



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE

DE

DOUTORADO

**Óxidos de ferro e alumínio aplicados no
processo Fenton para degradação de fenol**

João Jarllys Nóbrega de Souza

João Pessoa – PB - Brasil

Março/2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

Óxidos de ferro e alumínio aplicados no processo Fenton para degradação de fenol

João Jarllys Nóbrega de Souza*

Tese apresentada ao Corpo Docente do
Programa de Pós-Graduação em Química
da Universidade Federal da Paraíba, em
cumprimento às exigências para obtenção
do Título de doutor em Química.

Orientadores:

Prof. Dr. Ary da Silva Maia

Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos

*Bolsista: CAPES

João Pessoa – PB - Brasil

Março/2018

S7296 Souza, João Jarllys Nóbrega de.

Óxidos de ferro e alumínio aplicados no processo Fenton para degradação de fenol / João Jarllys Nóbrega de Souza. - João Pessoa, 2018.

116 f. : il.

Orientação: Ary da Silva Maia, Iêda Maria Garcia dos Santos.

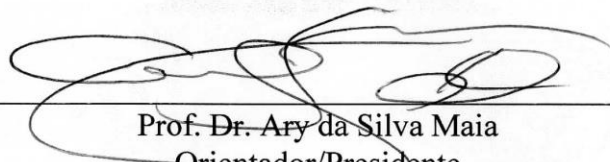
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Química. 2. Óxido de ferro. 3. Processos oxidativos avançados. I. Maia, Ary da Silva. II. Santos, Iêda Maria Garcia dos. III. Título.

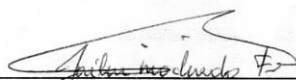
UFPB/BC

Óxidos de Ferro e Alumínio aplicados no processo Fenton para degradação de Fenol.

Tese de Doutorado apresentada pelo aluno João Jarllys Nóbrega de Souza e aprovada pela banca examinadora em 12 de março de 2018.



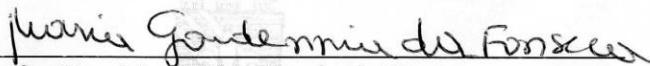
Prof. Dr. Ary da Silva Maia
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Jailson Machado Ferreira
Examinador



Profa. Dra. Cláudia de Oliveira Cunha
Examinadora



Profa. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca
Examinadora



Profa. Dra. Ilda Antonieta Salata Toscano
Examinadora

DEDICATÓRIA

*Dedico a **DEUS**,
Causa primária de tudo e de todos!
Aos meus pais: **João e Geralda**,
Verdadeiros doutores na escola da
vida!*

*Aos meus Irmãos: **João, Pedro, Denise e Leandro**,
Meus amigos de sempre!
A minha esposa **Tainá**,
Companheira em tudo, sempre!*

*Ao meu sogro e minha sogra: **Luciano e Isonete**,
Os pais que ganhei de presente!*

*As minhas cunhadas e cunhados: **Suzy, Karla, Suênia**,
Lara, Dandara, Maurício, Wagner e Lucas,
Irmãs e irmãos que a vida me deu!*

*E aos meus sobrinhos: **Bianca, Heitor, Isadora, Luca**,
Gabriel, Cézar, Livia e Pietro
Minha equipe de recreação!*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom de sorrir e chorar;

À minha maravilhosa família, pelo apoio, amor, incentivo e companheirismo;

Aos meus orientadores, professor Dr. Ary da Silva Maia e professora Dr^a Iêda Maria Garcia dos Santos, pela orientação e principalmente pela paciência, apoio e confiança, depositados em mim;

Ao professor Dr. Antonio Gouveia de Souza, pela oportunidade e apoio;

Ao meu amigo Jailson pelo apoio e incentivo de sempre...e por abrir as portas do Laboratório de Caracterização e Desenvolvimento de Nanomateriais – IFPB, para as análises que deram suporte a este trabalho;

Ao meu parceiro Christiano e o professor Jefferson do grupo dos excluídos, pelas comemorações e o incansável companheirismo;

Aos amigos do LACOM, Arnayra, Laís, Suellen, Juliana, Augusto, Alex, Kleber, Anderson, Arnayra, Deoclécio, Wanderson, Ana Flávia, Herbet, Luzia, Ana Rita, Denise, Leandro, Luís, Ismael, Raissa, Jaqueline, Marcos Pequeno, Márcia, André, Evaneide, Raul, Bruno, e a todos que fazem parte do LACOM;

Aos técnicos do LACOM, Lúcia e Evaneide, pelo inestimável apoio e compreensão, e por aqueles que executaram as demais análises utilizadas neste trabalho;

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Química, pelos ensinamentos;

Aos professores que participaram da qualificação e da banca examinadora;

Aos órgãos CAPES, FINEP, PETROBRÁS pela bolsa de estudo concedida e pela ajuda e incentivo que vem dando ao LACOM;

Enfim, a todos que contribuíram de forma direta e indireta, para a realização deste trabalho.

OBRIGADO POR TUDO!

“Quem acredita na sorte, desconhece a terceira lei de Newton”

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
1 INTRODUÇÃO	7
2 OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVO GERAL	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
3.1 ÓXIDO DE FERRO (Fe_2O_3).....	14
3.2 ÓXIDO DE ALUMÍNIO (Al_2O_3).....	17
3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	22
3.3.1 Processo Fenton heterogêneo.....	23
4 METODOLOGIA	28
4.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES	29
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	32
4.2.1 Análise Térmica	32
4.2.2 Espectroscopia óptica nas regiões ultravioleta e visível (UV-Vis)	32
4.2.3 Fluorescência de raio-X por energia dispersiva	32
4.2.4 Difração de Raios X	32
4.2.4.1 Parâmetros de rede	33
4.2.4.2 Largura a meia altura (FWHM - Full width at half maximum) e tamanho médio do cristalito	33
4.2.5 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho	34
4.2.6 Espectroscopia RAMAN	34
4.2.7 Área Superficial	34

4.3 TESTE CATALÍTICO	34
4.3.1 Quantificação do fenol por UV-Vis.....	35
4.3.2 Quantificação do fenol por cromatografia.....	35
4.3.3 Quantificação do H ₂ O ₂	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 ÓXIDO DE FERRO DOPADO COM ALUMÍNIO.....	38
5.1.1 Análise Térmica (TG/DTA).....	38
5.1.2 Difração de Raios-X (DRX)	43
5.1.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)	48
5.1.4 Espectroscopia Raman	52
5.1.5 Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta-Visível.....	55
5.2 ÓXIDO DE ALUMÍNIO DOPADO COM FERRO	57
5.2.1 Espectrometria de fluorescência de raio-X por energia dispersiva	57
5.2.2 Difração de raios-X (DRX).....	57
5.2.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV).....	60
5.2.4 Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS).....	62
5.2.5 Área superficial.....	65
5.3 TESTES CATALÍTICOS	65
5.4 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR APÓS TESTE CATALÍTICO...	71
6 CONCLUSÃO	74
REFERÊNCIAS	76
APÊNDICE	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Célula unitária do α -Fe ₂ O ₃ hexagonal a esquerda e romboédrica a direita	16
Figura 2. Célula unitária do α -Al ₂ O ₃	18
Figura 3. Diagrama de fase do sistema Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	21
Figura 4 - Esquema representativo das reações envolvidas no Método dos Precursores Poliméricos	22
Figura 5. Fluxograma de preparação dos materiais pelo método dos precursores poliméricos	31
Figura 6. Curvas de TG e DTA do precursor Fe ₂ O ₃ puro	38
Figura 7. Curvas de TG e DTA do precursor Fe ₂ O ₃ dopado com 5% de alumínio	40
Figura 8. Curvas de TG e DTA do precursor Fe ₂ O ₃ dopado com 10% de alumínio.....	41
Figura 9. Curvas de TG e DTA do precursor Fe ₂ O ₃ dopado com 15% de alumínio	42
Figura 10. Difratoograma de raio-X do óxido de ferro puro calcinado entre 600 e 1000 °C	43
Figura 11. Difratoograma de raio-X do óxido de ferro dopado com 5% de alumínio calcinado entre 600 e 1000 °C	44
Figura 12. Difratoograma de raio-X do óxido de ferro dopado com 10% de alumínio calcinado entre 600 e 1000 °C	44
Figura 13. Difratoograma de raio-X do óxido de ferro dopado com 15% de alumínio calcinado entre 600 e 1000 °C	45
Figura 14. Resultados de largura a meia altura dos óxidos de ferro puro e dopados calcinados entre 600 e 1000 °C	46
Figura 15. Tamanho de cristalito dos óxidos de ferro puro e dopados calcinados entre 600 e 1000 °C	46
Figura 16. Solubilidade do ferro e alumínio no diagrama de fases do sistema Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	47
Figura 17. Espectros na região de infravermelho do óxido de ferro puro calcinado entre 600 e 1000 °C	49
Figura 18. Espectro na região de infravermelho do óxido de ferro dopado com 5% de alumínio calcinado entre 600 e 1000 °C.....	49

Figura 19. Espectro na região de infravermelho do óxido de ferro dopado com 10% de alumínio calcinado entre 600 e 1000 °C	51
Figura 20. Espectro na região de infravermelho do óxido ferro dopado com 15% de alumínio calcinado entre 600 e 1000 °C	51
Figura 21. Espectros Raman do óxido de ferro puro calcinado entre 600 e 1000 °C	52
Figura 22. Espectros Raman do óxido de ferro dopado com 5% alumínio calcinado entre 600 e 1000 °C	53
Figura 23. Espectros Raman do óxido ferro dopado com 10% de alumínio calcinado entre 600 e 1000 °C	54
Figura 24. Espectro de Raman do óxido ferro dopado com 15% de alumínio calcinado entre 600 e 1000 °C	55
Figura 25. Espectro na região de Uv-Vis do óxido de ferro puro calcinado entre 600 e 1000 °C	56
Figura 26. Difratograma de raio-X da alumina pura calcinada entre 600 e 1000 °C	58
Figura 27. Difratograma de raio-X da alumina dopada com 5% de ferro calcinada entre 600 e 1000 °C	59
Figura 28. Difratograma de raio-X da alumina dopada com 10% de ferro calcinada entre 600 e 1000 °C	59
Figura 29. Espectro na região de infravermelho da alumina pura calcinada entre 600 e 1000 °C	60
Figura 30. Espectro na região de infravermelho da alumina dopada com 5% de ferro calcinada entre 600 e 1000 °C	61
Figura 31. Espectro na região de infravermelho da alumina dopada com 10% de ferro calcinada entre 600 e 1000 °C	62
Figura 32. Espectro na região de Uv-Vis da alumina pura calcinada entre 600 e 1000 °C	63
Figura 33. Espectro na região de Uv-Vis da alumina dopada com 5% de ferro calcinada entre 600 e 1000 °C.....	64
Figura 34. Espectro na região de Uv-Vis da alumina dopada com 10% de ferro calcinada entre 600 e 1000 °C	64
Figura 35. (A) Degradação de fenol, a temperatura ambiente e (B) a 70 °C, medição pelo método Folin-Ciocalteu, após 4h de reação	66

Figura 36. Degradação de fenol a 70 °C, medição pelo método Folin-Ciocalteu, variando o tempo de reação com o catalisador Fe 7.....	67
Figura 37. Degradação de fenol a 70 °C, medição por CLAE, em função do tempo de reação com o catalisador Fe 7	68
Figura 38. Degradação de fenol a 70 °C, medição por CLAE, variando a massa de catalisador Fe 7 na reação	68
Figura 39. Degradação do fenol, medição por CLAE e consumo de peróxido de hidrogênio variando o tempo de reação	70
Figura 40. Cromatograma de reação de degradação do fenol após 4 horas	71
Figura 41. Difrátogramas de Raios-X do catalisador Fe 7, antes e após a reação de degradação do fenol	72
Figura 42. Espectros na região do infravermelho do catalisador Fe 7, antes e após a reação de degradação do fenol	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Precursores utilizados na síntese dos compostos	29
Tabela 2. Quantidades de reagentes utilizados na preparação das resinas	30
Tabela 3. Resultados da decomposição térmica do precursor Fe_2O_3 puro e dopado com alumínio	42
Tabela 4. Parâmetros de rede do sistema Fe_2O_3 puro e dopado	47
Tabela 5. Valores experimentais da energia do “gap” para os sólidos derivados do óxido de ferro	56
Tabela 6. Quantificação de ferro na alumina por EDX	57
Tabela 7. Resultados de área superficial da alumina pura e dopadas com ferro obtidas após calcinação a 1000 °C	65
Tabela 8. Degradação de fenol a 70 °C, variando a concentração, medição por CLAE, com o catalisador Fe 7	69

RESUMO

João Jarllys Nóbrega de Souza; Orientadores: Prof. Dr. Ary da Silva Maia, Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos.

