

## SÍNTESE DE CATALISADOR REDOX A BASE DE ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO SUPORTADO EM SÍLICA UTILIZANDO NÍQUEL COMO PROMOTOR<sup>1</sup>

Marco Aurélio de Lima Silva Rossi<sup>2</sup>

Ricardo Velloso Lelo<sup>3</sup>

William Miguel da Silva Borges<sup>4</sup>

Mário César Guerreiro<sup>5</sup>

### RESUMO

Foi realizada a síntese de um catalisador baseado em óxido de ferro magnético promovido com níquel e suportado em sílica. O material foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura com detector de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS) e difratometria de raios-X (DRX) e testado como catalisador na oxidação do composto orgânico modelo azul de metileno (AM) utilizando o processo foto-Fenton que obteve uma atividade satisfatória para o catalisador com mais 75% de descoloração após 10 minutos de reação.

**Palavras-chave:** Óxido de Ferro Magnético. Níquel. Sílica. Catálise. Foto-Fenton.

### 1 INTRODUÇÃO

Dentre a grande variedade de óxidos existentes, os óxidos de ferro representam uma família de materiais com notável diversidade de propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas, que os tornam muito importantes do ponto de vista científico e tecnológico (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Nesse âmbito, muitos processos podem ser utilizados para aumentar a eficiência catalítica, conversão e seletividade dos óxidos. Um dos processos mais promissores, segundo McFarland e Metiu (2013) é a introdução de espécies catiônicas distintas como promotoras

---

#### <sup>1</sup> Como citar este artigo:

ROSSI, M. A. de L S et al. Síntese de catalisador Redox a base de óxido de ferro magnético suportado em sílica utilizando níquel como promotor. **ForScience**: revista científica do IFMG, Formiga, v. 5, n. 2, e00286, out. 2017. Edição especial.

<sup>2</sup> Doutorando em Química pelo Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (IQSC/USP). Mestrado em Química pela Rede Mineira de Química pela Universidade Federal de Lavras (UFLA). Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/9217040796158340>. E-mail: marcoalsrossi@gmail.com.

<sup>3</sup> Doutorando em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Mestrado em Agroquímica pela UFLA. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/9816621415864153>. E-mail: rvlelo@gmail.com.

<sup>4</sup> Doutorando em Química pela Rede Mineira de Química e Mestre em Agroquímica pela UFLA. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/0070441619535641>. E-mail: will\_msb@hotmail.com.

<sup>5</sup> Doutorando e Mestrado em Química pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Atualmente é professor Associado I do Departamento de Química da Lavras. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/2564511433554475>. E-mail: guerreiro@dqi.ufla.br.

ForSci.: r. cient. IFMG campus Formiga, Formiga, v. 5, n. 2, e00286, out. 2017. Edição especial.

que apresentem propriedades de interesse, como o níquel, que apresenta múltiplos estados de oxidação e propriedades catalíticas semelhantes a paládio e platina. Porém, o uso de níquel apresenta custo bem inferior (TASKER; STANDLEY; JAMISON, 2014).

Outro modo de aumentar a atividade catalítica dos óxidos envolve a dispersão de suas partículas sobre um suporte inorgânico e, nesse aspecto a sílica se evidencia como um material muito vantajoso em virtude de suas características, pois confere proteção para as partículas, previne o processo de lixiviação num ambiente ácido e aumenta a sua estabilidade térmica e química (MAZALEYRAT *et al.*, 2009).

Dentre as possíveis reações catalisadas por óxidos com propriedades de oxirredução adequadas, os processos de oxidação avançada se destacam como alternativa muito eficiente para a remoção de poluentes persistentes presentes em efluentes industriais e corpos d'água. O processo mais comum é o denominado Fenton, no qual  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , em pH ácido, possibilitam a geração de radicais hidroxila responsáveis pela degradação da matéria orgânica tóxica. Existem também as variações do processo Fenton, como exemplo o foto-Fenton, quando tal reação é potencializada pela irradiação de luz ultravioleta.

Com base nisso, o presente trabalho tem por objetivo a síntese da avaliação da atividade de um catalisador baseado em óxido de ferro magnético suportado em sílica *fumed* amorfa e promovido com níquel em reações oxidativas do tipo foto-Fenton.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Síntese

O catalisador foi sintetizado através das pesagens de massas  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , de modo que a proporção molar entre os íons  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$  fosse de 1:2. Os sais foram dissolvidos em água previamente tratada com borbulhamento de  $\text{N}_2$  juntamente com uma massa de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  que representasse 2,5% em mol de níquel em relação ao ferro total. Toda a síntese foi feita em ambiente inerte pelo borbulhamento de gás nitrogênio, com ultrassom e agitação mecânica vigorosa. Após 30 minutos de agitação, foi gotejada solução de hidróxido de amônio até que o pH atingisse um valor em torno de 11 e a solução apresentasse uma coloração preta.

