

SÍNTESE E PROPRIEDADES CATALÍTICAS EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE GOETHITAS CONTENDO NÍOBIO

Luiz C. A. Oliveira*, Maraísa Gonçalves, Diana Q. L. Oliveira e Aline L. N. Guarieiro

Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, CP 37, 37200-000 Lavras - MG, Brasil

Márcio C. Pereira

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte - MG, Brasil

Recebido em 5/7/06; aceito em 6/10/06; publicado na web em 27/4/07

SYNTHESIS AND CATALYTIC PROPERTIES ON OXIDATION REACTION OF GOETHITE CONTAINING NIOBIUM. Nb-substituted goethites have been prepared and characterized by Mössbauer spectroscopy, XRD, SEM and BET surface area measurements. Mössbauer and XRD analyses suggested that Nb replaces Fe³⁺ in the structure with duplet formation. The insertion of Nb into the goethite structure caused a significant increase in the BET surface area of the material. The prepared α -Fe_{1-x}Nb_xOOH was investigated for the H₂O₂ decomposition to O₂ and for the Fenton reaction to oxidize the dye methylene blue. It was observed that the introduction of Nb in to goethite produced a strong increase in the activity of oxidation of the dye contaminant by H₂O₂.

Keywords: goethite; niobium; oxidation.

INTRODUÇÃO

As reações envolvendo a decomposição de peróxido de hidrogênio catalisada por óxidos de ferro, para gerar radical [•]OH, têm recebido atenção especial devido às vantagens em relação ao processo homogêneo clássico envolvendo sais solúveis de ferro (reação Fenton). Dentre essas vantagens, pode-se destacar: são sistemas heterogêneos, facilitando todas as operações no tratamento do efluente; operam em pH neutro, não necessitando etapas de acidificação (pH 3), posterior neutralização, evitando assim a geração de lodo e, o sistema pode ser reciclado/regenerado pela redução do Fe³⁺ superficial.

Recentemente, alguns pesquisadores desenvolveram um novo sistema Fenton heterogêneo, baseado em óxidos de ferro do tipo Fe_{3-x}M_xO₄ (onde M = Ni, Co, Mn) e compósitos envolvendo as espécies Fe⁰/Fe₃O₄¹⁻⁵, que se mostraram altamente eficientes para a oxidação de contaminantes orgânicos em efluentes aquosos utilizando H₂O₂, O₃ ou mesmo O₂.

Os métodos mais comumente empregados para tratamento de efluentes industriais são os processos biológicos e físico-químicos. No entanto, estudos têm mostrado que alguns contaminantes industriais, principalmente corantes têxteis, devido à sua complexa constituição química, são resistentes à degradação biológica, dificultando a remoção desses compostos dos efluentes⁶⁻⁸. Os processos físico-químicos, como coagulação/floculação, adsorção com carvão ativado e membranas são tecnologias que apenas transferem o poluente de fase, não resolvendo essencialmente o problema⁹⁻¹¹. Mais recentemente, uma classe de compostos de ferro, as goethitas, tem recebido considerável atenção no uso como catalisadores em reações de sistemas do tipo Fenton. A goethita, α -FeOOH, possui uma estrutura menos compacta que outros óxidos de ferro, como a magnetita ou hematita que são óxidos comumente empregados nessas reações. Isso faz com que a substituição isomórfica na estrutura da goethita¹² seja mais eficiente, o que contribui para um considerável aumento na atividade catalítica em sistemas Fenton heterogêneo. Além disso, as goethitas são mais facilmente sintetizadas, com diferentes rotas de obtenção e, ainda,

podem ser encontradas com facilidade na natureza¹³.

