

# Estudos teóricos e experimentais das propriedades catalíticas de goethitas dopadas com nióbio ( $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{OOH}$ ): evidências de mecanismos competitivos para reações do tipo Fenton heterogêneo.

Eugenio F. Souza<sup>1</sup> (IC), Luiz Carlos A. Oliveira<sup>1</sup> (PQ), Teodorico C. Ramalho<sup>1</sup> (PQ), Maraisa Gonçalves<sup>1</sup> (PG), Diana Q. L. Oliveira<sup>1</sup>(PG), Gustavo H. Luz (IC). [teo@ufla.br](mailto:teo@ufla.br)

<sup>1</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Caixa Postal 37, CEP 37200-000, Lavras, Minas Gerais, Brasil.

Palavras Chave: *Palavras Chave: reação Fenton, óxido de ferro, química computacional.*

## Introdução

Usando-se  $\text{Fe}^{2+}$  e peróxido de hidrogênio, muitas moléculas orgânicas podem ser oxidadas em meio aquoso. Esse sistema, conhecido como reação Fenton, tem seu grande poder oxidativo proveniente da decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $\text{OH}^-$  e radicais  $^*\text{OH}$ , em meio ácido [1].

No presente trabalho, nosso grupo, estudou com o auxílio de métodos teóricos e experimentais, a possibilidade de um novo mecanismo e a estabilidade das estruturas da reação Fenton com o composto orgânico azul-de-metileno (molécula modelo). Foram utilizados como catalisadores goethitas sintetizadas (puras e dopadas com diferentes teores de nióbio: 3%, 10% e 30% em massa), obtendo materiais do tipo  $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{OOH}$ .

## Resultados e Discussão

A caracterização dos materiais por espectroscopia Mössbauer (Fig. 1), mostrou a formação apenas da fase goethita, sem a presença de impurezas. Pode-se observar ainda que na medida em que aumenta o teor de nióbio na estrutura da goethita, obtém-se materiais com menor tamanho de partícula, observado pelo desvio da linha base nos espectros e formação do duplete (relaxação). De acordo com outros autores, esse fenômeno pode sugerir ainda o aumento de sítios vacantes de oxigênio [2].

A amostra com maior teor de nióbio substituído (30%) apresentou maior atividade catalítica com relação à degradação do azul de metileno. Análises via electrospray acoplado a espectrometria de massas da degradação do corante, acusaram a existência de intermediários apresentando sinais  $m/z$  de 284, 270, 227 e 187. Em um trabalho recente do nosso grupo, sobre a oxidação do corante azul de metileno foram observados sinais  $m/z=300$ , 316 e 332, típicos de hidroxilação dos anéis aromáticos do corante, que ocorrem em sistemas radiculares do tipo Fenton [4]. A ausência destes sinais nos primeiros 60 minutos e o aumento do número de sítios de vacância como sugerido pela espectroscopia Mössbauer, podem ser indícios que o mecanismo de degradação não ocorre exclusivamente via processo radicalar com a formação de  $\text{OH}^*$ .

Cálculos teóricos do caminho de reação, em nível b3lyp/6-31g, confirmam esta hipótese: não há preferencialmente formação de  $^*\text{OH}$  nas reações de oxidação. A reação somente apresenta sinais  $m/z$  característicos do processo radicalar (105, 129 e 351) [4] após 180 min. Isto sugere um estado de competição entre os mecanismos por sítios de vacância e por formação de radicais hidroxila em materiais do tipo  $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{OOH}$ .

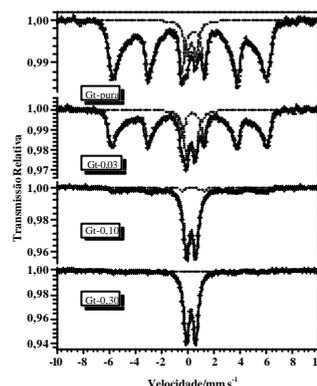


Figura 1. Espectros Mössbauer das goethitas contendo nióbio.

## Conclusões

Goethitas dopadas com nióbio foram sintetizadas pelo método da co-precipitação, fornecendo materiais com pequeno tamanho de partícula. Nossos resultados indicam, para goethitas substituídas com altos teores de nióbio (30% em massa), a ocorrência de dois mecanismos competitivos para degradação do corante: sítios de vacância de oxigênio (preferencial), e via processo radicalar (Fenton clássico).

## Agradecimentos

Fapemig e CNPq.

1 Costa, R.C.C.; Lelis, F.; Oliveira, L.C.A.; Fabris, J.D.; Ardisson, J.D.; Rios, R.R.A.; Silva, C.N.; Lago, R.M.; Catal. Commun. **2003**, 4, 525.

2 Curtis, M. D.; Shiu, K.; Butler, W. M. e Huffmann, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3335.

3. Bocquet, S.; Pollard, R.J.; Cashion, J. D.; *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 11657.

4 L. C.A. Oliveira, M. Goncalves, M.C. Guerreiro a, T.C. Ramalho,  
J.D. Pereira, K. Sapag. *Applied Catalysis A: General* 316 (2007) 117–  
124.