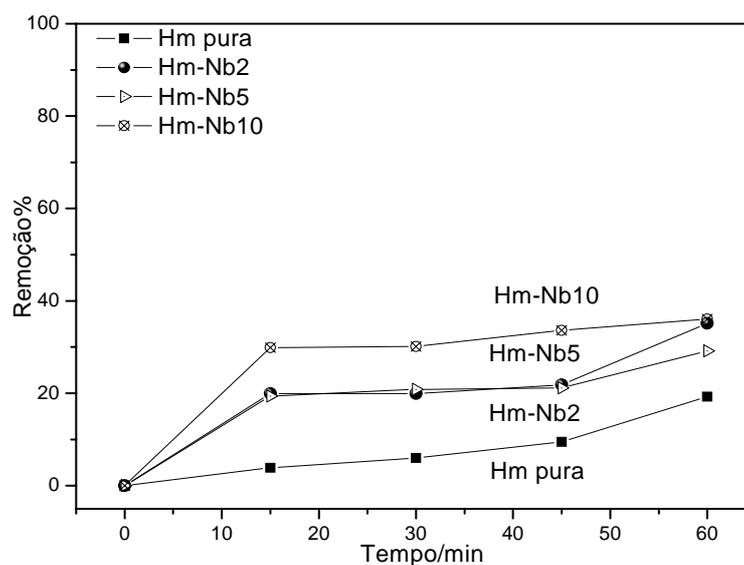


FIGURA 24 Cinética da oxidação do corante azul de metileno (10 mg L^{-1}) na presença de radiação ultravioleta.

Pela Figura 24, podemos observar que a incorporação de nióbio nos materiais leva a um ligeiro aumento na remoção da coloração da solução. Em 15 minutos de reação ocorre aproximadamente 35% de remoção de cor para o material com maior teor de nióbio (Hm-Nb10). Enquanto para hematita pura podemos observar que após 60 minutos de reação a remoção do corante é de aproximadamente 20%.

4.2.2.2 Estudo por espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI-MS)

A formação de intermediários de reação foi acompanhada por espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI/MS). Os resultados são mostrados na Figura 25.

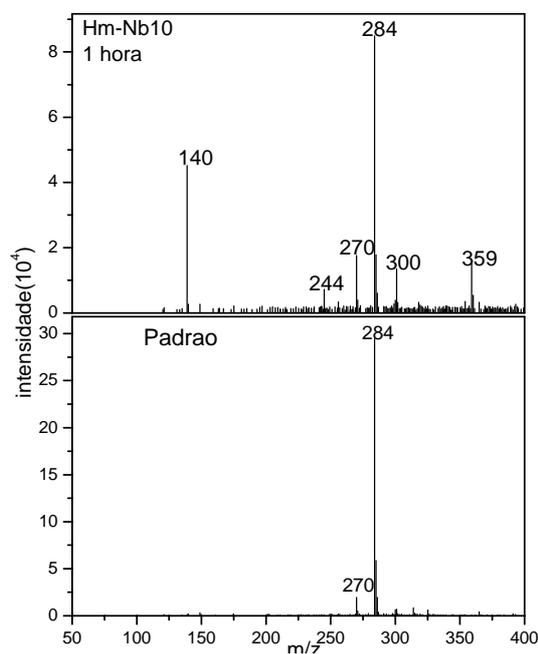


FIGURA 25 Estudos por espectrometria de massas (ESI-MS) da oxidação de azul de metileno na presença de Luz Ultravioleta.

Podemos observar para o espectro de massas da solução padrão de AM (10 mgL^{-1}) um sinal intenso com $m/z = 284$, referente a estrutura catiônica do corante azul de metileno. Para a reação usando a Hm-Nb10 com maior tempo de reação, na presença de radiação ultravioleta pode-se observar uma diminuição para o sinal referente ao padrão em $m/z = 284$, também podemos observar sinais com $m/z = 300$ e 359 que pode ser referente às sucessivas hidroxilações do anel e um sinal em $m/z = 140$ que é referente à quebra do anel (Figura 26).