No presente trabalho, goethitas contendo diferentes teores de nióbio foram sintetizadas, obtendo-se materiais do tipo α -Fe_{1-x}Nb_xOOH (0 < x < 0,3). Os materiais foram testados na decomposição de peróxido de hidrogênio e na oxidação do corante orgânico azul de metileno.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntese das goethitas

A síntese da goethita foi realizada segundo metodologia descrita por Cornell e Schwertmann¹⁴, gotejando lentamente 180 mL de NaOH (5 M) em um béquer contendo 100 mL de FeCl₃.6H₂O (1M), sob agitação constante (200 rpm). Em seguida, foram adicionados 2 L de água destilada e deixado em estufa à 60 °C por 72 h, sendo que após esse período o precipitado foi lavado até a neutralidade. Para as goethitas substituídas foram adicionados o sal de nióbio, NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)](H₂O)_n (CBMM), nas proporções de 3, 10 e 30% em massa com relação ao sal de ferro empregado.

Caracterização dos materiais

Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios-X (DRX), Philips, com variação angular de 20-80° (2 θ), radiação de CoK α (λ = 1.78897 Å) e velocidade de exposição de 1°2 θ min⁻¹; espectroscopia Mössbauer, CMTE modelo MA250, com fonte de ⁵⁷Co/Rh; espectroscopia no infravermelho (FTIR), Digilab Excalibur, série FTS 3000; microscopia eletrônica de varredura (MEV), LEO EVO 40XVP e a textura foi caracterizada por adsorção/dessorção de nitrogênio a -196° C usando-se o equipamento AUTOSORB-1 da Quatachrome.

Testes catalíticos: decomposição de peróxido de hidrogênio e azul de metileno

O potencial catalítico dos materiais foi analisado através de degradação de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), monitorando-se o

*e-mail: luizoliveira@ufla.br

O₂ liberado, utilizando equipamento fechado e pressão atmosférica. O volume de O₂ formado foi medido pelo deslocamento da coluna de água em uma bureta. Para tal, foram utilizados 30 mg do material, 5 mL de água destilada e 2 mL de H₂O₂.

Os testes de degradação do composto orgânico azul de metileno (AM) foram realizados utilizando 9,9 mL da solução na concentração de 25 mg L⁻¹, 0,1 mL de H₂O₂ 30% e 10 mg do material, sob agitação constante de 100 rpm, nos tempos 0, 15, 30, 60, 120 e 180 min. A temperatura usada no teste foi 25 °C ± 1.

A degradação foi monitorada por espectroscopia de UV-Visível (Shimadzu-UV-1601 PC) no comprimento de onda de absorção máxima do AM: 645 nm. Os produtos de degradação foram analisados por Electrospray-LC/MS Trap (Agilent-1100). A amostra foi inserida no aparelho por infusão a um fluxo de 5 µL min⁻¹, com controle de carga no quadropolo (ICC) ajustado para 30000 e modo positivo. A temperatura do gás de secagem (N₂) foi de 325 °C e fluxo de 4 L min⁻¹, com potencial de extração de íons de -3500 V.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização mineralógica: DRX e espectroscopia Mössbauer

Os DRX das goethitas pura e contendo nióbio são mostrados na Figura 1. O difratograma da amostra sem nióbio, Gt-pura, apresentou apenas reflexões referentes à goethita com cristalinidade relativamente elevada. A goethita dopada com o menor teor de nióbio Gt-0,03 (α -Fe_{0,97}Nb_{0,03}OOH) apresentou as mesmas reflexões da amostra pura, apenas apresentando menor cristalinidade. Por outro lado, as amostras com maiores teores de nióbio Gt-0,1 (α -Fe_{0,90}Nb_{0,10}OOH) e Gt-0,3 (α -Fe_{0,70}Nb_{0,30}OOH) não apresentaram reflexões nas análises por DRX. Esses resultados sugerem que a substituição isomórfica de íons Fe por íons Nb, em teores elevados, provoca uma forte distorção na rede cristalina da goethita causando uma acentuada diminuição na cristalinidade.