Neste trabalho buscou-se sintetizar materiais dopados, substituindo o ferro e o alumínio nas matrizes de Fe_2O_3 e Al_2O_3 , respectivamente, usando o método dos precursores poliméricos. Estes materiais foram caracterizados por análise térmica (TG/DTA), espectroscopia de infravermelho (IV), espectroscopia na região do Ultra-violeta - visível, espectroscopia RAMAN, Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de raio-X por energia dispersiva e área superficial pelo método de BET. A atividade catalítica dos materiais foi avaliada na reação de oxidação do fenol em meio aquoso, avaliando o efeito da dopagem com ferro ou alumínio na degradação do fenol, pelo processo Fenton heterogêneo, que foi quantificado por dois métodos diferentes, Folin-Ciocalteu e cromatografia líquida de alta eficiência. Após os testes catalíticos, foi observado que houve degradação de 94% do fenol com duas horas de reação, chegando ao máximo de 99% com quatro horas. Este material foi reutilizado por três vezes para o mesmo processo catalítico, mantendo o percentual de degradação após quatro horas de reação. A estabilidade química do material foi avaliada e observou-se que não há lixiviação do ferro.

Palavras-chave: Alumina dopada com ferro, Fenol, Degradação

ABSTRACT

João Jarllys Nóbrega de Souza; Advisors: Prof. Dr. Ary da Silva Maia. Prof^a. Dr^a. Iêda Maria G. Santos

In this work we tried to synthesize doped materials, replacing iron and aluminum in Fe_2O_3 and Al_2O_3 matrices, respectively, using the polymer precursor method. These materials were characterized by thermal analysis (TG /DTA), infrared spectroscopy (IR), Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), Raman spectroscopy, X-ray diffraction, Energy Dispersive X-Ray Fluorescence and surface area by BET method. the catalytic activity of alumina doped with iron in phenol degradation by Fenton heterogeneous process, which was quantified by two different methods, Folin-Ciocalteu and high-performance liquid chromatography. The alumina was characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, X-ray fluorescence, and surface area measurement by the BET method. After the catalytic tests, the phenol degradation of 94 % was obtained after two hours of reaction, reaching a maximum of 99 % after four hours. This alumina was reused three times for the same catalytic process, maintaining the percentage of degradation after four hours of reaction. The chemical stability of the material was assessed no iron leaching was noticed.

Key-words: Iron doped alumina, Phenol, Degradation

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

O consumo de água doce é vital para todas as formas de vida na terra. No entanto, a água doce é um prêmio, pois 97% da água do mundo encontra-se nos oceanos e mares e, por isso, indisponível para beber ou ser utilizada na agricultura. Três quartos da água doce estão nas geleiras e calotas polares. Uma das principais fontes de água potável são os rios e lagos, mesmo constituindo apenas 0,1% do total de água doce (BAIRD, 2011).

O consumo de água doce é vital para todas as formas de vida na terra, no entanto, ela é um prêmio, uma vez que três quartos dela estão nas geleiras e calotas polares e 97% da água do mundo estão nos oceanos e mares sendo, por isso, indisponível para beber ou ser utilizada na agricultura. Diante disso, uma das principais fontes de água potável são os rios e lagos, mesmo constituindo apenas 0,1% do total de água doce (BAIRD, 2011).

A qualidade da água sempre foi um fator determinante para vida dos seres humanos. Uma vez poluída, leva ao surgimento de doenças transmitidas pelas vias aquáticas que dizima populações, causando muita dificuldade para pessoas sem alternativas, senão consumi-la. A escassez de água para consumo humano continua sendo um grande desafio para regiões afetadas por conflitos e pobreza (MANAHAN, 2013).

De acordo com Busca *et al.* (2008), os processos industriais geram uma variedade de moléculas que podem poluir o ar e as águas devido a impactos negativos para os ecossistemas e os seres humanos (toxicidade, propriedades cancerígenas e mutagênicas).

Segundo Babuponnusami e Muthukumar (2014), a presença de contaminantes orgânicos em águas residuais, superficiais e subterrâneas representa uma séria ameaça para a saúde pública, uma vez que a maioria deles são tóxicos, perturbadores do sistema endócrino, mutagênico ou potencialmente cancerígena para humanos, animais e a vida aquática em geral. Muitos destes poluentes são considerados tóxicos e prejudiciais mesmo quando presentes em concentrações muito pequenas.

A contaminação química da água por compostos tóxicos, em particular moléculas aromáticas, é um problema ambiental grave devido à sua potencial

toxicidade. O fenol e seus derivados parecem ser os principais poluentes orgânicos no mundo neste século, devido à sua toxicidade e possível acumulação no ambiente (LIN e JUANG, 2009).

A RESOLUÇÃO N° 430, DE 13 DE MAIO DE 2011, complementa e altera a Resolução nº 357/2005 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA, estabelece que a concentração máxima permitida para fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina) em efluentes é 0,5 mg/L.

Os compostos fenólicos são considerados poluentes introduzidos na água de superfície através dos efluentes industriais de refinarias de gasolina, plástico, impermeabilização, desinfecção, indústrias farmacêuticas, siderúrgicas e águas residuais domésticas. Os métodos propostos para o tratamento de águas residuais contendo estes poluentes baseiam-se nos princípios de precipitação e coagulação, oxidação, sedimentação, filtração, adsorção, osmose, troca iônica, dentre outros (LIN e JUANG, 2009), e os Processos Oxidativos Avançados (POA) (PALMA *et al.*, 2011).

Nas últimas décadas os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm se destacado na pesquisa e desenvolvimento de tecnologias de tratamento de águas residuais, por se tratar de métodos eficientes que reduzem os impactos ambientais. A eficácia dos POAs (por exemplo, Fenton, fotólise e fotocatalise) depende da geração de radicais livres reativos, sendo o radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$) o mais importante (ARAÚJO *et al.*, 2016).

Recentemente, no grupo de pesquisa do Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), da Universidade Federal da Paraíba, foi realizado um estudo empregando seis tipos de POAs na remoção do propanolol de águas residuais contaminadas (FERNANDES, 2015). O trabalho avaliou os processos de fotólise (UV), UV com peróxido de hidrogênio ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), foto-Fenton ($\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), UV com dióxido de titânio (UV/TiO_2) e óxido de zinco (UV/ZnO), para a degradação do composto em efluentes sintético e real. Dos métodos aplicados o foto-Fenton mostrou-se o mais eficiente no processo de degradação de propanolol em efluente sintético e real. Desta forma, esse processo mostrou-se como uma ferramenta promissora, apresentando-se como

opção para o tratamento de efluentes farmacêuticos, contribuindo, assim, para a diminuição dos impactos ambientais em corpos receptores.

Segundo Oliveira *et al.* (2013), estudos envolvendo os óxidos de ferro demonstram que eles são promissores, devido à formação de espécies altamente reativas através do processo tipo Fenton. Desta forma, o uso destes óxidos como catalisadores em reações de degradação de compostos fenólicos, é extremamente vantajosa, uma vez que facilita todas as etapas de operação do processo e diminui a geração de resíduos, contribuindo para o desenvolvimento de processos baseados na Química Verde.

Nesta mesma linha, di Luca *et al.* (2012), estudaram catalisadores a base de alumina e observaram sua alta eficiência no processo Fenton heterogêneo, avaliando o desempenho destes materiais em soluções contendo fenol em altas concentrações.

Os catalisadores podem ser obtidos por diferentes rotas de síntese, levando à obtenção de materiais com as mesmas estruturas e podendo apresentar atividade e seletividade diferenciadas, logo, o método de síntese é fundamental para o desenvolvimento do projeto de um catalisador, pois será determinante para o controle de área superficial, grau de aglomeração e reprodutibilidade. Destes métodos podemos destacar o sol-gel, co-precipitação, mistura de óxidos e o método dos precursores poliméricos (SANTOS, 2007; MARINHO, 2011).

Diante disto, o presente trabalho tem como proposta produzir catalisadores a base de óxido de ferro dopado com alumínio ($\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Al}^{3+}$) e óxido de alumínio dopado com ferro ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$), sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, uma vez que não há relatos da dopagem destes materiais pelo referido método de síntese, até a presente pesquisa.

Buscando uma alternativa viável para o tratamento de efluentes industriais contaminados com fenol, a atividade catalítica destes materiais foi avaliada frente a reação de degradação deste composto pelo processo de Fenton heterogêneo.

OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar soluções sólidas de $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Al}^{3+}$ (5, 10 e 15% em mol) e de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$ (5 e 10% em mol) obtidas pelo método dos precursores poliméricos e avaliar sua atividade catalítica na degradação do fenol em meio aquoso através do processo de Fenton heterogêneo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Sintetizar os materiais Fe_2O_3 , $\text{Fe}_{1,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{Fe}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{Fe}_{1,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_3$, $\text{Fe}_{0,2}\text{Al}_{1,8}\text{O}_3$, $\text{Fe}_{0,1}\text{Al}_{1,9}\text{O}_3$ e Al_2O_3 ;
- ❖ Avaliar a influência da substituição parcial do ferro pelo alumínio nas propriedades estruturais e texturais do Fe_2O_3 ;
- ❖ Avaliar a influência da substituição parcial do alumínio pelo ferro nas propriedades estruturais e texturais do Al_2O_3 ;
- ❖ Analisar a eficiência dos catalisadores na reação de oxidação do fenol através do processo de Fenton heterogêneo.

FUNDAMENTAÇÃO
TEÓRICA

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são apresentados trabalhos encontrados na literatura relacionados com a estrutura do óxido de ferro, em linhas gerais e especificamente para fase hematita, puro e dopado com alumínio, obtidos por variados métodos de síntese, seguindo o mesmo raciocínio para o óxido de alumínio.

Os trabalhos que abordam a obtenção destes materiais pelo método dos precursores poliméricos foram selecionados, uma vez que, os catalisadores obtidos neste trabalho foram sintetizados por esta rota.

3.1 ÓXIDO DE FERRO (Fe_2O_3)

As principais fases e estruturas dos óxidos de ferro de ocorrência natural são hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), 70% em massa de ferro, goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), 63% em massa de ferro, e magnetita (Fe_3O_4) que também apresenta altos teores de ferro, 72% em massa (TEIXEIRA *et al.*, 2012; OLIVEIRA *et al.*, 2013). Os óxidos de ferro consistem em arranjos de ânions (normalmente hexagonais ou cúbicos) nos quais os interstícios são parcialmente preenchidos com ferro divalente ou trivalente, predominando a coordenação octaédrica, FeO_6 , porém, também estando presente a coordenação tetraédrica FeO_4 (SILVA *et al.*, 2015).

Nesse contexto, os óxidos e hidróxidos de ferro, por exemplo, hematita, magnetita, maghemita e goetita, apresentam propriedades muito interessantes, com tamanho e forma das partículas diferentes, que podem ser obtidas a partir de diferentes métodos de síntese favorecendo o surgimento destas propriedades físicas e químicas distintas. Estes compostos têm aplicação vasta na indústria devido ao baixo custo, baixa toxicidade e boa estabilidade das fases (TEIXEIRA *et al.*, 2012).

Cada uma destas fases apresenta diferentes formas e propriedades físico-químicas diversas, podendo ser aplicada em diversos seguimentos que incluem sensores de gás, eletrodos em baterias de lítio, catalisadores, suportes de gravação magnética e dispositivos ópticos e eletromagnéticos, bem como no tratamento de água (SONG *et al.*, 2012).