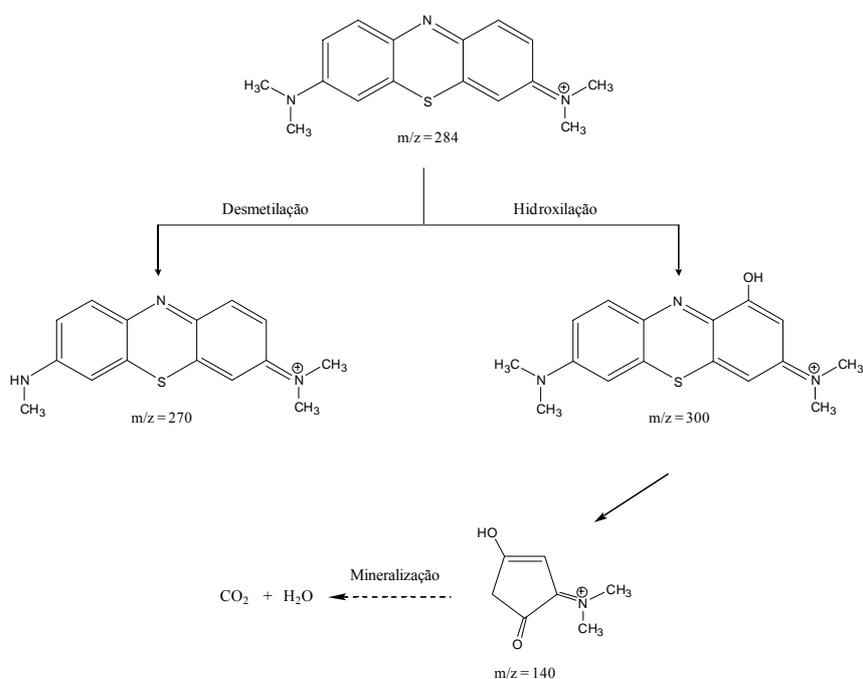


FIGURA 26 Estruturas propostas para os intermediários de reação.

As estruturas mostram uma demetilação, formando o sinal $m/z=270$ e uma hidroxilação do anel formando o sinal $m/z=300$, possivelmente seguida da quebra do anel com aparecimento do sinal $m/z=140$.

É interessante observar que intermediários mostrando a ruptura da estrutura do corante podem indicar uma possível mineralização do composto orgânico. Resultados via ESI-MS mostram que os materiais apresentam uma elevada atividade fotocatalítica, uma vez pôde-se confirmar que a descoloração ocorre pela ação dos radicais $\cdot\text{OH}$ gerados em meio aquoso.

4.2.3 Estudos por análise do teor de carbono orgânico total (COT).

A fim de se obter resultados sobre a quantidade de carbono oxidado completamente, foram realizadas análises do teor de carbono orgânico total, para o melhor catalisador (Hm-Nb10). Os resultados são mostrados na Figura 27.

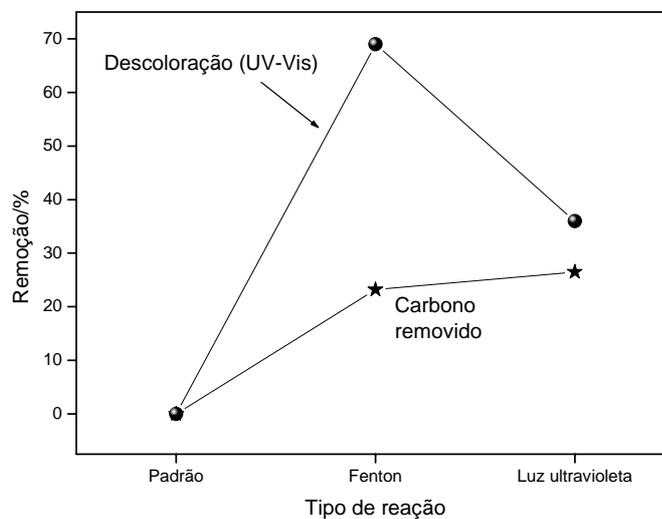


FIGURA 27 Perfil da descoloração e mineralização do corante nos diferentes sistemas catalisados por Hm-Nb10.