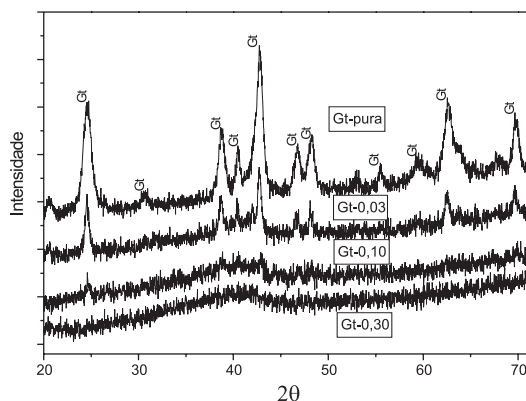


Figura 1. Difratograma de raios-X das goethitas pura e dopadas com nióbio (Gt=goethita)

A Figura 2 apresenta a caracterização por espectroscopia Mössbauer obtida a temperatura ambiente. O espectro Mössbauer da goethita pura apresenta um perfil típico para uma amostra de baixa cristalinidade¹⁴, sugerindo que a goethita obtida apresenta pequeno tamanho de partícula, conforme indicou também o difratograma de raios-X. Corroborando ainda com o DRX, a amostra Gt-pura apresentou parâmetros Mössbauer, tais como, campo hiperfino (B_{hf}) igual 37 T e desvio isomérico (δ) igual a 0,37 mm s⁻¹, em relação ao α -Fe, típicos da fase goethita¹⁴. Esses resultados mostram que foi obtida apenas a fase goethita (α -FeOOH), sem a presença de outras fases de oxi-hidróxido de ferro, tais como

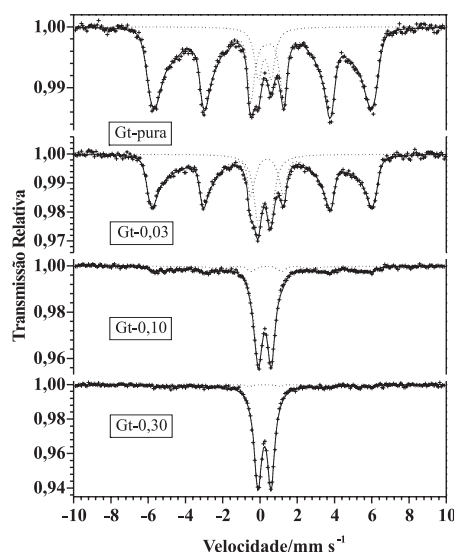


Figura 2. Espectroscopia Mössbauer das goethitas pura e dopadas com nióbio (Gt=goethita)

lepidocrocita (γ -FeOOH) ou akaganeíta (β -FeOOH) que são impurezas comumente encontradas na síntese da goethita.

O espectro Mössbauer da amostra contendo o menor teor de nióbio, Gt-0,03, não apresentou diferenças significativas com relação à Gt-pura. Por outro lado, as amostras Gt-0,10 e Gt-0,30, possivelmente devido ao elevado teor de nióbio substituindo isomorficamente o ferro na estrutura da goethita, apresentaram um duplete acentuado. Esse resultado sugere uma elevada substituição do ferro, acarretando o fenômeno de superparamagnetismo causado pela ausência de acoplamento magnético entre os átomos de ferro da estrutura.

Alguns autores¹⁵ relatam ainda que o desaparecimento do sexteto no espectro Mössbauer formando o duplete é favorecido em goethitas contendo vacância de oxigênio, sendo que os sítios de vacância tendem a aumentar com a diminuição do tamanho de partícula. Desse modo, a presença de elevados teores de nióbio podem estar aumentando o número de sítios vacantes evidenciados pelo duplete nas amostras Gt-0,10 e Gt-0,30.

Caracterização morfológica e textural: MEV e isotermas de adsorção/dessorção de N₂

A morfologia dos materiais foi estudada por MEV e as micrografias para a Gt-pura e para a amostra contendo o maior teor de nióbio, Gt-0,30, são mostradas na Figura 3.