Após esse ponto, a mistura permaneceu em agitação por cerca de 30 minutos, após os quais, cinco gramas de sílica *fumed* foram adicionados. O sistema permaneceu em agitação por mais 30 minutos e após esse tempo o catalisador obtido foi deixado em descanso por 72 horas, lavado até pH neutro e seco em estufa por 24 horas à 60°C. O pó resultante foi passado por um moinho de bolas para homogeneização da granulometria do material e posteriormente submetido à peneiração, objetivando a dimensão máxima de 0,25mm (60 Mesh).

## 2.2 Caracterizações

A composição química foi analisada por microscopia eletrônica de varredura com detector de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS), utilizando um aparato LEO EVO 40XVP, com tensão de 25 keV. Os elementos foram mapeados por energia dispersiva de raios-X em um equipamento EDS/INCA 350. O difratograma foi obtido utilizando-se um difratômetro Rigaku Geigerflex, com tubo de cobre ( $K\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$ ), velocidade de varredura de  $1^\circ \text{ min}^{-1}$ , 5s por incremento com variação angular de  $20^\circ$  a  $75^\circ$ .

## 2.3 Testes Catalíticos

A atividade catalítica do material foi avaliada pela reação de oxidação do composto orgânico modelo, seguindo o sistema foto-Fenton que foi realizado utilizando 60 mL da solução de azul de metileno ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ), 20 mg de material e 0,06 mL de solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50%) expostas, em agitação, a uma lâmpada UV com 15W de potência com comprimento de onda igual a 254 nm. O branco foi realizado utilizando 60mL da solução de azul de metileno ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 0,06mL de solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50%) expostas às mesmas condições. Em intervalos pré-determinados as amostras foram retiradas e a concentração remanescente foi determinada por espectroscopia de UV-Visível, no comprimento de onda correspondente a 665 nm, em um espectrômetro Shimadzu UV-1601 PC.

Testes de adsorção foram realizados através do contato entre o 10mg de material e 10 mL de solução de corante na concentração de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  por 24h nas mesmas condições em que o processo catalítico se deu, incluindo a irradiação por luz ultravioleta.

Testes de lixiviação foram realizados adicionando-se 0,5 mL de corante 1000 mg.L<sup>-1</sup> e 0,1 mL de peróxido de hidrogênio a 9,5 mL de sobrenadante da primeira solução degradada com o intuito de avaliar a atividade do possível material lixiviado e presente em solução.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Difração de Raios X

A Figura 1 apresentada abaixo evidencia o difratograma de raios X para o catalisador sintetizado

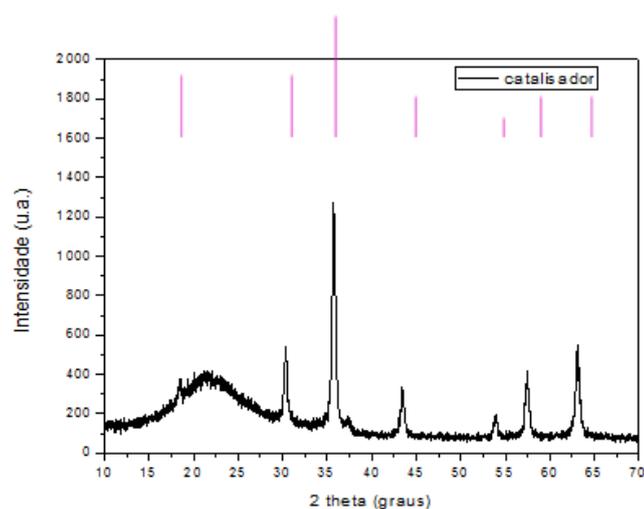


Figura 1 - Difratograma de raios X para o catalisador sintetizado.

Fonte: Elaborado pelos autores.

Nota: As linhas em rosa correspondem ao padrão cristalográfico JCPDS 19-0629 da estrutura de magnetita.

Pelas análises de difração de Raios X, foi possível verificar que o padrão cristalográfico do material sintetizado é compatível à carta cristalográfica JCPDS 19-0629 da magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). A presença de material amorfo evidenciada pelo deslocamento da linha base entre 15 e 30° pode ser atribuída à sílica *fumed*, utilizada como suporte, de estrutura conhecidamente amorfa.

#### 3.2 Microscopia eletrônica de varredura com detector de energia dispersiva de raios-X – (MEV/EDS)

Através da análise de MEV/EDS (ver FIGURA 2) obteve-se a micrografia do material, que não apresenta aglomeração de partículas e demonstra-se bem disperso.