Observa-se que apesar da descoloração ser maior para a reação na presença de H_2O_2 , a remoção da carga orgânica é semelhante para a reação na presença de luz ultravioleta ou H_2O_2 . Na presença de H_2O_2 a quantidade de carbono orgânico removido foi de 23% enquanto que sob luz ultravioleta foi de 26%. Esses resultados indicam que para efluentes onde os compostos orgânicos não sejam tóxicos e apenas a descoloração seja necessário, o sistema Hm + ORG + H_2O_2 é o mais indicado. No entanto, sendo necessária a mineralização, ambos os sistemas poderiam ser empregados, avaliando-se apenas a viabilidade econômica de cada processo.

5 CONCLUSÃO

O nióbio pode gradualmente ser introduzido na estrutura da hematita para formar óxidos do tipo $\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$. As caracterizações empregadas no presente trabalho, dentre elas, a DRX, TEM e espectroscopia Mössbauer indicam a formação apenas da fase hematita mesmo no caso da amostra com elevado teor de nióbio (hm-Nb10). Além disso, outras técnicas de caracterização (EXAFS, TPR) sugerem que o nióbio substitui isomorficamente o ferro na estrutura da hematita. A presença do Nb na estrutura da hematita modificou a cristalinidade, a área superficial específica, e conseqüentemente, a atividade catalítica do óxido. Estudos de adsorção de CO e decomposição de isopropanol mostraram a alteração da reatividade dos materiais com a incorporação de Nb.

O material com maior teor de Nb apresentou elevada atividade catalítica em reações na presença de H_2O_2 (tipo Fenton) ou sob radiação ultravioleta (Fotocatálise). Pôde-se detectar a formação de intermediários de reação através da técnica ESI-MS, mostrando que ocorre ruptura da estrutura da molécula do corante. Além disso, análises de carbono orgânico total (COT) mostraram que ocorre mineralização do composto orgânico em meio aquoso. Uma possível seqüência do trabalho seria o emprego de efluentes industriais. Além de se efetuar um “scale-up” do processo visando aplicações em escalas maiores que as realizadas em escala de laboratório.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUAONLINE: revista digital da água saneamento e do meio ambiente. São Paulo, 2009. Disponível em: <<http://www.aguaonline.com.br>>. Acesso em: 23 jul. 2009.

ANASTÁCIO, A. S. **Processos redoxes de ferro e argilominerais:** caracterização, métodos de quantificação da especiação e modificações estruturais. 2007. 17 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Minas gerais, Belo Horizonte.

ANOTAI, J.; LU, M.; CHEWPREECHA, P. Kinetics of aniline degradation by Fenton and electro-Fenton processes. **Water Research**, New York, v. 40, n. 9, p. 1841-1847, May 2006.

ARMAROLI, T.; BUSCA, G.; CARLINI, C.; GIUTTARI, M.; GALLETTI, A. M. R.; SBRANA, G. Acid sites characterization of niobium phosphate catalysts and their activity in fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, Amsterdam, v. 151, n. 1/3, p. 233-246, Feb. 2000.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BARRERO, C. A.; ARPE, J.; SILEO, E.; SÁNCHEZ, L. C.; ZYSLER, R.; SARAGOVI, C. Changes in the structural and magnetic properties of Ni-substituted hematite prepared from metal oxinates. **Physics and Chemistry of Minerals**, New York, v. 31, n. 9, p. 625-632, Dec. 2004.

BLAKE, R. L.; HESSEVICK, R. E.; ZOLTAI, T.; FINGER, L. W. Refinement of the hematite structure. **American Mineralogist**, Washington, v. 51, n. 1/2, p. 123-129, Jan./Feb. 1966.

BOMFIM, H. E. L.; OLIVEIRA, A. C.; RANGEL, M. C. Effect of zinco on the catalytic activity of hematite in ethylbenzene dehydrogenation. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, Amsterdam, v. 80, n. 2, p. 359-364, Nov. 2003.