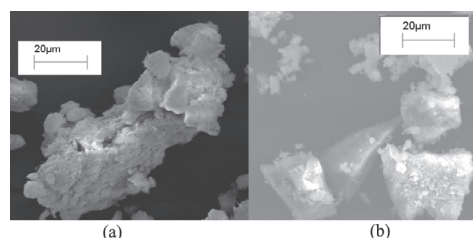


Figura 3. Micrografias da goethita pura (3a) e da amostra dopada com nióbio, Gt-0,30 (3b)

Os resultados apresentados por MEV mostram que a Gt-pura apresenta cristais aglomerados com cerca de 60 µm de diâmetro (Figura 3a). Por outro lado, a amostra com maior teor de nióbio

(Gt-0,30) apresenta cristais menores, com cerca de 20 μm de diâmetro. Estes resultados estão em concordância com a perda de cristalinidade mostrada na DRX e com o superparamagnetismo evidenciado nos espectros Mössbauer, à medida que se aumenta o teor de nióbio na estrutura da goethita.

As propriedades texturais dos materiais foram estudadas por adsorção/dessorção de N_2 apresentando área superficial específica de 70, 78, 99 e 136 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para Gt-pura, Gt-0,03, Gt-0,10 e Gt-0,30, respectivamente. Observa-se que na medida em que se aumenta o teor de nióbio na estrutura da goethita tem-se um aumento de área superficial específica. Além disso, como mostrado na Figura 4, a substituição de ferro por nióbio na estrutura da goethita provoca a formação de poros maiores que 20 $\text{\AA}$ (mesoporos).

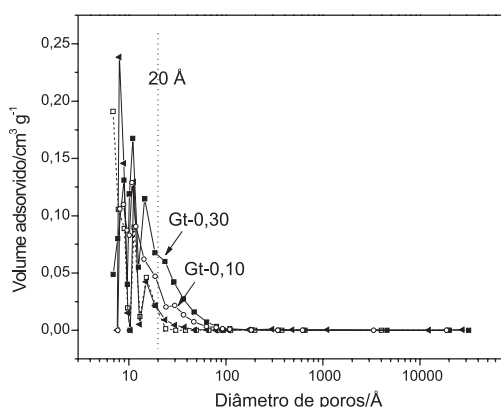


Figura 4. Distribuição de poros das goethitas dopadas com nióbio

Testes catalíticos: decomposição de H_2O_2 e do azul de metileno

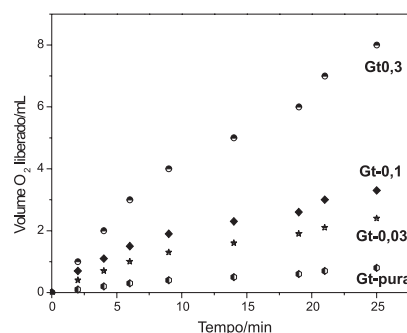
A atividade catalítica das goethitas foi estudada para duas reações: decomposição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e oxidação do corante orgânico azul de metileno. A capacidade de decomposição de H_2O_2 é medida indiretamente pelo O_2 formado, dado pela Equação 1



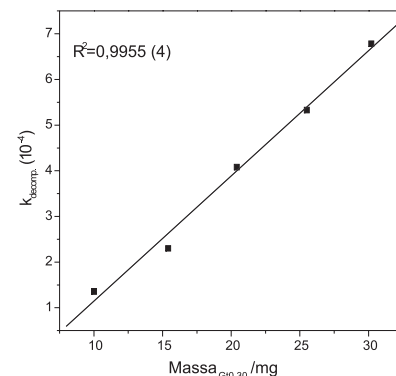
A decomposição de H_2O_2 é acelerada na medida em que se aumenta o teor de nióbio na estrutura da goethita (Figura 5a), com constantes de velocidade (k) de 0,001; 0,002; 0,004 e 0,005 mmol min^{-1} para as amostras Gt-pura, Gt-0,03, Gt-0,10 e Gt-0,30, respectivamente. Além disso, testes de decomposição de H_2O_2 com a amostra Gt-0,30 com diferentes massas (Figura 5b) apresentaram variação linear com relação à constante de velocidade, sugerindo que a reação obedece a uma cinética de pseudo-primeira ordem, $V_{\text{decomp.}} = k_{\text{decomp.}} [\text{H}_2\text{O}_2]$.

