

Estudo cinético da decomposição do H_2O_2 catalisada por materiais de Fe dopados com Cr e não dopados

Daniel de Lima Silva, Dilean Theilon Dutra de Souza, Ângela Leão Andrade, Adilson Cândido da Silva¹

¹ adilsonqui@ufop.edu.br

RESUMO - Nanopartículas de magnetita, dopadas ($\text{Cr-Fe}_3\text{O}_4$) e não dopadas com cromo (Fe_3O_4) foram estudadas neste trabalho. As amostras foram caracterizadas por meio de absorção atômica, difração de raios X e medidas de área superficial. Observou-se que a presença de cobre não atrapalha a formação de magnetita, e nem afeta significativamente a cristalinidade das nanopartículas formadas. O aumento na atividade catalítica e na área superficial reflete a eficiência desse dopante.

Palavras-chave: Nanopartículas, magnetita, dopagem e catálise.

ABSTRACT - Magnetite nanoparticles, both chromium-doped ($\text{Cr-Fe}_3\text{O}_4$) and undoped (Fe_3O_4), were studied in this work. The samples were characterized by atomic absorption spectroscopy, X-ray diffraction, and surface area measurements. It was observed that the presence of chromium does not hinder magnetite formation nor significantly affect the crystallinity of the resulting nanoparticles. The increase in catalytic activity and surface area reflects the efficiency of this dopant.

Keywords: Nanoparticles, magnetite, doping, and catalysis

Introdução

In A versatilidade das nanopartículas em diversas áreas do conhecimento tem impulsionado o desenvolvimento de novas aplicações e o aprimoramento de materiais, especialmente em contextos interdisciplinares. As nanopartículas de ferro, amplamente utilizadas como catalisadores na química, destacam-se por sua eficácia. A dopagem química dessas nanopartículas magnéticas (1) amplia ainda mais suas aplicações tecnológicas, ao permitir a incorporação de diferentes átomos em sua estrutura. Essa inovação está alinhada com os objetivos da catálise, que busca reduzir os impactos ambientais e melhorar os processos e produtos industriais, possibilitando a síntese seletiva de moléculas com maior velocidade de reação, sem consumo adicional de energia ou do próprio catalisador. Diante desses desafios, o objetivo deste trabalho foi analisar a eficiência dos catalisadores à base de óxido de ferro, dopados ou não com cromo, e avaliar sua eficiência na decomposição do peróxido de hidrogênio.

Experimental

Síntese de nanopartículas de óxido de ferro, dopadas ou não dopadas com Cr.

A síntese foi baseada no método descrito por Andrade et al. (2). Soluções de Na_2SO_3 (1 mol L^{-1}) e FeCl_3 (2 mol L^{-1}) foram misturadas até mudança de coloração. Em seguida, adicionou-se NH_4OH diluído, formando um precipitado

preto, que foi centrifugado, lavado com água destilada e rotulado como MR. Para as amostras MR1 e MR2, adicionaram-se 0,3 e 1,5 g de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectivamente, à solução de FeCl_3 antes da reação.

Decomposição de peróxido de hidrogênio.

Testes catalíticos foram realizados utilizando 2 mL de solução de H_2O_2 e 30 mg de catalisador (MR, MR1 e MR2), medindo-se a formação de O_2 gasoso em um sistema volumétrico de vidro, em $\text{pH} \approx 2,3$ e temperatura de 25°C .

Resultados e Discussão

A Figura 1, que mostra os perfis de decomposição do H_2O_2 catalisada pelas amostras MR (não dopada) e Cr-dopadas (MR1, MR2), mostra uma decomposição acelerada do H_2O_2 . Isso pode ser explicado pela sua alta área superficial, o que leva a uma maior atividade catalítica. Além disso, observa-se que o aumento do teor de Cr acelera adicionalmente a reação, indicando que o dopante desempenha papel significativo além do efeito de área superficial.

De acordo com dados da literatura, a área superficial específica é um dos principais fatores determinantes para a eficiência catalítica de óxidos de ferro na decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2). As análises de adsorção de N_2 por meio da técnica BET evidenciaram que a área superficial das amostras está diretamente relacionada ao

tamanho das partículas, sendo que menores tamanhos resultam em maiores áreas específicas.

As isotermas de adsorção-desorção apresentaram histerese do tipo H3, característica de materiais com estrutura mesoporosa, o que sugere a presença de poros em forma de fenda formados por agregados de partículas não uniformes. Essa histerese, aliada às diferenças observadas nas áreas específicas, indica que tanto o tamanho das partículas quanto o teor de cromo incorporado influenciam diretamente na porosidade e, conseqüentemente, no desempenho catalítico das amostras.