Por meio da análise elementar foi possível investigar quais átomos estão presentes no catalisador, tendo sido encontrados níquel; silício; oxigênio e ferro, que eram todos esperados a partir do método de síntese proposto.

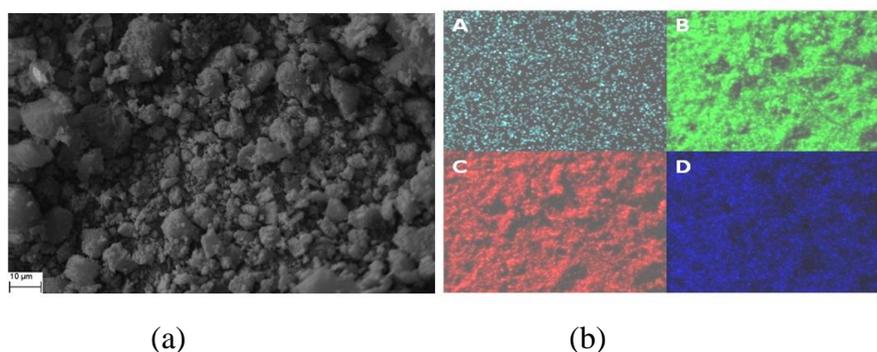


Figura 2 - a) Análise por microscopia eletrônica de varredura para o material sintetizado; b) Espectro de análise elementar gerado pelo detector EDS. (A) Níquel, (B) Silício, (C) Oxigênio, (D) Ferro  
Fonte: Elaboração dos autores.

### 3.3 Testes catalíticos (foto-Fenton)

Verificou-se que a atividade do catalisador na degradação do corante foi satisfatória tendo gerado mais de 75% de descoloração em apenas 10 minutos de processo reacional.

Testes relacionados à descoloração por adsorção apresentaram resultado desconsiderável, sendo a descoloração em virtude desse processo praticamente nula, próxima a 1%.

Testes relacionados à lixiviação evidenciaram uma atividade muito baixa dos compostos presentes no sobrenadante após a primeira degradação, representando cerca de 4% da atividade do material heterogêneo.

O teste realizado encontra-se evidenciado na Figura 3:

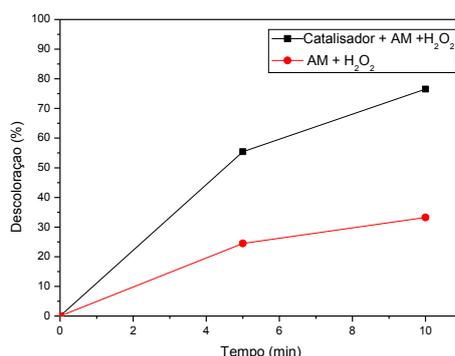


Figura 3 - Cinética de degradação do corante azul de metileno empregando-se o catalisador sintetizado, peróxido de hidrogênio e luz ultravioleta

Fonte: Elaborado pelos autores.

## 4 CONCLUSÃO

O material sintetizado promovido com níquel e suportado em sílica, tendo como fase cristalina preponderante a magnetita, apresentou resultados satisfatórios quanto à atividade catalítica na degradação do corante azul de metileno pelo processo foto-Fenton em um mecanismo heterogêneo de degradação no qual a atividade dos metais lixiviados em solução e o fenômeno de adsorção se mostraram desconsideráveis.

## REFERÊNCIAS

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, R. M. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

MAZALEYRAT, F. et al. Silica coated nanoparticles: synthesis, magnetic properties and spin structure. **Journal of Alloys Compounds**, v. 483, p. 473-478, 2009.

MCFARLAND, E. W.; METIU, H. Catalysis by doped oxides. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 6, p. 4391-427, 2013.

TASKER, S.; STANDLEY, E.; JAMISON, T. Recent advances in nickel homogeneous catalysis. **Nature**, v. 509, p. 299-309, 2014.

## **SYNTHESIS OF NICKEL PROMOTED MAGNETIC IRON OXIDE REDOX CATALYST SUPPORTED ON SILICA**

### **ABSTRACT**

A catalyst based on magnetic iron oxide promoted with nickel and supported on silica was synthesized. The material was characterized by scanning electron microscopy with dispersive X-ray energy detector (SEM-EDS) and X-ray diffractometry (XRD). It was tested as a catalyst in the oxidation of the methylene blue organic compound using Photo-Fenton process in which a satisfactory activity was obtained for the catalyst with over 75% decolorization after 10 minutes of reaction.

**Keywords:** Magnetic Iron Oxide. Nickel. Silica. Catalysis. Photo-Fenton.

**Recebido em:** 24/06/2016

**Aprovado em:** 15/07/2016

**Publicado em:** 06/10/2017