Estes resultados indicam claramente que a presença do nióbio na estrutura da goethita possui um papel importante na ativação do peróxido de hidrogênio. Para tentar elucidar o mecanismo de decomposição de H_2O_2 , a reação de decomposição foi realizada na presença de diferentes compostos orgânicos, tais como fenol, corante têxtil vermelho reativo e hidroquinona, que são compostos com afinidade por radicais $\bullet\text{OH}$. Os resultados para a amostra Gt-0,30 estão mostrados na Figura 6.

Os resultados na Figura 6 indicam que a adição de compostos com afinidade por radicais hidroxilas, que seriam formados na decomposição de H_2O_2 em um sistema do tipo Fenton, não afeta significativamente a reação. Isso sugere que o mecanismo da decomposição de H_2O_2 não envolve o processo radicalar típico do sistema Fenton, indicando que goethitas sintéticas podem agir em um mecanismo en-



(a)



(b)

Figura 5. Perfil da liberação de O_2 da decomposição de H_2O_2 para as diferentes goethitas (a) e a relação de k em função da massa da amostra Gt-0,30 (b)

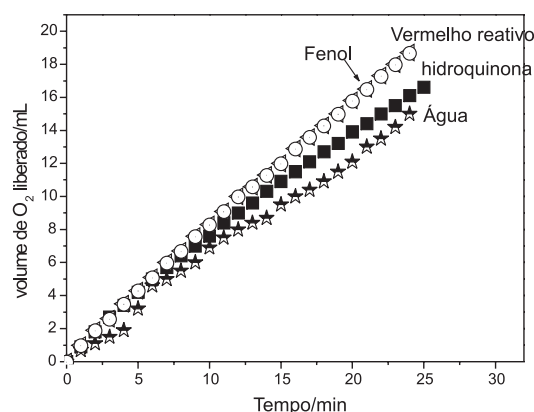


Figura 6. Perfil da liberação de O_2 da decomposição de H_2O_2 para a Gt-0,30 em presença dos orgânicos: fenol, vermelho reativo e hidroquinona

volvendo sítios de vacância de oxigênio^{16,17}. Nesse mecanismo, o H_2O_2 sofre redução ao interagir com vacâncias de oxigênio, $[\]$, com a dessorção de O_2 , conforme esquematizado nas Equações 2 e 3



Para estudar a capacidade de oxidação dos materiais, $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{OOH}$, contendo diferentes quantidades de nióbio, foi utilizado como modelo o corante orgânico azul de metileno. Esse composto foi escolhido porque pode ser facilmente monitorado por técnicas simples, como a espectroscopia UV-Visível no compri-

mento de onda de 645 nm. Além disso, apresenta baixa adsorção pelas goethitas, conforme verificado em nossos experimentos preliminares. A Figura 7 apresenta o perfil de descoloração de uma solução contendo o corante azul de metileno pela reação com os materiais $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{OOH}$ em presença de H_2O_2 .

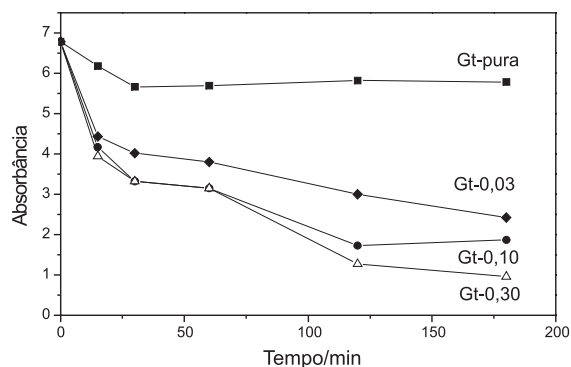


Figura 7. Degradação do azul de metileno, utilizando diferentes goethitas em presença de H_2O_2

Os resultados da Figura 7 mostram claramente a dependência da presença do nióbio no aumento da capacidade de descoloração da solução de azul de metileno. O aumento do número de sítios de vacância, como sugerido pela espectroscopia Mössbauer, pode estar relacionado com o aumento na capacidade de oxidação do corante.

