

Avaliação catalítica de titanomagnetitas

Pereira, J. R. P.¹; Gonçalves C. M.²; Fabris J. D.²; Ferreira S. A. D.¹; Lelis, M. F.¹.

¹ Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil

² Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil

Resumo

As magnetitas substituídas, do tipo $Fe_{3-x}M_xO_4$ (M = metal) são muito promissoras no desenvolvimento de processos oxidativos do tipo Fenton heterogêneo, na decomposição de compostos aromáticos em meio aquoso, com H_2O_2 . A distribuição preferencial do substituinte entre os sítios tetraédricos e octaédricos exerce grande influência nas propriedades físicas e químicas, tais como a sua utilização nos processos oxidativos avançados. Neste contexto, no presente trabalho foram sintetizadas magnetitas dopadas por titânio pelo método de coprecipitação e caracterizadas por análises químicas (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+}), Difratomia de Raio-X e Espectroscopia Mossbauer. Testes preliminares mostraram que a decomposição de H_2O_2 é acelerada na medida em que se aumenta o teor de titânio na estrutura da magnetita.

Keywords (Palavras chaves): magnetitas; titânio, foto-Fenton.

1. Introdução

O desenvolvimento de novos processos capazes de destruir compostos aromáticos em meio aquoso torna-se de suma importância e, neste caso, os processos oxidativos do tipo Fenton heterogêneo, com H_2O_2 vêm de encontro com esta problemática [1]. Estes processos são baseados na geração de radical hidroxila ($\cdot OH$), de alto potencial de redução, que possibilita a oxidação não seletiva de uma variedade de compostos orgânicos transformando-os em produtos inertes (CO_2 , H_2O e ácidos minerais), fato que não ocorre com os processos convencionais de tratamento que promovem apenas transferência de fase do poluente [2].

A magnetita possui características bastante peculiares, como a presença de Fe^{2+} e Fe^{3+} e a possível substituição por alguns cátions metálicos em sua estrutura [3]. Neste trabalho foram sintetizadas magnetitas dopadas por titânio pelo método de coprecipitação e caracterizadas por análises químicas (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+}), Difratomia de Raio-X e Espectroscopia Mossbauer e avaliada a sua eficiência na presença de H_2O_2 .

2. Metodologia

Síntese e Caracterização das titanomagnetitas

As titanomagnetitas foram preparadas através do método de co-precipitação, baseado na síntese do precursor hidróxido-acetato férrico [4] convertido à magnetita por aquecimento em atmosfera de N_2 .

Foram caracterizadas por análises químicas (Fe^{2+} , Fe^{3+} e Ti^{4+}), Difratomia de Raios-X (DRX) usando a

radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e Espectroscopia Mössbauer utilizando um espectrômetro com transdutor e gerador de função CMTE. As amostras foram diluídas com sacarose na proporção 1:2 e acondicionadas em pastilhas, utilizadas como absorvedores. As calibrações foram feitas com folha de ferro metálico e os espectros foram obtidos a temperatura ambiente, a uma velocidade de aproximadamente 10 mm s^{-1} .

Testes de decomposição de H_2O_2

Estes testes foram realizados como uma primeira forma de se verificar a eficiência das titanomagnetitas e também de avaliar os alguns fatores que podem influenciar na decomposição do H_2O_2 .

3. Resultados e Discussão

Caracterização das titanomagnetitas

Pode-se verificar pelo resultado da análise química (Tabela 1) que o teor de FeO praticamente mantém-se constante evidenciando que o titânio substitui preferencialmente os íons Fe^{3+} na estrutura das magnetitas.

Tabela 1. Análises químicas das titanomagnetitas.

Amostra	FeO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Fórmula
MtTi1	24,8	70,1	5,1	$Fe^{3+}_{1,96}Fe^{2+}_{0,76}Ti^{4+}_{0,15}O^{2-}_4$
MtTi2	24,5	66,8	8,7	$Fe^{3+}_{1,87}Fe^{2+}_{0,70}Ti^{4+}_{0,25}O^{2-}_4$
MtTi3	22,9	64,2	12,9	$Fe^{3+}_{1,80}Fe^{2+}_{0,59}Ti^{4+}_{0,36}O^{2-}_4$

Nos difratogramas de Raios-X verifica-se um sutil aumento da linha de base e alargamento das reflexões aos quais correspondem aos planos (111), (220), (311),

(222), (400), (422), (511) e (440) ao longo da série das titanomagnetitas comparando-as ao difratograma de uma magnetita pura. Isso pode ter ocorrido porque a incorporação de Ti na rede cristalina formou partículas de pequeno tamanho, já que não foi observada a presença de nenhuma outra fase cristalina no sistema.