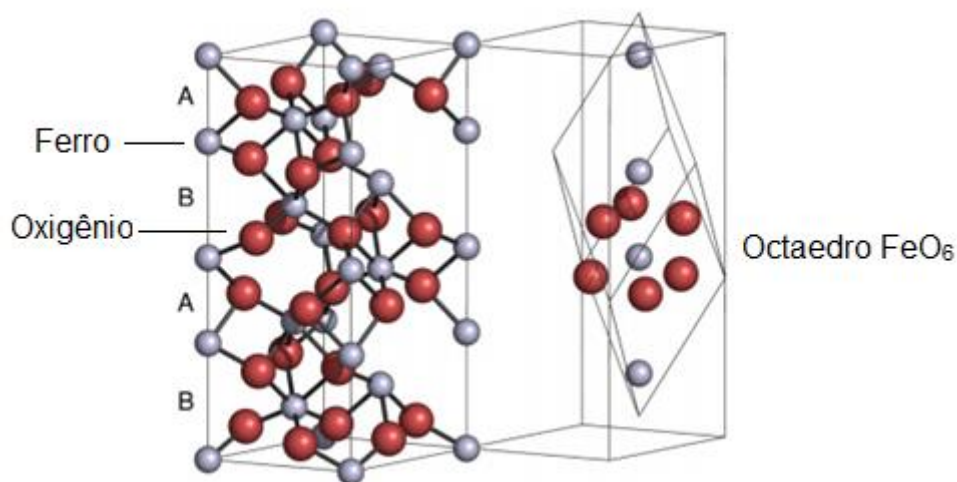
O tamanho e a forma das partículas destas fases podem ser ajustados, ajustando parâmetros de síntese, tais como a concentração dos reagentes, tempo de reação (NIE *et al.*, 2013), temperatura e pH da solução (PENG e DONGYING, 2014).

A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é o óxido de ferro mais estável em condições ambientais e um dos materiais mais utilizados na indústria, podendo combinar características únicas, tais como, alta resistência à corrosão, não-toxicidade, propriedades elétricas, assim como baixo custo, sendo aplicada em diferentes seguimentos como pigmentos, sensores de gás e catalisadores (OZCELIK e ERGUN, 2015).

A hematita possui cela unitária hexagonal com estrutura do tipo coríndon, mas pode ser indexada no sistema romboédrico, que pertence ao grupo espacial $R\bar{3}c$. É um mineral trigonal com empacotamento de átomos de oxigênio hexagonal, separados por Fe^{3+} em coordenação octaédrica ocupando dois terços dos sítios cristalográficos, indexada no sistema romboédrico, cuja célula unitária (a) = 0.5427 nm e $\alpha = 55.3^\circ$, com duas fórmulas mínimas por célula. O arranjo dos cátions produz pares de octaedros de FeO_6 , cada um compartilhando suas arestas com três octaedros vizinhos, no mesmo plano, e uma com um octaedro em um plano adjacente (KONIG *et al.*, 2002).

A fase alfa da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) com estrutura cristalina romboédrica em um sistema hexagonal é apresentada na Figura 1. As esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio. Todos os átomos de ferro estão representados em ambiente octaédrico, constituído por átomos de oxigênio, formando uma dupla camada para os átomos de ferro. Observa-se ainda que existem dois tipos de átomos de ferro: tipo A, mais próximos um do outro e tipo B, com distância Fe-Fe maior (ROLLMANN *et al.*, 2004).

Figura 1. Célula unitária do α - Fe_2O_3 hexagonal a esquerda e romboédrica a direita.



Fonte: Adaptado de ROLLMANN *et al.*, 2004.

Rivera *et al.* (2012) realizaram um estudo químico-quântico detalhado usando DFT (Density Functional Theory) de cristais de α - Fe_2O_3 puro e dopados com alumínio. Tal trabalho traz contribuições na obtenção de uma melhor interpretação dos efeitos produzidos pelo dopante Al sobre as propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas e ópticas da hematita. Os autores observaram que a distância interatômica Fe-Al para a ligação do tipo A diminuiu de 2,90 para 2,84 Å, enquanto que para a ligação do tipo B aumentou de 4,04 Å para 4,10 Å. Eles afirmam que com a inserção do Al foi produzido uma região de defeitos no material, atribuindo esse comportamento a diferença entre os raios do $\text{Al}^{3+} = 0,54$ Å e do $\text{Fe}^{3+} = 0,65$ Å, ambos em sítios octaédricos.

Nanopartículas de α - Fe_2O_3 foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos, por Mirzaei *et al.* (2016). O material foi obtido após calcinação a temperatura relativamente baixa, 550 ° C por 3 horas.

Wu e Wang (2011) obtiveram hematita pelo método dos precursores poliméricos. Os materiais foram calcinados a 450, 600 e 720 ° C durante 5 h para obter pós nanoestruturados. Os autores observaram que a fase hematita pura, surge após calcinação a 600 °C.

As hematitas substituídas por alumínio foram inicialmente sintetizadas através do aquecimento de misturas de óxi-hidróxidos precipitados, posteriormente calcinados a altas temperaturas, em torno de 1000 °C. (SCHWERTMANN *et al.*, 1979).

Fysh e Fredericks (1983) obtiveram hematitas dopadas com alumínio por co-precipitação, calcinadas a 590 °C, classificadas pelos autores como rota de baixa temperatura e a 950 °C, classificada como rota de alta temperatura.

Barron *et al* (1984), obtiveram hematita dopadas com alumínio por co-precipitação e posterior tratamento térmico, entre 400 e 800 ° C. Os autores do estudo avaliaram a influência da substituição do alumínio nos espectros de infravermelho observando possíveis alterações morfológicas na estrutura do sólido.

Zoppi *et al.* (2008) obtiveram hematitas substituídas por alumínio sintetizados por calcinação a 1000 °C de oxalatos de ferro e alumínio misturados, obtidos por precipitação a partir de oxalato de amônio, nitrato de ferro e nitrato de alumínio. O óxido puro, não dopado, foi preparado da mesma maneira por calcinação do oxalato de ferro.

A evolução estrutural da goetita substituída por alumínio, com fase hematita, foi investigada usando a espectroscopia Raman, equipada com um sistema de aquecimento *in situ*, para buscar uma relação entre número de onda e a quantidade de alumínio na estrutura (Liu *et al.*, 2013).

Uma série de hematitas dopadas por alumínio pelo método hidrotermal, nas proporções $(Al / (Al + Fe) = 0,01, 0,03, 0,05, 0,07, 0,09, 0,11, 0,13$. O material foi obtido após 96 horas na temperatura de 90 °C. Os autores investigaram o efeito da densidade reticular no crescimento do cristal observando as mudanças nos comprimentos de ligação dos pares Fe-Me e O-O após a incorporação do Al (Li *et al.*, 2016).

3.2 ÓXIDO DE ALUMÍNIO (Al_2O_3)

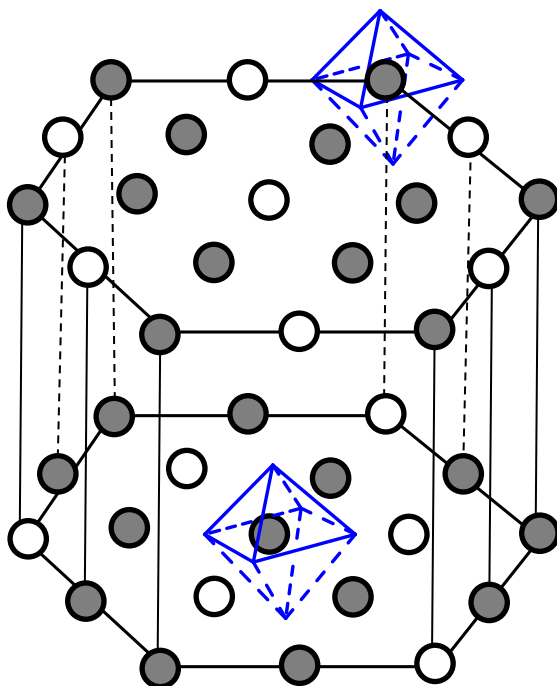
O óxido de alumínio (Al_2O_3), também conhecido como alumina, é o principal componente da bauxita e sua aplicação abrange uma variedade de produtos, tais como, produtos químicos, produtos farmacêuticos, catalisadores, plásticos e pigmentos, papéis, refratários, isolantes, abrasivos, na eletrônica, apresentando propriedades especiais, como alta dureza, alta resistência mecânica e alta condutividade térmica (MISHRA, 2002).

O óxido de alumínio é conhecido por existir em diversas formas polimórficas metaestáveis antes da transformação completa para a fase α , que é termodinamicamente estável. Estes polimorfos incluem γ (gama), θ (teta), η (eta), δ (delta), χ (chi), κ (kappa) e β (beta) alumina. A formação de α -alumina a partir da gama alumina ocorre, durante o aquecimento, através da série de transformações polimórficas: γ -alumina $\rightarrow$ δ -alumina $\rightarrow$ θ -alumina $\rightarrow$ α -alumina, com a formação de α -alumina em temperaturas próximas a 1200 °C (MORTERRA e MAGNACCA, 1996).

A γ - Al_2O_3 é extensamente utilizada nos processos de hidrotratamento dos derivados de petróleo, na síntese da amônia e na reforma do petróleo, entre outros, devido às suas propriedades como boa estabilidade química, alta dureza e resistência ao desgaste em altas temperaturas, menor custo e capacidade de interagir com a fase ativa (CHENG *et al.*, 1996).

A aproximadamente 800°C, a γ -alumina começa a sofrer redução na sua área, dada a eliminação de microporos, havendo transição de fase deste material para a fase α -alumina (SCHAPER *et al.*, 1983; SANTOS, 2007). A estrutura deste material é apresentada na Figura 2.

Figura 2. Célula unitária da α - Al_2O_3 .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 2, estão representados os átomos de alumínio em sítio octaédrico, pelas esferas cinzas e os sítios vacantes, são apresentados com esferas vazias.

A alumina apresenta elevada dureza, alta resistência à abrasão e à corrosão. Estes fatores justificam o elevado número de aplicações deste material como refratários, abrasivos, elementos como meio de moagem, próteses e suportes de catalisadores. A alumina pode ser usada como suporte de catalisadores por ser considerada um material de baixo custo de produção, possui propriedades ácidas e básicas moderadas e estabilidade térmica elevada (BERGAMASCHI, 2005).

A obtenção da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ por síntese mecânica requer uma moagem extensa. A reação em fase de vapor para a preparação deste material, a partir de um precursor na fase gasosa, exige uma temperatura elevada acima de 1200 °C. O método de precipitação por sua vez, requer longo tempo de lavagem e tempo de envelhecimento. A formação direta de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ através do método hidrotérmico necessita de alta temperatura e pressão. O método de combustão é utilizado, mas o pó obtido é normalmente um agregado duro (LI *et al.*, 2006).

Made *et al.* (2013), apresentaram no seu trabalho, caracterizações de alumina dopada com ferro produzido por métodos em pó, em que uma mistura de alumina com 10% em peso de ferro foi preparada por moagem em uma jarra durante 24 h com uma relação em peso de 20: 1, relação bola-pó. O pó resultante foi pressionado uniaxialmente para formar grânulos, seguido de pressão de 200 Mpa e os grânulos resultantes foram sinterizados a 1500 ° C durante 12 h.

Portanto, faz-se necessário melhorar ou substituir técnicas de processamento existentes, por utilização de matérias-primas menos dispendiosas e com maior flexibilidade operacional, uma vez que, mais de 70% do custo de produção da alumina é devido ao processamento de matérias-primas e reagentes (MISHRA, 2002).