Para a amostra com maior teor de nióbio, Gt-0,30, e que apresentou melhor atividade foram realizados estudos de degradação do azul de metileno, acompanhados por electrospray acoplado à espectrometria de massas. A Figura 8 mostra os espectros de massa da solução padrão de azul de metileno (50 mg kg^{-1}) e após a reação com o catalisador Gt-0,03 na presença de H_2O_2 .

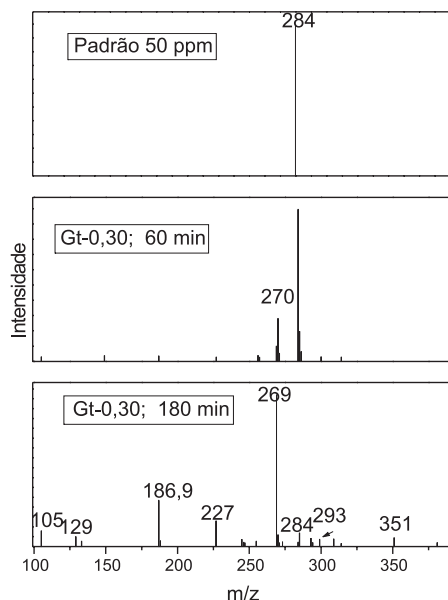


Figura 8. Espectros de massa (m/z) da solução padrão de azul de metileno 50 mg kg^{-1} (a); reação do azul de metileno com Gt-0,30 após 60 min (b) e reação do azul de metileno com Gt-0,30 após 180 min (c)

Análises por electrospray mostram que após 60 min de reação aparece um sinal $m/z=270$ devido à degradação do corante, sendo que nesse tempo de reação o sinal referente ao corante ($m/z=284$)

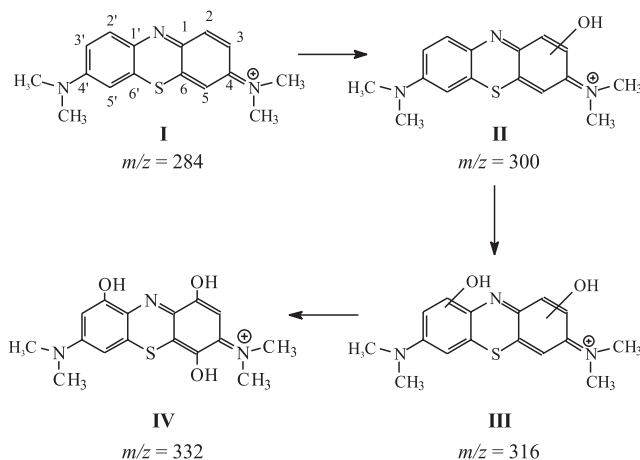


Figura 9. Hidroxilações do anel do corante azul de metileno que ocorrem em sistemas radiculares do tipo Fenton

ainda é intenso. No entanto, após 180 min de reação o sinal do corante desaparece quase completamente, corroborando com os dados, para esse tempo de reação, mostrados na Figura 7, onde a descoloração da solução foi completa. É interessante observar, no entanto, que embora a Figura 7 apresente um total desaparecimento do corante, análises por electrospray mostram que ocorre a formação de intermediários orgânicos com sinais $m/z = 270, 227, 187$ e 351 . Estudos dos mecanismos envolvidos visando propor a estruturas desses intermediários estão sendo realizados.