BOZZI, A.; YURANOVA, T.; MIELCZARSKI, E.; MIELCZARSKI, J.; BUFFAT, P. A.; LAÍS, P.; KIWI, J. superior biodegradability mediated by immobilized fe-fabrics of waste waters compared to fenton homogeneous reactions. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 42, n. 3, p. 289-303, May 2003.

BRAGA, V. S.; GARCIA, F. A. C.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. Copper oxide and niobium pentoxide supported on silica-alumina: synthesis, characterization, and application on diesel soot oxidation. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 247, n. 1, p. 68-77, Apr. 2007.

BRASIL. Lei n. 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. **Diário Oficial da União**, Brasília, 8 de jan. 1987. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L9433.htm>. Acessado em: 23 jul. 2009.

BULL, R. A.; ZEFF, J. D. Hydrogen peroxide in advanced oxidation process for treatment of industrial process and contaminated groundwater. In: ECKENFELDER, W. W.; BOWERS, A. R.; ROTH, J. A. **Chemical oxidation: technologies for the nineties**. Lancaster: Technomic, 1991, p.26-36.

CHAKRABARTY, D. K.; VISWANATHAN, B. **Heterogeneous catalysis**. Nova Delhi: New Age International, 2008.

CHEN, Q.; WU, P.; LI, Y.; ZHU, N.; DANG, Z. Heterogeneous photo-Fenton photodegradation of reactive brilliant orange X-GN over iron-pillared montmorillonite under visible irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 168, n. 2/3, p. 901-908, Sept. 2009.

CHUNG, K. T.; CERNIGLIA, C. E. Mutagenicity of azo dyes: structure-activity relationships. **Mutation Research: reviews in genetic toxicology**. Amsterdam, v. 277, n. 3, p. 201-220, Sept. 1992.

COELHO, A. D. **Tratamento das águas ácidas de refinaria de petróleo pelos processos Fenton e foto-Fenton**. 2004. 13 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

COELHO, A.; CASTRO, A. V.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA JUNIOR, G. L. Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 137, n. 1, p. 178-184, Sept. 2006.

COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO. **CBMM**: inovar, respeitar, competir. São Paulo, 2009. Disponível em: <<http://www.cbmm.com.br/portug/index.html>>. Acesso em: 25 jan. 2009.

CONCHON, J. A. Tratamento de efluentes na indústria têxtil. **Base**: revista têxtil, São Paulo, v.123, p.1-5, 1999.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN U. **The iron oxides**. 3. ed. New York: J. Wiley, 2003. 117 p.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxide**. 3. ed. New York: Weinheim, 2003. 63 p.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxide**: structure, properties, reactions occurrences and uses. 2. ed. New York: J. Wiley, 1998.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxide**: structure, properties, reactions occurrences and uses. 2. ed. New York: J. Wiley, 2003.

COSTA, R. C. C. **Aplicação de óxidos de ferro em novos processos avançados de oxidação**. 2005. 145 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

COSTA, R. C. C.; LELIS, M. F. F.; OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; RIOS, R. R. V. A.; SILVA, C. N.; LAGO, R. M. Novel active heterogeneous fenton system based on $Fe_{3-x}M_xO_4$ (Fe, Co, Mn, Ni): the role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 129, n. 1/3, p.171-178, Feb. 2006.

CUNHA, E. F. F.; RAMALHO, T. C.; ALENCASTRO, R. B. Theoretical study of adiabatic and vertical electron affinity of radiosensitizers in solution: part 2, analogues of tirapazamine. **Journal of Theoretical & Computational Chemistry**, New Jersey, v. 3, n. 1, p. 1-13, 2004.

FERREIRA, O. P. **Desenvolvimento de materiais porosos biodimensionais, à base de Al^{3+} e M^{2+} (Zn, Mg), para uso na remediação de efluentes de indústrias têxteis.** 2001. 132 p. Dissertação (Mestrado em Química do Estado Sólido) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

FLORES, Y.; FLORES, R.; GALLEGOS, A. A. Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system reactive black 5/ H_2O_2 . **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, Amsterdam, v. 281, n. 1/2, p. 184-191, Feb. 2008.