Na busca pela obtenção de alumina em temperaturas mais baixas, Hernández e González (2002), avaliaram a influência das variáveis do processo de síntese na obtenção de partículas homogêneas de óxido de alumínio com alto grau de pureza, comparando os pós resultantes ao aquecer os precursores

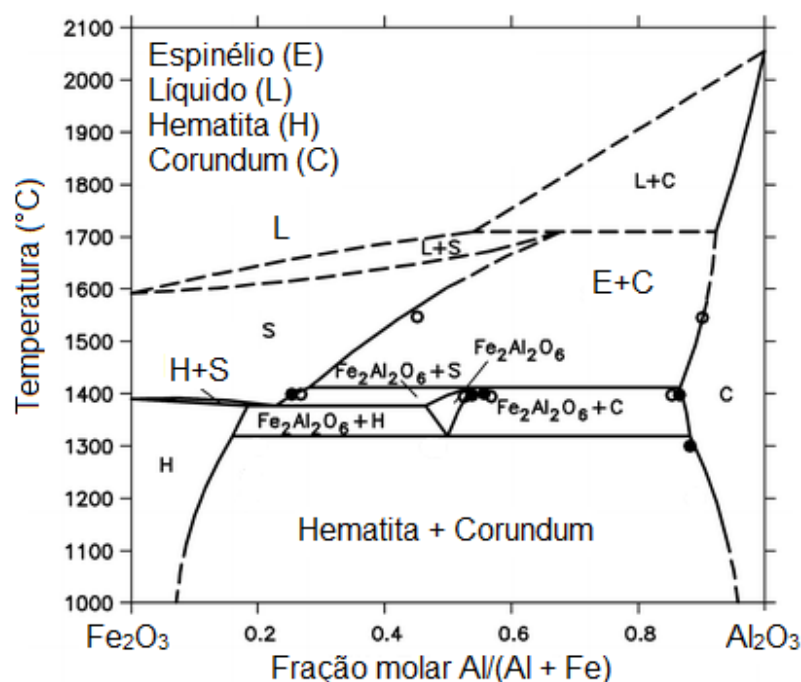
orgânicos, por radiação infravermelha ou microondas, obtidos pelo método dos precursores poliméricos.

Nesta mesma linha, Lucio-Ortiz *et al.* (2011) sintetizaram alumina pura e alumina dopada com ferro (a 2% em massa) utilizando o método sol-gel. Os materiais foram calcinados entre 200 e 600 °C.

Recentemente, Salem *et al.* (2014), utilizaram o método dos precursores poliméricos modificado para obter alfa alumina, utilizando alumina comercial calcinada como fonte de germinação dos cristais. Eles calcinaram os pós entre 500 e 1200 °C. A adição de sementes no processo de síntese permitiu que a formação de α -alumina fosse detectada a partir da temperatura de calcinação de 800 °C.

A impregnação, através de uma solução de acetato de ferro e a dopagem de alumina com ferro (0,39% em massa), pelo método sol-gel, avaliou as propriedades físico-químicas e a influência da incorporação de ferro na alumina usando as duas metodologias (MALDONADO *et al.*, 2014).

A determinação dos teores de ferro e alumínio a ser estudado partiu da análise do diagrama de fase do sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, que indica uma máxima difusão próxima de 10% de alumínio a 1000 °C, no Fe_2O_3 e 5% de ferro em Al_2O_3 , na mesma temperatura, mantendo a estrutura dos óxidos, sem segregação de fases, conforme Figura 3.

Figura 3. Diagrama de fase do sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Fonte: Adaptado de Raghavan, 2010.

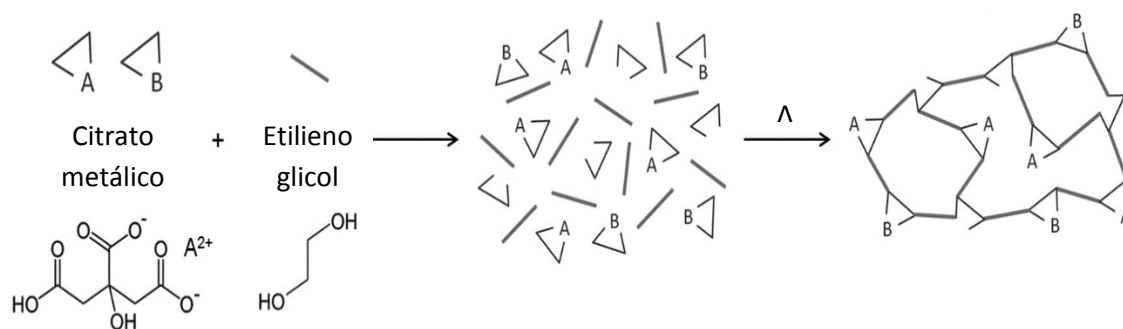
As sínteses dos materiais estão ligadas ao custo benefício destes e são determinantes para as características que se quer obter. Assim, um mesmo material pode apresentar diferentes propriedades, a partir da mudança da rota de síntese. Alguns parâmetros como área superficial e facilidade de incorporação de íons no catalisador, que possam melhorar a atividade e seletividade podem ser facilmente trabalhados, influenciando na dispersão da espécie ativa e na estequiometria do oxigênio, bem como no estado de oxidação dos cátions, uma vez escolhido o método de síntese adequado para tal.

Neste trabalho, os materiais foram preparados pelo método dos precursores poliméricos.

Este método fundamenta-se na obtenção de poliésteres a partir de citratos, levando à formação de quelatos entre os cátions metálicos, dissolvidos em água a partir de seus sais com um ácido carboxílico, podendo ser o ácido cítrico, que leva a uma reação de poliesterificação usando um poliálcool, etileno glicol, promovendo a polimerização (TAI e LESSING, 1992; RIBEIRO et al. 2013; CARREÑO et al., 2002; POPA e CALDERON, 2009; DANKS et al., 2016).

A Figura 4 demonstra algumas reações envolvidas no método dos precursores poliméricos.

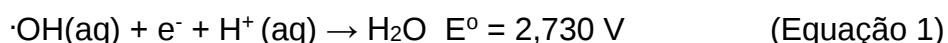
Figura 4. Esquema representativo das reações envolvidas no Método dos Precursores Poliméricos.



Fonte: Adaptado de DANKS *et al.*, 2016

3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Estes processos são baseados na formação de radical hidroxila ($\cdot OH$), altamente oxidante, e, geralmente, formado em reações que resultam da combinação de oxidantes como ozônio e peróxido de hidrogênio, com irradiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) e catalisadores, com íons metálicos ou semicondutores. Este radical é capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos a CO_2 e H_2O devido ao seu alto potencial padrão de redução (Equação 1), o qual só é superado pelo do flúor (NOGUEIRA *et al.*, 2007; VIANA, 2008).



Estes radicais $\cdot OH$, extremamente reativos, são responsáveis pela degradação dos poluentes, atacam as moléculas orgânicas rapidamente e não seletivamente, podendo gerar produtos intermediários menos tóxicos durante a degradação de compostos presentes no meio. Em comparação com as técnicas de tratamento convencionais, os POAs são mais eficientes e capazes de degradar poluentes orgânicos recalcitrantes (BETHI *et al.*, 2016).

Estes processos podem ser classificados em homogêneo e heterogêneo, conforme a fase ativa, utilizados com sucesso no tratamento de águas residuais, como: O_3/H_2O_2 e irradiação UV (O_3/UV) ou ambos ($O_3/H_2O_2/UV$), ozônio combinado com catalisadores ($O_3/$ catalisadores), UV/ H_2O_2 , Fenton e foto-

Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ / UV) (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2014). O presente trabalho focará no processo Fenton heterogêneo.

3.3.1 Processo Fenton heterogêneo

A reação de Fenton, data de 1894, quando Henry J. Fenton relatou que o H_2O_2 poderia ser ativado por íons de ferro (II) para oxidar os sais de ácido tartárico. Desde então, Fenton e as reações associadas a esse processo tornaram-se de grande interesse devido a sua relevância para a Química, biologia, síntese, a química das águas naturais e o tratamento de resíduos perigosos. Esta reação engloba reações de peróxidos (geralmente H_2O_2) com íons de ferro para formar espécies oxigenadas ativas que oxidam compostos orgânicos ou inorgânicos, quando estão presentes, descritas pelas Equações 2 a 6, em meio aquoso (PIGNATELLO *et al.*, 2006).



De acordo com Hartmann *et al.* (2010), o processo Fenton homogêneo apresenta desvantagens, uma vez que requer de 50-80 ppm de íons de ferro II em solução, além disso, a remoção do lodo contaminado com estes íons é difícil após o tratamento. Somado a tudo isso, tem-se a utilização de sais de ferro solúveis, podendo levar a complexação do ferro por compostos presentes no meio, tais como EDTA, advindo de indústrias de alimento, por exemplo, assim como ácido oxálico, que pode ser formado como subproduto de reações. Isto irá resultar na redução da concentração de ferro livre em solução, levando a uma redução da taxa de reação, podendo promover reações secundárias indesejáveis, tal como a decomposição de H_2O_2 em água e oxigênio.

Outro método derivado do Fenton, é o Fenton heterogêneo, que é uma alternativa para superar as desvantagens da reação de Fenton homogênea. Assim, a abordagem no processo heterogêneo tem sido o foco de pesquisas, visando a introdução de catalisadores mássicos ou suportados, permitindo a separação do material após a reação, podendo este, ser reutilizado.

A literatura apresenta trabalhos nesta linha de pesquisa, com destaque para os óxidos de ferro, que apresentam atividade na remoção de vários contaminantes, mostrando grande potencial na degradação de poluentes recalcitrantes (POURAN *et al.*, 2014). Estes óxidos têm a capacidade de acomodar na sua estrutura uma grande concentração de defeitos e suas propriedades do estado sólido são relativamente fáceis de controlar e substituir, modificando sua composição química, dando origem a propriedades catalíticas.

Cao *et al.* (2015) testaram a atividade catalítica da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) na decomposição do corante azul de metileno sob irradiação de luz visível, em temperatura ambiente. Os autores observaram que na ausência de H_2O_2 , as partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mostram fraca atividade sob exposição à luz visível. No entanto, na presença de H_2O_2 sob iluminação com luz visível, as partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aumentam atividade fotocatalítica.

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ suportado em óxido de zinco (ZnO) foi aplicado na degradação de pentaclorofenol sob luz solar simulada, proporcionada por uma luz de 500 W, (lâmpada xênon). Os resultados indicaram que $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / ZnO apresentaram maior atividade fotocatalítica do que o ZnO puro. O desempenho do catalisador $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / ZnO foi atribuído principalmente ao efeito sinérgico entre $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e ZnO (XIE *et al.*, 2015).

Chun *et al.* (2012) utilizaram $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MSU-F-CF}$ (carbono mesoporoso) para degradação do fenol, observando-se que, na presença de peróxido de hidrogênio, o catalisador oxidou completamente o composto. Este material apresenta propriedade magnética, facilitando sua separação do meio por simples aplicação de campo magnético, fornecido por um ímã no trabalho.

Na mesma linha, com materiais magnéticos, Xia *et al.* (2011) utilizaram $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ depositada em sílica mesoporosa na degradação de fenol, obtendo um novo catalisador Fenton heterogêneo magneticamente separável, que foi

reutilizado no meio por 3 vezes, apresentando-se como material promissor para aplicações industriais.

Catalisadores de goetita dopada com Cu^{2+} ($\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{OOH}$) foram investigados para a decomposição de H_2O_2 na presença de O_2 para oxidar quinolina. A hidroxilação sucessiva de quinolina durante a oxidação sugere fortemente que os radicais hidroxila gerados na superfície do material dopado, são altamente reativos. A presença de cobre aumentou a atividade do óxido e as espécies reduzidas, como Cu^+ e Fe^{2+} desempenharam papel importante nas propriedades do catalisador (GUIMARÃES *et al.*, 2009).

Filmes de goetita foram avaliados na degradação de compostos farmacêuticos (nicotina, 4-acetamidoantipirina, hidroclorotiazida, ranitidina, diclofenaco sódico e sulfametoxazol) em soluções aquosas na presença de peróxido de hidrogênio e luz, UV-Vis, obtendo elevado percentual de degradação destes compostos após seis horas de reação. Os filmes obtidos mostraram-se estáveis, não apresentando lixiviação de espécies de ferro para o meio reacional (MOLINA *et al.*, 2012).

Zhong *et al.* (2013) testaram óxidos de ferro ($\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ em que $\text{M} = \text{Ti}^{4+}$, Cr^{3+} , Mn^{3+} , Co^{2+} e Ni^{2+}) na degradação de tetrabromobisfenol A (TBBPA) no processo heterogêneo UV / Fenton. A incorporação dos cátions investigados melhorou a atividade catalítica da magnetita, na seguinte ordem: $\text{Co}^{2+} < \text{Mn}^{3+} < \text{Ti}^{4+} \approx \text{Ni}^{2+} < \text{Cr}^{3+}$, favorecendo a produção de radicais $\cdot\text{OH}$.