Em um trabalho recente do nosso grupo¹⁸ envolvendo a oxidação do corante azul de metileno foram observados sinais $m/z=300, 316$ e 332 , típicos de hidroxilações do anel do corante que ocorrem em sistemas radiculares do tipo Fenton (Figura 9). A ausência desses sinais nas análises por electrospray é outro indício de que o mecanismo não ocorre via processo radicalar, indicando a possibilidade da ação catalítica via vacâncias de oxigênio na estrutura da goethita.

CONCLUSÃO

A parte inovadora deste trabalho consiste na síntese de goethitas dopadas com nióbio que foram testadas na oxidação do corante azul de metileno, usado como modelo de contaminante orgânico. Os resultados obtidos sugerem que a oxidação do corante ocorre via sítios vacantes na goethita e não pelo mecanismo radicalar, como em processos do tipo Fenton. A caracterização dos materiais mostra que ocorre a formação apenas da fase goethita, com a substituição isomórfica de parte dos íons Fe por Nb. Além disso, a presença de nióbio melhora a atividade das goethitas na decomposição de H_2O_2 e na oxidação do corante, além de diminuir o tamanho das partículas formadas com aumento da área superficial específica.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e à CAPES pelo suporte financeiro e ao Prof. J. D. Fabris da UFMG pelas análises Mössbauer e ao Prof. E. Alves da UFLA pelas análises de MEV.

REFERÊNCIAS

1. Ardisson, J. D.; Yoshida, M. I.; Carvalho, C. F.; Costa, R. C. C.; Lago, R. M.; *Resumos da 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, Brasil, 2003.
2. Ardisson, J. D.; Costa, R. C. C.; Lago, R. M.; *Resumos da XI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry*, Ouro Preto, Brasil, 2002.

3. 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.
4. Lopes, A. L.; Coelho, F. S.; Gomes, M. F. P. A.; Lelis, F.; Oliveira, L. C. A.; Costa, R. C. C.; Fabris, J. D.; Lago, R. M.; *Resumos da 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, Brasil, 2003.
5. Oliveira, L. C.; Rios, R. V. A.; Sapag, K.; Fabris, J. D.; Lago, R. M.; *Appl. Clay Sci.* **2003**, *22*, 169.
6. Pagga, U.; Brown, D.; *Chemosphere* **1986**, *15*, 479.
7. Ganesh, R.; Boardman, G. G.; Michelsen, D.; *Water Res.* **1994**, *28*, 1367.
8. Swaminathan, K.; Sandhya, S.; Carmalin-Sophia, A.; Pachhade, K.; Subrahmanyam, Y. V.; *Chemosphere* **2003**, *50*, 619.
9. Poon, C. S.; Huang, Q.; Fung, P. C.; *Chemosphere* **1999**, *38*, 1005.
10. Georgiou, D.; Medelis, P.; Aivasidis, A.; Gimouhopoulos, K.; *Dyes Pigm.* **2002**, *52*, 69.
11. Araújo, F. V. F.; Yokoyama, L.; Teixeira, L. A. C.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 11.
12. Santos, C. A.; Horbe, A. M. C.; Barcellos, C. M. O.; Marimon da Cunha, J. B.; *Solid State Commun.* **2001**, *31*, 449.
13. Kosmulski, M.; Durand-Vidal, S.; Maczka, E. J. B. R.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *271*, 261.
14. Cornell, R. M.; Schwertmann, U.; *The Iron Oxides*, 3rd ed., Weinheim-VHC: New York, 2003.
15. Bocquet, S.; Pollard, R. J.; Cashion, J. D.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1992**, *46*, 11657.
16. Teel, A. L.; Waberg, C. R.; Atkinson, D. A.; Watts, R. J.; *Water Res.* **2001**, *35*, 977.
17. Andreozzi, R.; Caprio, V.; Marotta, R.; *Water Res.* **2002**, *36*, 2761.
18. Oliveira, L. C. A.; Gonçalves, M.; Guerreiro, M. C.; Ramalho, T. C.; Fabris, J. D.; Pereira, M. C.; Sapag, K.; *Appl. Catal., A* **2007**, *316*, 117.