FREITAS, A. M. **Utilização de processos oxidativos avançados para remediação de águas contaminadas por toxinas produzidas por cianobactérias.** 2008 15 p. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

GE, J.; HUYNH, T.; HU, Y.; YIN, Y. Hierarchical magnetite/silica nanoassemblies as magnetically recoverable catalyst-supports. **Nano Letters**, Whashington, v. 8, n. 3, p. 931, Feb. 2008.

GIORDANO, G.; PERATHONER, S.; CENTI, G.; DE ROSA, S.; GRANATO, T.; KATOVIC, A.; SICILIANO, A.; TAGARELLI, A.; TRIPICCHIO, F. Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of olive oil mill wastewaters using cu-zeolite and cu-pillared clay catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 124, n. 3/4, p. 240–246, June 2007.

GLEASON, N. R.; ZAERA, F. Thermal conversion of 2-propyl iodide on O/Ni(100): changes in product distribution with varying oxygen coverages. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 169, n. 1, p. 365-381, July 1997.

GONÇALVES, M. **Preparação e impregnação de carvão ativado com ferro ou cromo para aplicação em processo de descontaminação ambiental.** 2008. 17 p. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

GROMBONI, C. F. **Estudo comparativo da eficiência de diferentes processos oxidativos para o tratamento de águas residuais contendo compostos orgânicos poluentes.** 2008. 32 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

GUERRERO-PÉREZ, M. O.; BAÑARES, M. A. Niobium as promoting agent for selective oxidation reactions. **Catalysis today**, Amsterdam, v. 142, n. 3/4, p. 245-251, Apr. 2009.

GULKAYA, I.; SURUCU, G. A.; DILEK, F. B. Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 136, n. 3, p. 763-769, Aug. 2006.

HERRMANN, J. M.; DUCHAMP, C.; KARKMAZ, M.; HOAI, B. T.; LACHHEB, H.; PUZENAT, E.; GUILLARD, C. Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 146, n. 3, p. 624-629, July 2007.

HU, Y.; KLEIMAN-SHWARSSTEIN, A.; FORMAN, A.; HAZEN, D.; PARK, J.; MCFARLAND, E. W. Pt-doped α -Fe₂O₃ thin films active for photoelectrochemical water splitting. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 20, n. 12, p. 30803-3805, June 2008.

IVANOVA, S.; VANHAECKE, E.; DREIBINE, L.; LOUIS, B.; PHAM, C.; PHAM-HUU, C. Binderless HZSM-5 coating on α -SiC for different alcohols dehydration. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 359, n. 1/2, p. 151-157, May 2009.

KANDORI, K.; HORI, N.; ISHIKAWA, T. Preparation of mesoporous hematite particles by a forced hydrolysis reaction accompanying a peptide production reaction. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, Amsterdam, v. 290, n. 1/3, p. 280-287, Nov. 2006.

KHAN, A.; SMIRNIOTIS, P. G. Relationship between temperature-programmed reduction profile and activity of modified ferrite-based catalysts for WGS reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, Amsterdam, v. 280, n. 1/2, p. 43-51, Feb. 2008.

KRISHNAMOORTHY, S. L. S.; LI, A.; MEITZNER, G. D.; IGLESIA, E. Promoted iron-based catalysts for the fischer-tropsch synthesis: design, synthesis, site densities, and catalytic properties. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 206, n. 2, p. 202-217, Mar. 2002.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, Jan. 2002.

LEE, I.; MORALES, R.; ALBITER, M. A.; ZAERA, F. Synthesis of heterogeneous catalysts with shaped platinum particles to control reaction selectivity. **Science**, Washington, v. 105, n. 40, p. 15241-15246, Oct. 2008.

LIN, S. S.; GUROL, M. D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications. **Environmental Science Technology**, Washington, v. 10, n. 32, p. 1417-1423, May 1998.

LIU, H. Y.; GAO, L. Preparation and properties of nanocrystalline α -Fe₂O₃-sensitized TiO₂ nanosheets as a visible light photocatalyst. **Journal of the American Ceramic Society**, New York, v. 89, n. 1, p. 370-373, Jan. 2006.

