

## Estudo experimental e teórico das propriedades estruturais e eletrônicas da maghemita dopada com cobre (Cu- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

**Maira dos S. Pires**<sup>1</sup> (PG), **Telles C. Silva**<sup>1</sup> (PG), **Silviana Corrêa**<sup>1</sup> (PG), **Francisco G. E. Nogueira**<sup>2</sup> (PG), **Marcus V. J. Rocha**<sup>1</sup> (PG), **Alexandre A. de Castro**<sup>1</sup> (IC), **Teodorico de C. Ramalho**<sup>\*1</sup> (PQ).

<sup>1</sup>Laboratório de Modelagem Molecular. Departamento de Química. Universidade Federal de Lavras, Campus Universitário. CEP 37200-000, Lavras-MG, Brasil.

<sup>2</sup>Laboratório de Química. Departamento de Química. Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, Campus São Carlos. CEP 13566-590, São Carlos-SP, Brasil.

Palavras Chave: Maghemita, catálise, DFT.

### Introdução

Maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é um mineral de forte caráter magnético, que apresenta uma estrutura espinélio inverso. Este material é utilizado em várias áreas, incluindo a catálise.<sup>1</sup> Suas propriedades físicas e químicas podem ser ajustadas mediante alteração dos íons metálicos inseridos na rede cristalina.<sup>2</sup> Neste sentido, a dopagem com cobre (Cu) se mostrou promissora para catalisadores de reações de degradação de compostos orgânicos em reações do tipo Fenton Heterogêneo.<sup>3</sup>

Tendo em vista a importância desse mineral para catálise, o objetivo deste trabalho é o estudo das propriedades estruturais e eletrônicas da maghemita dopada com cobre. Para isto, serão aplicadas técnicas experimentais, como Difração de Raios-X (DRX), além de cálculos computacionais em condições periódicas utilizando o método DFT.

### Resultados e Discussão

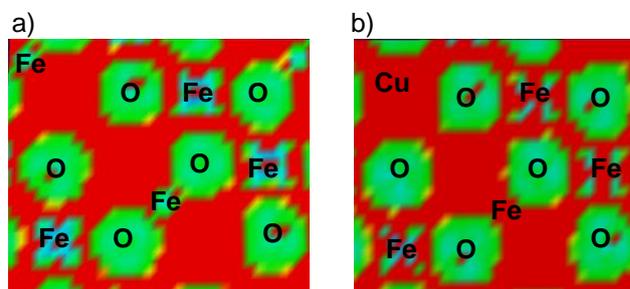
O material FeCu300 foi preparado pelo método dos precursores poliméricos a 300 °C.<sup>4</sup> Os cálculos teóricos foram realizados em condições periódicas com o método DFT utilizando o funcional PBE e função de base TZP no programa BAND. As superfícies da maghemita pura e da maghemita dopada foram otimizadas no intuito de analisar a influência da substituição isomórfica do Cu na barreira de ativação.

Por DRX, a predominância da fase (Cu- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi observada através da caracterização pelos planos (311), (220) e (440). O parâmetro de rede  $a = 8.33$  também confirma a presença da fase maghemita. De acordo com os resultados teóricos, uma diminuição de 2,45 eV foi observada no band gap da maghemita após a dopagem. Este comportamento sugere que o novo material pode ser ativado com radiações de comprimentos de ondas maiores, o que favorece a transferência eletrônica e, conseqüentemente, promove um aumento da atividade fotocatalítica.

A análise por espectroscopia de absorção de raios X próxima à borda (XANES) indica a presença de íons ferro (Fe) em estado de oxidação Fe<sup>2+</sup>. Isto pode ter ocorrido devido à dopagem com íons Cu, uma vez que na maghemita pura são encontradas apenas espécies Fe<sup>3+</sup>.

Por meio dos mapas das superfícies (Figura 2) podemos observar que o Cu realmente promove modificação na superfície, criando regiões mais positivas. Isto pode favorecer processos Fenton, uma vez que o Cu catalisa reações de decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gerando radicais OH.

Ainda a partir do estudo das densidades de cargas, foi possível constatar que houve uma diminuição nos valores das cargas dos átomos de Fe após a dopagem, o que corrobora com dados obtidos por XANES.



**Figura 2.** Densidade de cargas dos átomos na maghemita pura (Figura a) e dopada com Cu (Figura b).

### Conclusões

A Cu- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi sintetizada com sucesso, permitindo análise satisfatória de DRX. Os cálculos teóricos apontaram que a superfície modificada é promissora tanto para aplicação fotocatalítica quanto para reação Fenton Heterogênea.

### Agradecimentos

Ao DQI e ao CNPQ

<sup>1</sup> Goulart, A.T.; et al. *Phys. Chem. Miner.* **1996**, 25, 63.

<sup>2</sup> Romero, E.; Soto, R.; Durán, P.; Herguido, J.; Penã, J.A. *Int. J. Hydrogen Energy.* **2012**, 37, 6978.

<sup>3</sup> Perez- Benito, J.F.; *J. Inorg. Biochem.* **2004**, 98, 430.

<sup>4</sup> Tu, H.; et al. *J. Power Sources.* **2011**, 196, 3109.