Magnetita dopada com titânio e vanádio foram aplicadas na degradação do corante azul de metileno por Liang *et al.* (2012). O estudo mostrou que a incorporação de Ti^{4+} e V^{3+} aumentou a atividade catalítica da magnetita durante a descoloração do corante no processo UV / Fenton. A incorporação de vanádio acelerou a decomposição de H_2O_2 para produzir radicais $\cdot\text{OH}$, através dos pares redox ($\text{V}^{2+} / \text{V}^{3+}$ e $\text{V}^{3+} / \text{V}^{4+}$), resultando numa melhoria da atividade catalítica da magnetita. Por outro lado, a incorporação de titânio resultou em aumento significativo da área superficial específica, melhorando a capacidade de adsorção do corante na magnetita e a formação de radicais hidroxila na superfície levou a aceleração da degradação do azul de metileno.

No trabalho de Silva *et al.* (2009) o nióbio foi introduzido na estrutura da hematita para produzir óxidos do tipo $\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$. As reações, na presença de

H₂O₂ ou luz ultravioleta, foram realizadas utilizando o corante orgânico azul de metileno. Os autores observaram que a presença de Nb⁵⁺ na estrutura da hematita melhora a atividade catalítica do óxido para a decomposição do peróxido e atua diretamente sobre as propriedades fotocatalíticas das hematitas dopadas.

Trabalhos utilizando alumina no processo Fenton heterogêneo também são comuns, conforme descrito por Munoz *et al.* (2013), que utilizaram γ -alumina como suporte para dispersão de Fe₂O₃, impregnado por via úmida. Estes foram preparados e testados na decomposição de clorofenóis (4-clorofenol, 2,4-diclorofenol e 2,4,6-triclorofenol) em solução aquosa, à pressão atmosférica, em 50° C e pH igual a 3. A conversão completa foi alcançada após 4h de reação na presença de H₂O₂. O material apresentou uma lixiviação de ferro relativamente baixa (<5%) e elevada estabilidade durante 100 h em fluxo.

Muthukumari *et al.* (2009) depositaram ferro na superfície da alumina (comercial), utilizando sulfato ferroso, e observaram que o sistema é eficiente na degradação de azocorantes (DR 23 e RO4) na presença de H₂O₂ e luz UV. As melhores conversões foram obtidas com os catalisadores 25% de Fe (II) - Al₂O₃ e 15% de Fe (II) - Al₂O₃, em pH 2 e 3. Eles observaram que a degradação aumentou com a elevação da potência UV e diminuiu com o aumento da concentração de corante. O catalisador foi reutilizado, mas a eficiência foi reduzida, sendo esta diminuição atribuída a lixiviação do ferro.

Catalisadores de CuO/ γ -Al₂O₃ foram aplicados na oxidação catalítica de soluções de fenol utilizando peróxido de hidrogênio. A aplicação de altas cargas de catalisador (acima de 10 g/L) e temperatura (343 K) foram utilizadas para melhorar a degradação do fenol. Os autores observaram que há lixiviação de cobre após uso consecutivo do catalisador (INCHAURRONDO *et al.*, 2012).

Di Luca *et al.* (2012) aplicaram o catalisador Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃, na forma de pequenas pastilhas, com 2% de ferro na degradação do fenol (5000 ppm), na presença de peróxido de hidrogênio. Eles observaram que a elevada concentração inicial de fenol induziu a níveis de lixiviação significativos devido à acumulação de intermediários de reação que afetaram a estabilidade do catalisador. Por sua vez, o aumento na temperatura de calcinação do catalisador

aumentou a sua estabilidade, minimizando quase 10 vezes os níveis de lixiviação de ferro.

Liu e Sun (2007) obtiveram catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ através de deposição por via úmida e aplicaram na oxidação azocorantes, com peróxido de hidrogênio, a 25° C e pressão atmosférica. De acordo com seus resultados, a atividade catalítica do $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi mais elevada que $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (em cerca de 10%) devido à promoção das propriedades estruturais e redox, obtidas no catalisador com cério. A lixiviação do material foi avaliada e indicou que os catalisadores são estáveis, apresentando uma quantidade desprezível de ferro na solução após 2h de reação.

Zahng *et al.* (2016) preparam catalisadores do tipo $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ pelo método de impregnação ultrassônica para degradar fenol (50 ppm) sob radiação ultravioleta, a 65° C e pH 3,5. Os autores alcançaram taxas de remoção em torno de 98,1%, sendo, a eficiência dos catalisadores, após a quarta reutilização, de 79%. Eles atribuíram a atividade dos catalisadores ao efeito sinérgico do cobre e ferro.

Liu *et al.* (2015) investigaram a degradação de m-cresol por catalisadores $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (4% m/m) obtidos por impregnação por via úmida, na presença de peróxido. O m-cresol foi completamente degradado após 2 h de reação pelos catalisadores calcinados a 350°C, a 60° C, com pH variando entre 4 e 6.

Di Luca *et al.* (2015) impregnaram gama alumina com ferro, por impregnação por via úmida, obtendo catalisadores mesoporosos aplicados ao processo Fenton heterogêneo. Eles obtiveram conversões completas de fenol, havendo solubilização das espécies de ferro, promovida pela presença de intermediários ácidos e a queda de pH durante o processo. As interações Fe / Al promovidas pelas propriedades do suporte (alumina) facilitaram o ciclo redox do ferro, contribuindo para degradação da oxidação do poluente.

METODOLOGIA

4 METODOLOGIA

Os reagentes e as técnicas de caracterizações utilizadas nas sínteses dos materiais que foram utilizados neste trabalho, são descritos abaixo.

4.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

Os reagentes precursores utilizados na síntese dos óxidos de ferro e alumínio, puros e dopados, estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Precursores utilizados na síntese dos compostos.

Reagentes	Fórmula química	MM (g.mol ⁻¹)	Pureza (%)	Fornecedor
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O	192,13	99,5	Cargill
Nitrato férrico	Fe(NO ₃) ₃ .9 H ₂ O	404,00	99,1	Synth
Nitrato de alumínio	Al(NO ₃) ₃ .9 H ₂ O	375,13	99	Vetec
Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	62,07	99,5	Vetec

Na síntese dos materiais utilizou-se o método dos precursores poliméricos para obtenção dos pós, descrito a seguir.

As soluções de ácido cítrico foram previamente preparadas e em seguida fez-se a dissolução dos respectivos sais de ferro e alumínio, para preparação dos materiais, puros e dopados. A relação estequiométrica entre o ácido cítrico: metal foi de 3:1 em mol. Todos os processos de preparação de citratos ocorreram sob agitação constante e temperatura de aproximadamente 70 °C, com pH da solução aproximadamente 1.

Uma vez obtida as misturas, foi adicionada uma quantidade estequiométrica de etilenoglicol referente aos citratos, na proporção de ácido cítrico:etilenoglicol igual a 60:40, em massa. As quantidades dos reagentes utilizados para a síntese destes materiais precursores são apresentadas na Tabela 2.

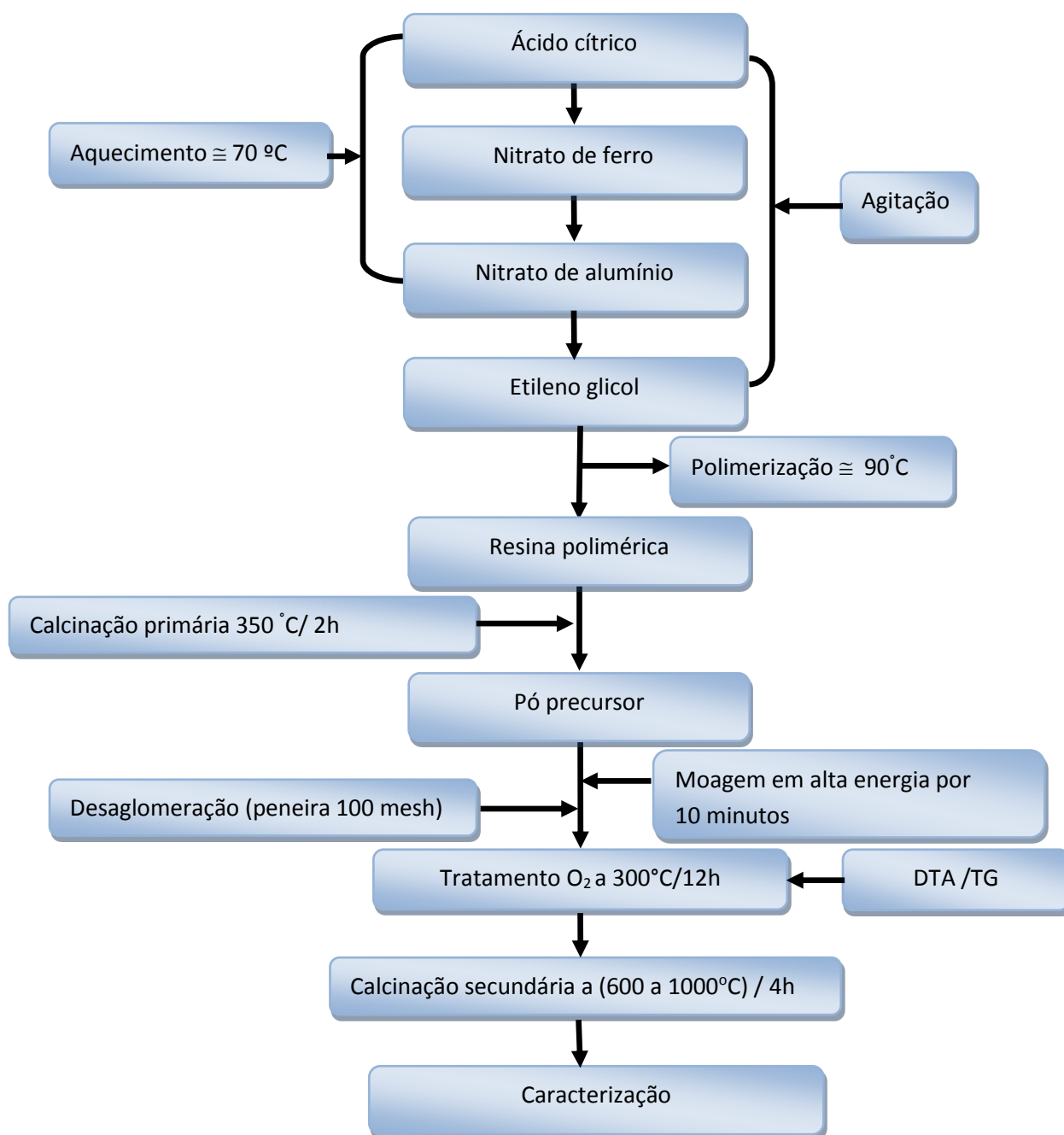
Tabela 2. Quantidades de reagentes utilizados na preparação das resinas.

Sistemas	Nitrato de ferro (g)	Nitrato de alumínio (g)	Ácido cítrico (g)	Etilenoglicol (mL)
Fe_2O_3	10,1202	-----	14,4380	8,8
$\text{Al}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_3$	9,7912	0,4555	14,7038	8,9
$\text{Al}_{0,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_3$	9,4498	0,9282	14,9796	9,0
$\text{Al}_{0,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_3$	9,0954	1,3665	15,2737	10,1
$\text{Fe}_{0,2}\text{Al}_{1,8}\text{O}_3$	1,5000	5,0142	21,4000	12,8
$\text{Fe}_{0,1}\text{Al}_{1,9}\text{O}_3$	0,7706	5,1775	21,9891	13,2
Al_2O_3	-----	14,0159	22,6115	13,6

A solução foi aquecida até 90°C, com uma taxa de 10 °C a cada 10 minutos, aproximadamente, com o objetivo de promover a reação de esterificação, formando uma resina polimérica límpida e transparente. As resinas sofreram uma calcinação inicial a 350 °C por 2 h, com razão de aquecimento de 10°C por minuto, em um forno tipo mufla, objetivando a formação do pó precursor, constituído por um material semicarbonizado. O precursor foi desagregado com o auxílio de um almofariz e em seguida foi passado em uma peneira de 100 mesh.

Os precursores foram moídos, em moinho de alta energia, por 10 minutos. Após o processo de moagem, todos os materiais obtidos foram tratados a 300°C por 12 h, com rampa de aquecimento de 1°C por minuto, em atmosfera de oxigênio. O pó resultante, referente aos óxidos de ferro e alumínio, foram submetidos a uma segunda calcinação entre 600 e 1000°C por 4 h, com taxa de aquecimento de 10°C por minuto, em forno tipo mufla. Após estas etapas de calcinação, as amostras foram passadas em peneira de 200 mesh e caracterizadas por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho (IR), espectroscopia Raman, área superficial por BET e espectroscopia UV-visível. A Figura 4 ilustra o fluxograma de obtenção dos pós.