Na Figura 1 são mostrados os espectros Mossbauer das titanomagnetitas e também da magnetita pura, obtidos a temperatura do ambiente. Apenas o espectro relativo à amostra de magnetita pura é constituído de dois sextetos, enquanto para os demais observa-se a presença de dois dupletos na parte central. Esses dupletos tornam-se mais acentuados à medida que quantidades maiores de Ti são incorporados à rede da magnetita. A possibilidade levantada foi devido à existência de partículas magnéticas muito finas e de pequeno tamanho. Analisando a razão das áreas dos sítios tetraédrico e octaédrico verifica-se que esta aumenta com o aumento do grau de dopagem, indicando a substituição do Fe^{3+} por titânio no sítio octaédrico, já que o teor de Fe^{2+} praticamente não muda ao longo da série, de acordo com os resultados obtidos através da análise química.

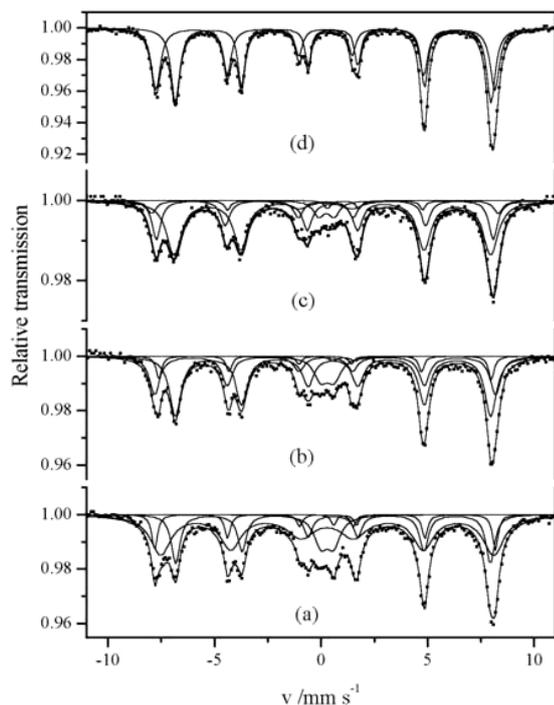


Figura 2. Espectros Mossbauer obtidos a temperatura do ambiente (a) MtTi3, MtTi2, (c) MtTi1, (d) Mt pura.

Testes de degradação

Testes preliminares mostraram que a decomposição de H_2O_2 é acelerada na medida em que se aumenta o teor de titânio na estrutura da magnetita (Figura 3). Outro fator que justifica a maior eficiência catalítica da MtTi3 é que com o aumento do teor de titânio incorporado à

rede cristalina ocorre a diminuição do tamanho das partículas, como confirmados por DRX e pelos espectros Mossbauer.

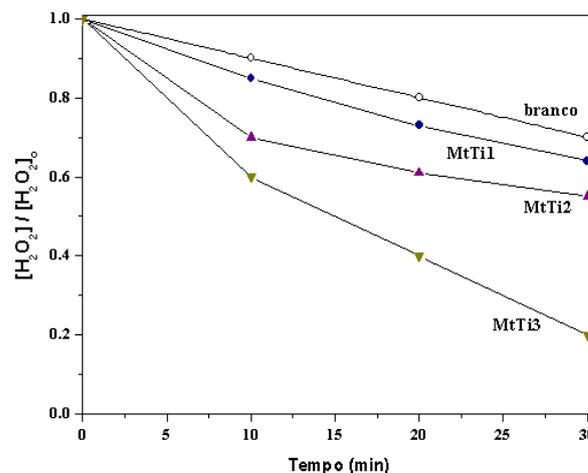


Figura 3. Decomposição de H_2O_2 em função do tempo na ausência de catalisador (branco) e na presença de titanomagnetitas.

4. Conclusões

Foi observada a presença de apenas uma fase, a titanomagnetitas. A Espectroscopia Mossbauer indicou que a substituição do ferro por titânio ocorreu no sítio octaédrico e que com o aumento do teor de titânio incorporado à rede ocorreu a diminuição do tamanho das partículas. A atividade catalítica das titanomagnetitas aumentou com o aumento do Ti^{4+} na estrutura cristalina, observada durante a decomposição do H_2O_2 .

4. Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPES e à FAPEMIG.

5. Referências

- [1] NOGUEIRA, R.F.P.; OLIVEIRA, M.C.; PATERLINI, W.C., Talanta, 66, pp. 86-91, 2005.
- [2] COSTA, R.C.C.; LELIS, M.F.F.; LUIZ C. A. OLIVEIRA; FABRIS, J. D.; ARDISSON, JOSÉ D.; RIOS, R. V. R. A.; SILVA, C.N.; LAGO, R. M. Journal of Hazardous Materials B129 171–178, 2006.
- [3] ANDRADE, A. L.; SOUZA, D. M.; PEREIRA, M. C.; FABRIS, J. D.; DOMINGUES, R. Z. Journal of Nanoscience and Nanotechnology 8, 1-5, 2008.

P.P. De Abreu Filho, E.A. Pinheiro, F. Galembeck, L.C.Labaki, Reactivity Solids 3, 241, 1987.