LU, G.; LINSEBIGLER, A.; YATES JUNIOR, J. T. Photooxidation of CH₃Cl on TiO₂ (110)-A mechanism not involving H₂O. **Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 99, n. 19, p.7626-7631, May 1995.

LUCAS, M. S.; DIAS, A. A.; SAMPAIO, A.; AMARAL, C.; PERES, J. A. Degradation of a textile reactive Azo dye by a combined chemical-biological process: fenton's reagent-yeast. **Watre Research**, New York, v. 41, n. 5, p.1103-1109, Mar 2007.

MAGALHÃES, F. **Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações no tratamento de efluentes aquosos**. 2008. 25 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Minas gerais, Belo Horizonte.

MAGALHÃES, F.; PEREIRA, M. C.; BOTREL, S. E. C.; FABRIS, J. D.; MACEDO, W. A.; MEDONÇA, R.; LAGO, R. M.; OLIVEIRA, L. C. A. Cr-containing magnetites Fe_{3-x}Cr_xO₄: the role of Cr³⁺ and Fe²⁺ on the stability and reactivity towards H₂O₂ reactions. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 332, n. 1, p. 115-123, Nov. 2007.

MASERAS, F.; MOROKUMA, K. J. IMOMM: a new integrated *ab initio* + molecular mechanics geometry optimization scheme of equilibrium structures and transition states. **Journal of Computational Chemistry**, New York, v. 16, n. 9, p. 1170-1179, 1995.

MORAIS, S. G. **Processo fotocatalítico combinado com sistemas biológicos no tratamento de efluentes têxteis**. 1999. 141 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

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

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 1, p. 69-72, jan. 1998.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 400-408, mar 2007.

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

OLASEHINDE, E. F.; MAKINO, S.; KONDO, H.; TAKEDA, K.; SAKUGAWA, H. Application of Fenton reaction for nanomolar determination of hydrogen peroxide in seawater. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 627, n. 2, p.270-276, Oct. 2008.

OLIVEIRA, L. C. A.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; RAMALHO, T. C.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C.; SAPAG, K. A new catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water *via* heterogeneous Fenton mechanisms. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 316, n. 1, p. 117-124, Jan. 2007.

OLIVEIRA, L. C. A.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; RAMALHO, T. C.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C.; SAPAG, K.; PEREIRA, M. A new catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water *via* heterogeneous Fenton mechanisms. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 316, n. 1, p. 117-124, Jan 2007.

OLIVEIRA, L. C. A.; RAMALHO, T. C.; SOUZA, E. F.; GONÇALVES, M. OLIVEIRA, D. Q. L.; PEREIRA, M. C.; FABRIS, J. D. Catalytic properties of goethite prepared in the presence of Nb on oxidation reactions in water: Computational and experimental studies. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 83, n. 3/4, p. 167-175, Sept. 2008.

OLIVEIRA, L. C. A.; ZAERA, F. LEE, I.; LIMA, D. Q.; RAMALHO, T. C.; SILVA, A. C.; FONSECA, E. M. B. Nb-doped hematites for decomposition of isopropanol: evidence of surface reactivity by *in situ* CO adsorption. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 368, n. 1/2, p. 17-21, Oct. 2009.

PEREIRA, C. C. M.; LACHTER, E. R. Alkylation of toluene and anisole with 1-octen-3-ol over niobium catalysts. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 266, n. 1, p. 67-72, July 2004.

PÉREZ-OSORIO, G.; CASTILLÓN, F.; SIMAKOV, A.; TIZNADO, H.; ZAERA, F.; FUENTES, F. S. Effect of ceria–zirconia ratio on the interaction of CO with PdO/Al₂O₃–(Ce_x–Zr_{1-x})O₂ catalysts prepared by sol-gel method. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 69, n. 3/4, p. 219-225, Jan. 2007.

RAMOS, M. S.; SANTOS, M. S.; GOMES, L. P.; ALBORNOZ, A.; RANGEL, M. C. The influence of dopants on the catalytic activity of hematite in the ethylbenzene dehydrogenation. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 341, n. 1/2, p. 12-17, June 2008.