Figura 5. Fluxograma de preparação dos materiais pelo método dos precursores poliméricos.



4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.2.1 Análise Térmica

As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança SDT2960 Simultaneous DSC-TGA da TA Instruments, em atmosfera de 100 mL.min⁻¹ de ar sintético. Nesta análise, foi utilizado cadinho de alumina, razão de aquecimento de 10°C/min, massa da amostra de 10,0 ± 0,5 mg, em intervalo de temperatura de 25 a 1200 °C. O tratamento dos dados coletados foi realizado em programa TASYs.

4.2.2 Espectroscopia óptica nas regiões ultravioleta e visível (UV-Vis)

O equipamento utilizado foi um espectrômetro UV-Vis, modelo UV-2550/120V, da marca Shimadzu, com comprimento de onda na região entre 190-900 nm. As amostras sólidas foram colocadas em uma cubeta circular e prensadas. Os valores do gap de energia foram obtidos a partir dos espectros de absorbância, de acordo com o método de Wood e Tauc (1972). Neste modelo, o “gap” ótico é calculado a partir dos dados da região de maior energia, fazendo uma extrapolação da reta ajustada ao eixo das abscissas.

4.2.3 Fluorescência de raio-X por energia dispersiva

A análise de espectrometria de fluorescência de raio-X por energia dispersiva foi determinada pelo EDX-7000, Shimadzu, com radiação de ródio, utilizando padrões internos do equipamento. O método utilizado foi o quantitativo, Quanti-FP, em atmosfera de ar. Esta análise foi aplicada na determinação da quantidade de ferro na alumina, na forma de pó.

4.2.4 Difração de Raios-X

Os difratogramas de Raios X foram obtidos utilizando um Difratorômetro, marca Shimadzu, modelo Lab X/XRD-6000, na faixa de $2\theta = 15 - 80^\circ$, com um

passo de $0,02^\circ$ e tempo de passo de 2,0 s, utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre como fonte de radiação monocromática.

4.2.4.1 Parâmetros de rede

Os cálculos dos parâmetros de rede da célula unitária da hematita foram calculados a partir da ficha JCPDS 33-0664, considerando os planos (104), (110), (116), (012), (024) da simetria romboédrica para os óxidos de ferro e os parâmetros da alumina foram calculados a partir das fichas JCPDS 50-0741 e 42-1468, referentes as fases gama e alfa, respectivamente.

4.2.4.2 Largura a meia altura (FWHM - Full width at half maximum) e tamanho médio do cristalito

O tamanho médio do cristalito foi calculado a partir do pico de maior intensidade das amostras, utilizando o padrão externo de quartzo e a equação de Scherrer (Equação 7).

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

(Equação 7)

Onde:

D = tamanho médio do cristalito;

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética, $CuK\alpha$;

θ = ângulo de difração;

β = largura a meia altura (FWHM) do pico de difração, em que se considera a Equação 8:

$$\beta^2 = (B^2 - b^2)$$

(Equação 8)

Onde:

B = largura da meia altura (FWHM) dos picos da amostra;

b = largura da meia altura dos picos de um padrão. A largura a meia altura dos picos foi determinada usando o programa computacional PeakFit.

4.2.5 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho

As bandas de infravermelho das matrizes sintetizadas foram obtidas em um espectrofotômetro, marca Shimadzu, modelo IR-PRESTIGE 21, na região entre 2000 e 400 cm^{-1} . Foi utilizado aproximadamente 1 mg das amostras dispersas em 90 mg de KBr, com homogeneização e prensagem na forma de pastilhas. Colocar modelo do equipamento utilizado

4.2.6 Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro in Via Raman Microscope – RENISHAW usando laser de Ar - 20 mW - 518 nm com 100% da potência laser, em uma região de 100-1200 cm^{-1} .

4.2.7 Área superficial

As áreas superficiais destes materiais foram determinadas em um equipamento de modelo BELSORP II-MINI da marca BEL JAPAN através de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77K. As amostras passaram por um tratamento térmico inicial a 200 °C por 2 h, em fluxo de nitrogênio, para remoção de possíveis gases adsorvidos nas amostras.

4.3 TESTE CATALÍTICO

A avaliação da atividade dos catalisadores frente à oxidação do fenol em solução aquosa foi realizada em um reator de volume de 50 mL, na temperatura ambiente e a 70 °C, equipado com um condensador e em pH = 3, ajustado com ácido nítrico.

Baseado na metodologia descrita por di Luca *et al.* (2015), os catalisadores foram adicionados a 20 mL de solução de fenol (250 mg/L), realizando testes com 20, 10, 5 e 1 mg de catalisador, durante 4 h, variando o tempo de reação entre 1 e 4 horas para os ensaios com 20 mg. Além disso, foi adicionado 0,5 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (30 %).

Foram realizados testes com a solução de fenol e H_2O_2 , na ausência de catalisador, para avaliar o potencial de quebra do fenol pelo H_2O_2 (branco), realizados com volume fixo da solução de fenol (20 mL) e pH igual 3.

Ensaio adicionais foram realizados variando as concentrações de fenol, utilizando 125, 500 e 1000 mg/L, no tempo de reação de 4 horas.

Após os testes catalíticos, a degradação do fenol foi avaliada por espectrometria de UV-Vis, pelo método de Folin-Ciocalteu e subsequentemente, por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), com as amostras que apresentaram maior degradação de fenol observada por UV-vis.

4.3.1 Quantificação do fenol por UV-Vis

A degradação do fenol (Sigma – Aldrich, 99%) foi inicialmente avaliada pelo método de Folin-Ciocalteu, utilizando fenol como composto padrão. Este método é utilizado para determinação de teor de fenólicos totais, como descrito por Gulcin *et al.* (2004). Para isso, 1,5 mL do reagente Folin-Ciocalteu (10%) foram adicionados a 360 μL da amostra (solução de fenol após a reação, filtrada através de um filtro para seringa). A mistura foi mantida em repouso por 5 minutos, sendo adicionado em seguida 1,2 mL de carbonato de sódio (7,5%) para neutralizar a mistura. As amostras foram mantidas a temperatura ambiente e sob abrigo da luz por 120 minutos, sendo transferidas para cubetas e a absorbância medida a 765 nm. A concentração de fenol foi determinada pela equação de regressão linear $y=11,681x + 0,0915$ e $r^2 = 0,9988$, obtida a partir da curva de calibração (0,5 – 250 mg/L).

4.3.2 Quantificação do fenol por cromatografia líquida

A metodologia descrita por Jiang *et al.* (2010) foi seguida para as análises cromatográficas. Utilizou-se um módulo de separação equipado com uma coluna C18 (SUPELCOSIL™ LC-PAH HPLC Column, 250 x 4,6 mm, 5 μm , Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA) e um detector UV-VISÍVEL (Rheodyne, EUA).

A composição da fase móvel foi acetonitrila/água (40:60 v/v), com fluxo de 1 mL/min, o volume de injeção de 20 μL e detecção em 269 nm. A concentração

de fenol nas amostras foi determinada pela equação de regressão linear $y = 17489100x - 5598,40$, com $r^2 = 0,99999$, obtida pela curva de calibração realizada com padrão de fenol (0,5 – 500 mg/L).

4.3.3 Quantificação do H₂O₂

O consumo de H₂O₂ foi avaliado através de espectrofotometria de UV-Vis, utilizando metavanadato de amônio em meio ácido, que reage com H₂O₂ formando o cátion peroxovanádio, que apresenta cor vermelho-alaranjado, detectado no comprimento de onda de 450 nm (NOGUEIRA *et al.*, 2005).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

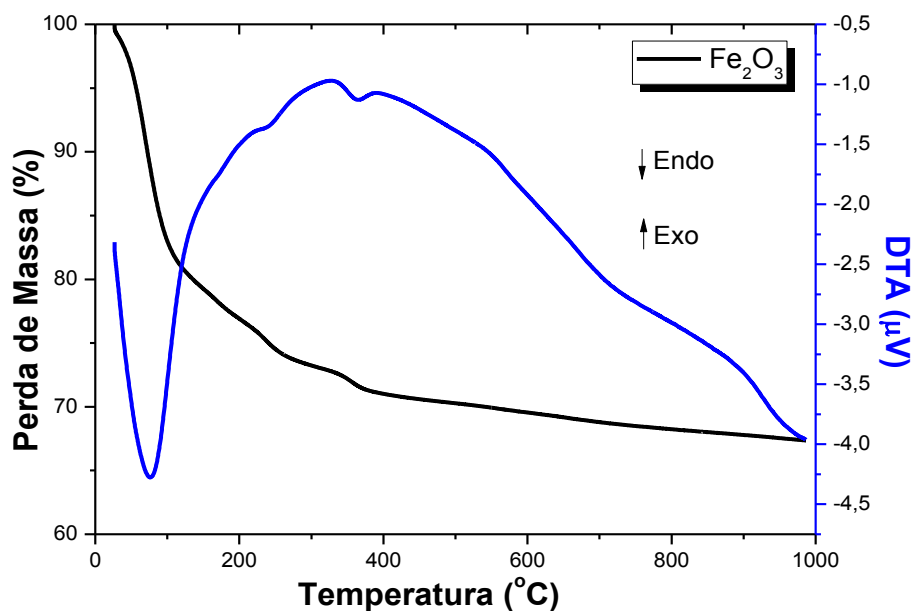
Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, relacionados as caracterizações dos materiais, assim como os ensaios catalíticos de degradação de fenol.

5.1 ÓXIDO DE FERRO DOPADO COM ALUMÍNIO

5.1.1 Análise térmica

A termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA), foram utilizadas para avaliar a decomposição dos precursores. Através das curvas termogravimétricas é possível obter informações sobre a estabilidade térmica das amostras. Nas Figuras 6 a 8 estão os resultados das análises térmicas para os diferentes precursores do óxido de ferro puro e dopado com alumínio.

Figura 6. Curvas de TG e DTA do precursor Fe_2O_3 puro.



As curvas de TG/DTA (Figura 6) indicam que para o precursor do Fe_2O_3 puro, o material apresenta basicamente quatro etapas de decomposição térmica. A primeira é referente à eliminação de água e gases adsorvidos na superfície do

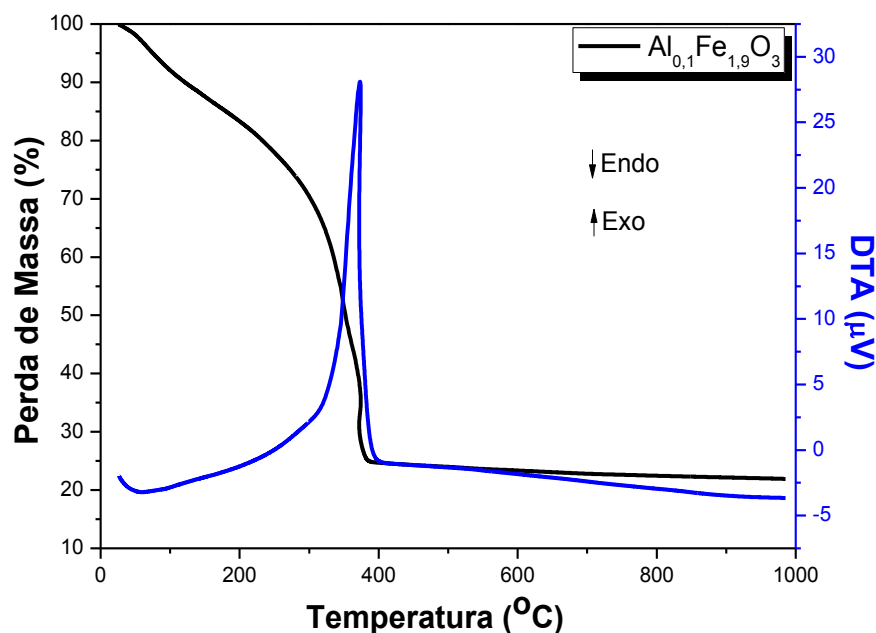
material, com um pico endotérmico na curva de DTA em torno de 75°C, para baixo. A segunda é referente à combustão da matéria orgânica, característico do método dos precursores poliméricos, associada com o pico exotérmico, na curva de DTA, entre de 250 e 370 °C. A terceira e quarta, estão associadas com a formação da hematita, relacionada com uma banda endotérmica na curva de DTA, iniciada próximo de 400 °C.