A comparação entre os tamanhos de partículas obtidos pelas técnicas de TEM, BET e DRX revelou diferenças significativas. O tamanho dos cristalitos estimado por DRX apresentou boa concordância com os tamanhos observados por TEM. No entanto, os resultados obtidos por BET, mais sensível à porosidade e à agregação, apresentaram variações importantes.

Essas discrepâncias entre os métodos analíticos evidenciam a complexidade envolvida na determinação precisa do tamanho de partículas e da área superficial. Ademais, os resultados sugerem que o TEM pode subestimar a presença de populações de partículas muito pequenas, especialmente em materiais com alto grau de aglomeração, o que pode impactar diretamente na interpretação dos dados catalíticos.

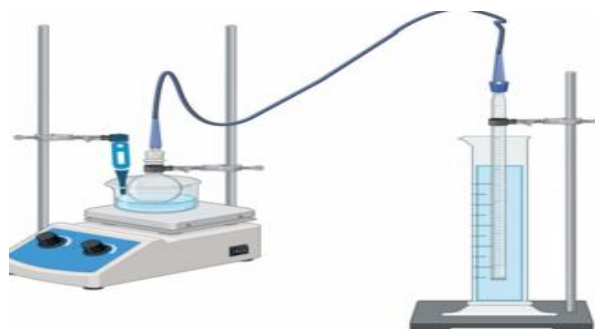


Figura 2. Esquema para produção de O_2

Conclusões

Os ensaios catalíticos realizados para a decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) revelaram comportamento cinético (3) compatível com uma reação de primeira ordem, com boa eficiência na geração de oxigênio molecular (O_2). As amostras dopadas com cromo apresentaram taxas de decomposição superiores às não dopadas, especialmente aquelas obtidas por rotas de síntese modo rápido MR, associadas a partículas menores e maior área superficial. Esses resultados reforçam o papel sinérgico entre a dopagem com Cr e a morfologia das nanopartículas, destacando seu potencial como catalisadores eficazes e ambientalmente sustentáveis em processos de oxidação avançada.

Agradecimentos

Com apoio: CNPq; CAPES; FAPEMIG.

Referências

1. Bohlbro, H. In An Investigation on the Kinetics of the Conversions of Carbon Monoxide with Water Vapor over Iron Oxide based Catalysts; The Haldor Topsoe Laboratory, Vedback, **1960**. Retirado: Chromium and Copper-Doped Magnetite Catalysts for the High Temperature Shift Reaction.
2. Ferreira, Nilson dos Santos et al. Evidência de ferromagnetismo diluído assistido por vacâncias de oxigênio em nanopartículas de CeO_2 dopado com cromo trivalente. **2014**.
3. Andrade, A.L., Fabris, J.D., Pereira, M.C., Domingues, R.Z. Ardisson, J.D. Preparation of composite with silica-coated nanoparticles of iron oxide spinels for applications based on magnetically induced hyperthermia. *Hyperfine Interact* (**2013**) 218:71-82.

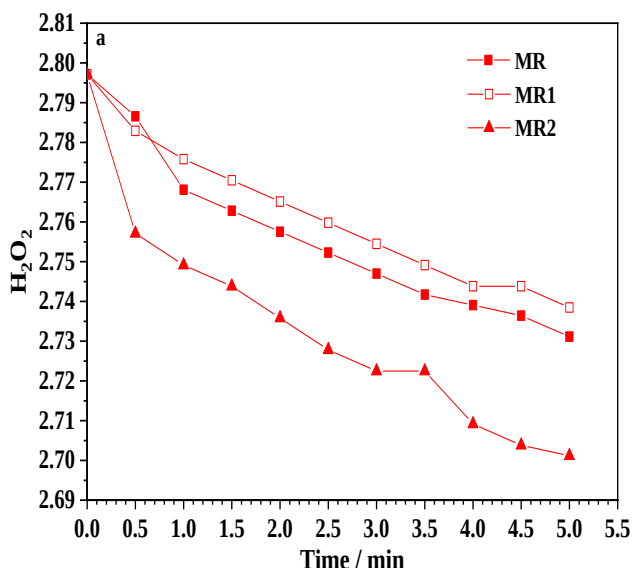


Figura 1. Decomposição do H_2O_2 na presença das amostras (a) MR modo rápido, MR1, MR2 modo rápido dopada com cromo.

¹ Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Departamento de Química, Campus Morro do Cruzeiro, CEP 35400-000, Ouro Preto-MG, Brasil.