RENGIFO-HERRERA, J. A.; PULGARIN, C. Photocatalytic activity of N, S co-doped and N-doped commercial anatase TiO₂ powders towards phenol oxidation and E. coli inactivation under simulated solar light irradiation. **Solar Energy**, Kidlton, v. 84, n. 1, p.37-43, Jan. 2010.

RESINI, C.; VENKOV, T.; HADJIIVANOV, K.; PRESTO, S.; RIANI, P.; MARAZZA, R.; RAMIS, G.; BUSCA, G. An FTIR study of the dispersed Ni species on Ni-YSZ catalysts. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 353, n. 1, p. 137-143, Jan. 2009

RODRIGUES, A. N. M. **Estudo de um processo combinado para tratamento das águas residuárias da indústria de papel e celulose**. 2000. 150 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

SANTOS, A. M. M. M.; MONTEIRO FILHA, D. C. Cadeia têxtil: estruturas e estratégia no comércio exterior. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 15, p. 113-136, Mar. 2002.

SHI, F.; TSE, M. K.; POHL, M.; RADNIK, J.; BRÜCKNER, A.; ZHANG, S.; BELLER, M. Nano-iron oxide-catalyzed selective oxidations of alcohols and olefins with hydrogen peroxide. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, Amsterdam, v. 292, n. 1/2, p. 28-35, Sep. 2008.

SILVA, A. C.; OLIVEIRA, D. Q. L.; OLIVEIRA, L. C. A.; ANASTÁCIO, A. S.; RAMALHO, T. C.; LOPES, J. H.; CARVALHO, H. W. P.; TORRES, C. E. R. Nb-containing hematites Fe_{2-x}Nb_xO₃: The role of Nb⁵⁺ on the reactivity in presence of the H₂O₂ or ultraviolet light. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 357, n. 1, p. 79-84, Mar. 2009.

SILVA, L. P. **Modificação e imobilização de TiO₂ visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea.** 2007. 113 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

SMIT, G.; ZRNCEVIC, S.; LÁZÁR, K. Adsorption and low-temperature oxidation of CO over iron oxides. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, Amsterdam, v. 252, n. 1/2, p.103-106, June 2006.

SOBCZACK, I.; KIERONCZYK, N.; TREJDA, M.; ZIOLEK, M. Gold, vanadium and niobium containing MCM-41 material: catalytic properties in methanol oxidation. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 139, n. 3, 188-195, Dec. 2008.

SUN, Y.; XIA, Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. **Science**, Washington, v. 298, n. 5601, p. 2176-2179, Dec. 2002.

TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 78, n. 1/4, p. 65-77, Feb. 2003.

TANABE, K.; OKAZAKI, S. Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 135, n. 2, p. 191-218, Dec. 1995.

TIZNADO, H.; FUENTES, S.; ZAERA, F. Infrared study of CO adsorbed on Pd/Al₂O₃-ZrO₂: effect of zirconia added by impregnation. **Langmuir**, Washington, v. 20, n. 24, p. 10490-10497, Nov. 2004.

TULLIANI, J. M.; BONVILLE, P. Influence of the dopants on the electrical resistance of hematite-based humidity sensors. **Ceramics International**, Faenza, v. 31, n. 4, p. 507-514, 2005.

WONG, J. C. S.; LINSEBIGLER, A.; LU, G.; FAN, J.; YATES JUNIOR, J. T. Photooxidation of CH₃Cl on TiO₂ (110) single-crystal and powdered TiO₂ superfaces. **Journal of Physical Chemistry**, Whashington, v. 99, n. 1, p.335-344, Jan. 1995.

ZAERA, F. Infrared and molecular beam studies of chemical reactions on solid surfaces. **International Reviews Physical Chemistry**, London, v. 21, n. 3, p.433-471, July 2002.

ZHANG, L.; KANKI, T.; SANO, N.; TOYODA, A. Photocatalytic degradation of organic compounds in aqueous solution by a tio -coated rotating-drum reactor using solar light. **Solar Energy**, Kidlington, v. 70, n. 4, p. 331-337, 2001.

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