Tais resultados estão de acordo com os de Wu e Wang (2011), que obtiveram hematita pelo método dos precursores poliméricos e estudaram a decomposição dos pós precursores, em atmosfera de ar. Eles observaram que a decomposição ocorre em três diferentes etapas de perda de massa. A primeira, correspondente à vaporização de água a temperaturas entre 25 e 200° C. A segunda foi observada entre 200 a 470° C. Um pico endotérmico a 229° C indicando a deformação da rede polimérica. Um pico endotérmico a 398° C devido à formação da fase Fe_2O_3 .

As Figuras 7, 8 e 9 apresentam as curvas de TG/DTA das amostras de óxido de ferro dopado com alumínio.

Estas curvas apresentaram comportamento semelhante entre elas, nas temperaturas mais baixas, relacionada com perda de água, com um pico endotérmico na curva de DTA em torno de 70 °C. Uma segunda perda de massa comum aos materiais dopados é referente à combustão da matéria orgânica, característica do método dos precursores poliméricos, associada a um pico exotérmico na curva de DTA, em torno de 400 °C. Em geral, acima de 500 °C não é observada uma variação significativa na perda de massa, indicando a formação dos óxidos dopados em baixas temperaturas.

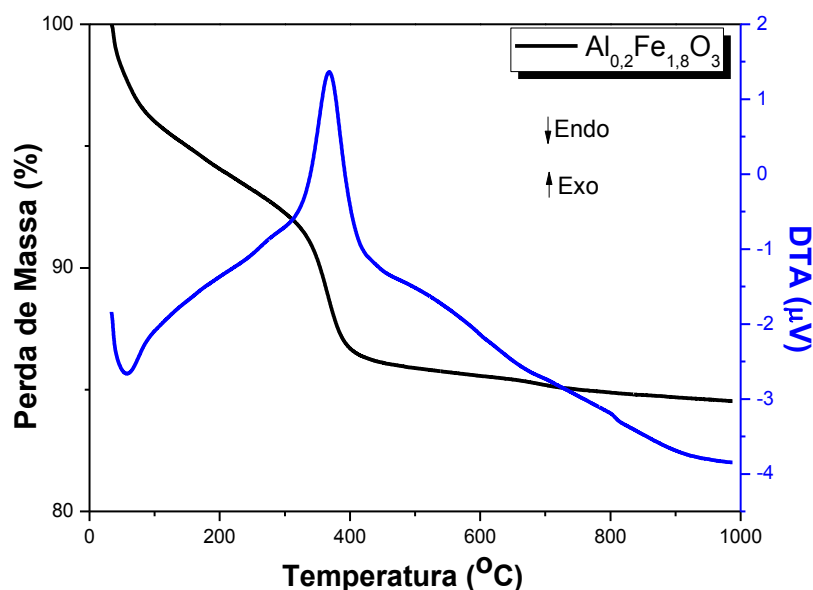
Figura 7. Curvas de TG e DTA do precursor Fe_2O_3 dopado com 5% de alumínio.



Assim como para o Fe_2O_3 puro, as amostras dopadas também apresentam uma primeira etapa referente à eliminação de água e gases adsorvidos na superfície do material, com um pico endotérmico na curva de DTA em torno de 75°C. A outra perda de massa foi observada próxima a 200 °C, na Figura 7, associada a um pico exotérmico entre 300 e 400°C, podendo ser atribuído a degradação da rede polimérica e início da formação de fase do óxido de ferro.

Mihoc *et al.* (2013) obtiveram óxidos de ferro pelo método de combustão, em atmosfera de ar e nitrogênio, os autores observaram que independente da atmosfera de trabalho, a perda de massa total foi a mesma. Eles observaram uma decomposição entre 300 e 400 °C, acompanhado de perda de massa na curva TG, podendo ser atribuído à degradação dos resíduos orgânicos, resultante dos precursores.

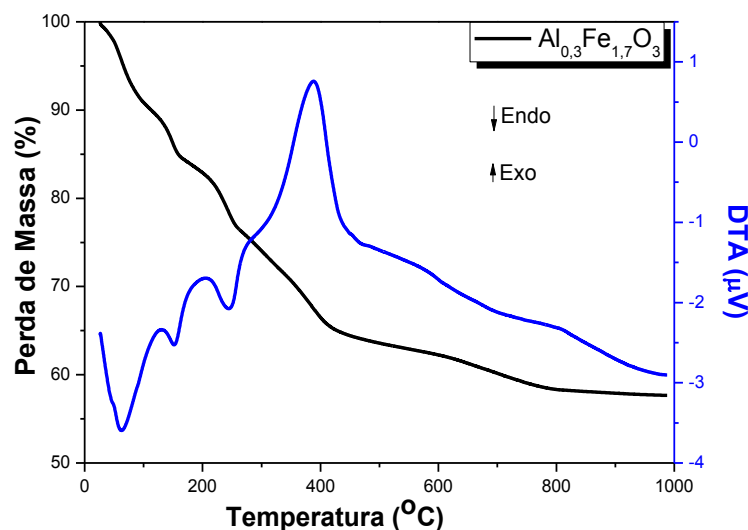
Figura 8. Curvas de TG e DTA do precursor Fe_2O_3 dopado com 10% de alumínio.



Na Figura 8, uma perda de massa inicial referente água que está presente na superfície do material. A segunda e a terceira são referentes à combustão da matéria orgânica, característica do método dos precursores poliméricos, associada com o pico exotérmico na curva de DTA entre 200-450 °C. A quarta, com uma pequena perda de massa pode ser associada ao início da formação do óxido.

A curva de TG e DTA da Figura 9, apresenta cinco perdas de massa. A primeira delas relacionada a água. A segunda e terceira a possível formação de fase dos óxidos. A quarta pode ser associada a decomposição de matéria orgânica, em torno de 400 °C, relacionado a um pico forte, exotérmico na DTA, característico do método de síntese. O quinto, entre 600 e 700° C, pode ser associado a degradação de matéria orgânica remanescente e/ou transição ou formação de fase do óxido de ferro, assim como observado por Wu e Wang (2011).

Figura 9. Curvas de TG e DTA do precursor Fe_2O_3 dopado com 15% de alumínio.



Maldonado et al., 2014, obtiveram aluminas dopadas com ferro pelo método sol-gel. Eles observaram três eventos endotérmicos atribuídos à água fisicamente adsorvida (60 e 130 ° C) e à formação de boehmite (173 ° C) e entre (200-300 ° C) relacionada a decomposição de nitratos, e possível conversão de fase da alumina e formação de óxido de ferro, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Outro evento em torno de 495 ° C sem perda de massa foi observado pelos autores na curva TGA que foi atribuído à transição de fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A Tabela 3 apresenta os dados da análise térmica.

Tabela 3- Resultados da decomposição térmica do precursor Fe_2O_3 puro e dopado com alumínio.

Variação de temperatura (°C) / Perda de massa (%)			
Fe_2O_3	$\text{Al}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_3$	$\text{Al}_{0,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_3$	$\text{Al}_{0,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_3$
25-115 / 10	25-115 / 10	25-110 / 4,5	25-110 / 10
115-280 / 12	115-345 / 37	110-315 / 3	110-160 / 5
280-390 / 2	345-390 / 30	315-400 / 6	160-260 / 8
390-1000 / 3	390-1000 / --	400-1000 / 1	260-430 / 12
-----	-----	-----	430-760 / 6

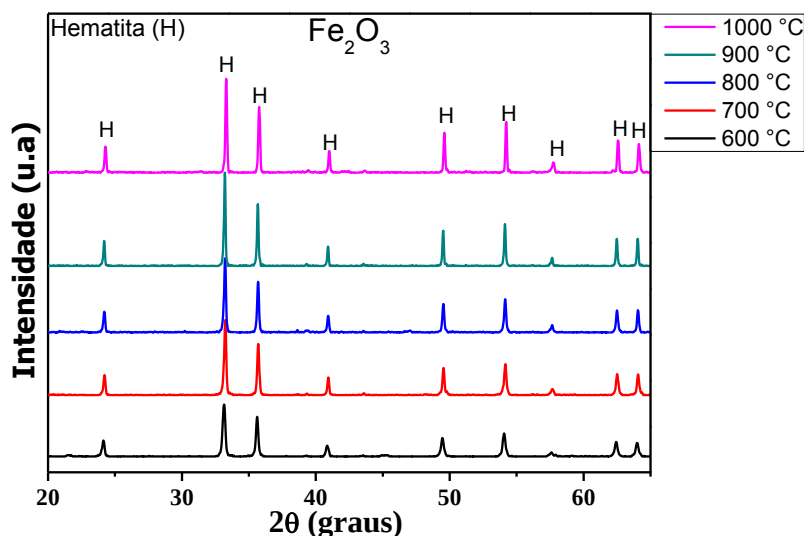
5.1.2 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X dos óxidos de ferro dopados com alumínio, calcinados entre 600 e 1000 °C, são apresentados nas Figuras 10 a 13.

A análise de DRX permite avaliar o comportamento estrutural a longo alcance, ou seja, uma estruturação atômica que se repete, formando um padrão regular, como grades ou redes, por longas distâncias.

Comparando os resultados com a ficha-padrão do banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), observa-se os picos principais e os planos de difração, característicos da estrutura Fe_2O_3 (JCPDS 33-0664).

Figura 10. Difratograma de raio-X do óxido de ferro puro calcinado entre 600 e 1000 °C.



Após o tratamento das amostras em temperaturas entre 600 e 1000 °C, Figura 10, os picos no DRX tornaram-se mais estreitos, sugerindo um aumento na cristalinidade do material.

Tanto o óxido de ferro puro (Figura 10), quanto os óxidos dopados com 5 e 10% de alumínio (Figura 11 e 12), apresentaram como fase principal a hematita com estrutura romboédrica e grupo espacial $R\bar{3}c$, de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 33-0664.

Figura 11. Difratoograma de raio-X do óxido de ferro dopado com 5% de alumínio calcinado entre 600 e 1000 °C.

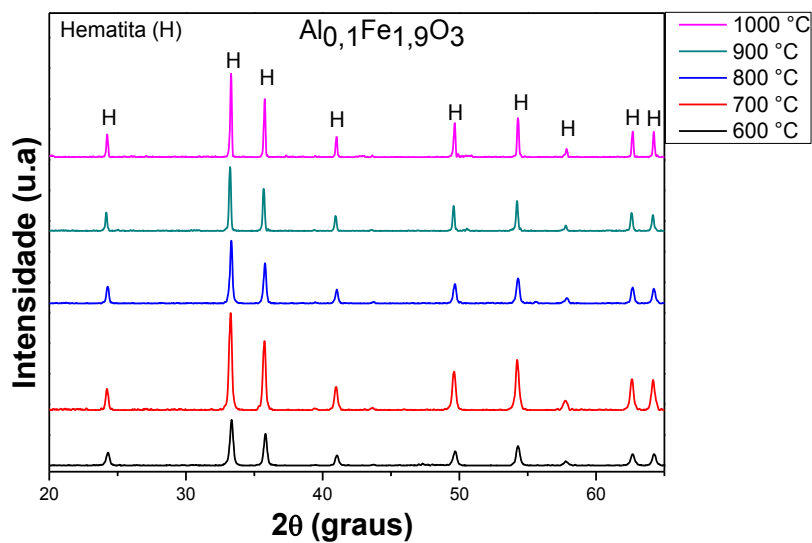
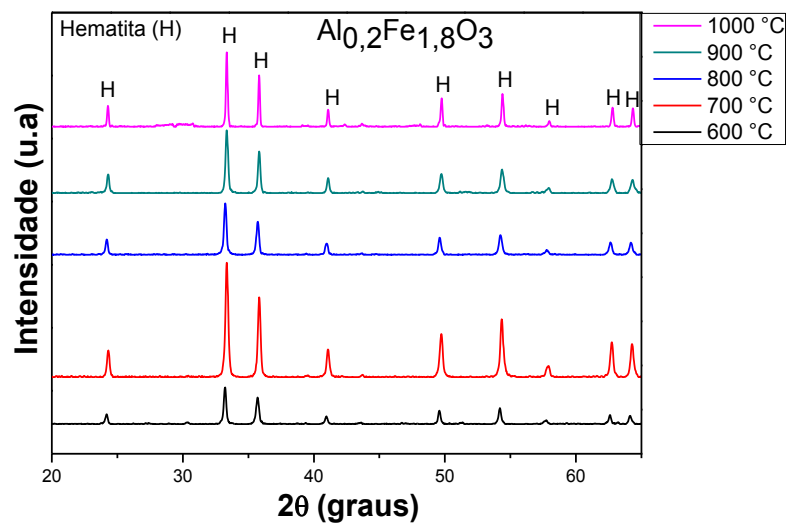
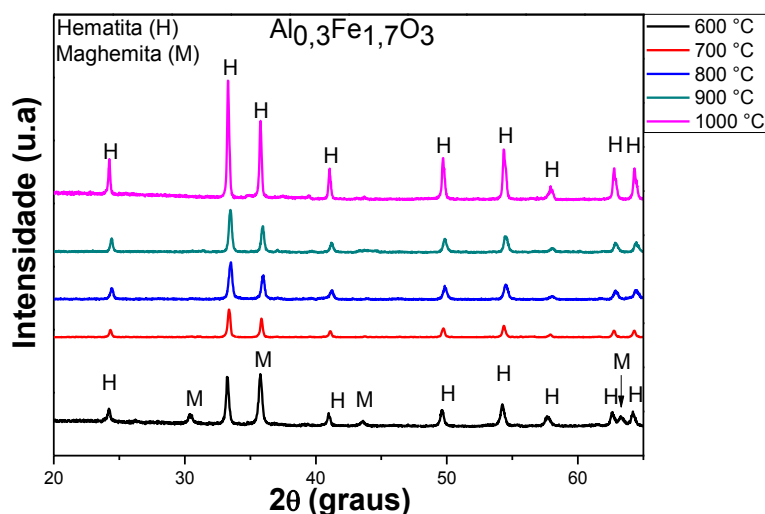


Figura 12. Difratoograma de raio-X do óxido de ferro dopado com 10% de alumínio calcinado entre 600 e 1000 °C.



O sistema dopado com 15% de alumínio calcinado em 600°C, apresenta mistura de fases, em que uma delas está relacionada com a fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Maghemita), de acordo com a carta JCPDS 39-1346, Figura 13.

Figura 13. Difratoograma de raio-X do óxido de ferro dopado com 15% de alumínio calcinado entre 600 e 1000 °C.



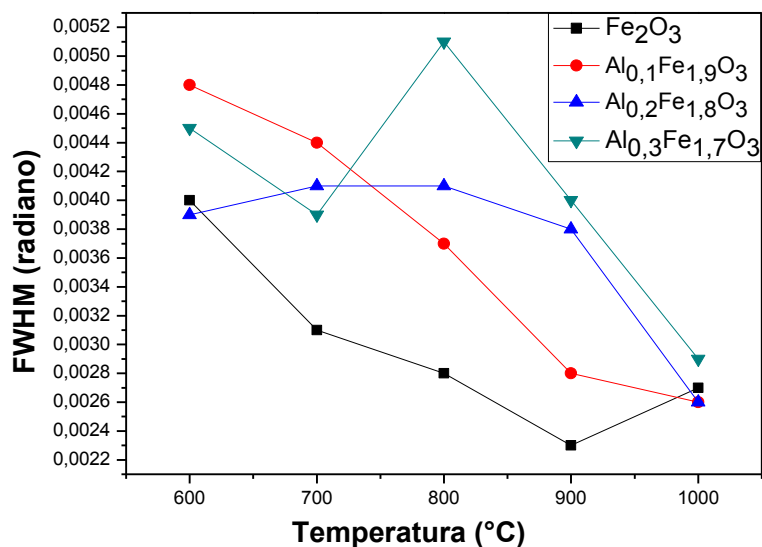
Por sua vez, o tratamento térmico subsequente leva à formação da fase hematita, assim como observado para os demais materiais.

Este mesmo comportamento, foi observado por Wu *et al.* (2011), que obtiveram nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a 450° C, através do método sol-gel, com mistura de fases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Os pós nanoestruturados da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, foram obtidos quando calcinados a 600 °C e acima desta temperatura. Os autores calcularam o tamanho de cristalito, 28,9 e 31 nm, utilizando o pico referente ao plano (1 0 4) da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a 600 e 720 °C, respectivamente, através da equação de Scherer.

Nenhum pico referente a compostos contendo alumínio foi detectado nos difratogramas de raios-X, indicando que este elemento foi incorporado a estrutura dos materiais.

A avaliação do grau de desordem a longo alcance dos materiais foi realizada a partir do cálculo da largura à meia altura. A Figura 14 apresenta os valores da largura a meia altura do Fe_2O_3 puro e dopado, referente ao plano de difração (1 0 4).

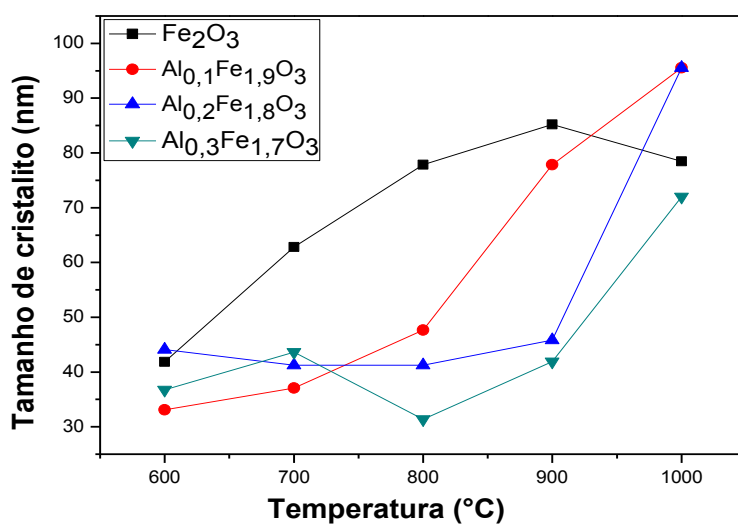
Figura 14. Resultados de largura a meia altura dos óxidos de ferro puro e dopados calcinados entre 600 e 1000 °C.



Considerando que a desorganização a longo alcance no material está relacionada com a largura a meia altura (FWHM), a dopagem dos materiais com alumínio leva a uma desorganização, se comparados com a matriz de Fe_2O_3 .

Uma relação linear entre o tamanho de cristalito e a largura a meia altura é encontrada na temperatura de 800 °C (Figura 15), pois o aumento na largura a meia altura leva a redução do tamanho de cristalito, conforme aumenta a quantidade de alumínio nos materiais.

Figura 15. Tamanho de cristalito dos óxidos de ferro puro e dopados calcinados entre 600 e 1000 °C.



Os parâmetros de rede e o volume da célula unitária foram calculados a partir dos valores experimentais encontrados na ficha JCPDS 33-0664, referentes à hematita com estrutura romboédrica, apresentados na Tabela 4.

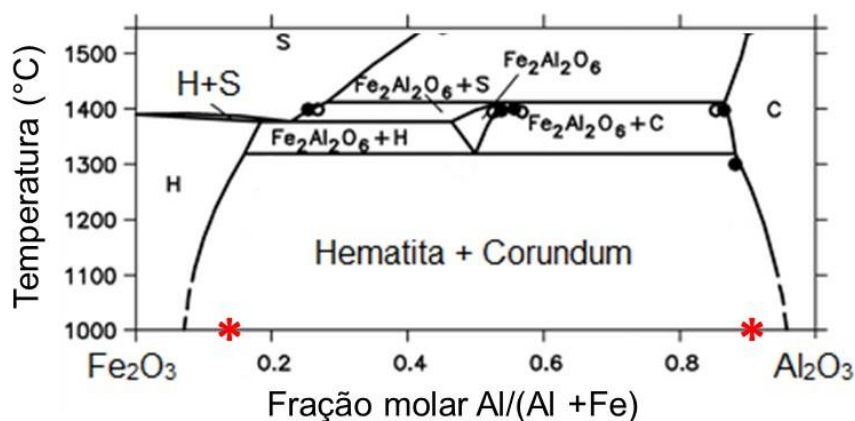
Tabela 4. Parâmetros de rede do sistema Fe_2O_3 puro e dopado.

Amostras	PARÂMETROS (Hexagonal)		PARÂMETROS (Romboédrica)		Vol. Cél. Unitária Romboédrica
	a (nm)	c (nm)	a (nm)	α (nm)	Volume (nm^3)
Padrão	0,5	1,37	0,54	5,51	9,89
Fe_2O_3	0,5	1,37	0,54	5,51	9,86
$\text{Al}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_3$	0,5	1,37	0,54	5,51	9,86
$\text{Al}_{0,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_3$	0,5	1,37	0,54	5,51	9,86
$\text{Al}_{0,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_3$	0,5	1,36	0,54	5,54	9,79

Os parâmetros de rede calculados mostraram que há pouca variação no volume da célula unitária indicando que a dopagem não provoca mudanças significativas, nos materiais dopados com 5 e 10% de alumínio, mas a dopagem com 15% influencia no volume da célula. Esta variação pode ser provocada devido o maior caráter covalente da ligação Al-O, que pode provocar mudanças nos ângulos de inclinação dos octaedros FeO_6 .

Segundo Raghavan (2010), os teores de ferro e alumínio solúveis nas estruturas da hematita e do corundum, são próximas ou menores que 10 %, na temperatura de 1000 °C. O método de síntese empregado neste trabalho, precursores poliméricos, permitiu elevar os teores de alumínio e ferro nas matrizes de óxido de ferro e alumínio, respectivamente, conforme Figura 16.

Figura 16. Solubilidade do ferro e alumínio no diagrama de fases do sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Fonte: Adaptado de Raghavan, 2010.

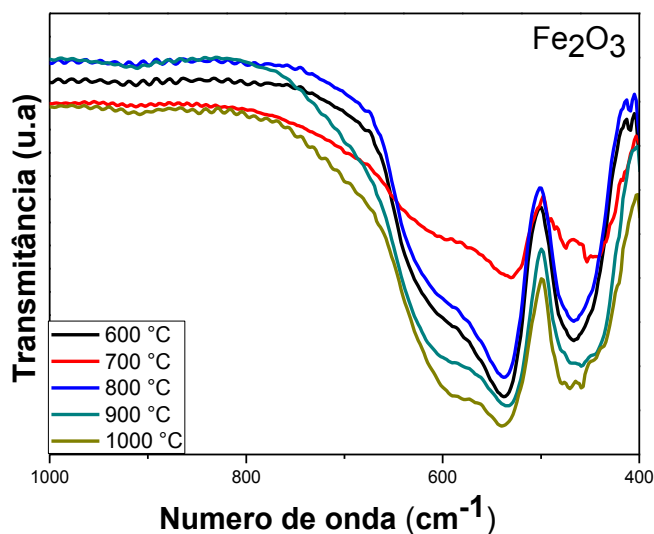
Conforme destacado em vermelho na Figura 16, após a dopagem, as estruturas do corundum e da hematita são mantidas com teores máximos de 15% de alumínio na rede da hematita, na temperatura de 1000 °C, ausente de segregação destas fases, conforme discussão apresentada nos difratogramas de raio-X.

5.1.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

As características dominantes dos espectros de infravermelho da hematita são bandas de absorção fortes e largas na faixa de número de onda de cerca de 700 a 200 cm^{-1} , resultantes das vibrações na rede cristalina. A hematita apresenta 18 modos normais, $\Gamma = 2A_{1g} + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 2A_{2u} + 5E_g + 4E_u$. Seis modos ativos são observados no infravermelho, dos quais, dois são modos A_{2u} , com polarização paralelo ao eixo-c, e quatro são modos E_u , polarizado perpendicular ao eixo-c (CHERNYSHOVA *et al.*, 2007; JUBB e ALLEN, 2010; KREHULA *et al.*, 2012; SERNA *et al.*, 1981).

Os espectros de infravermelho do óxido de ferro puro, calcinados entre 600 e 1000 °C, são apresentados na Figura 17.

Figura 17. Espectros na região de infravermelho do óxido de ferro puro calcinado entre 600 e 1000 °C.

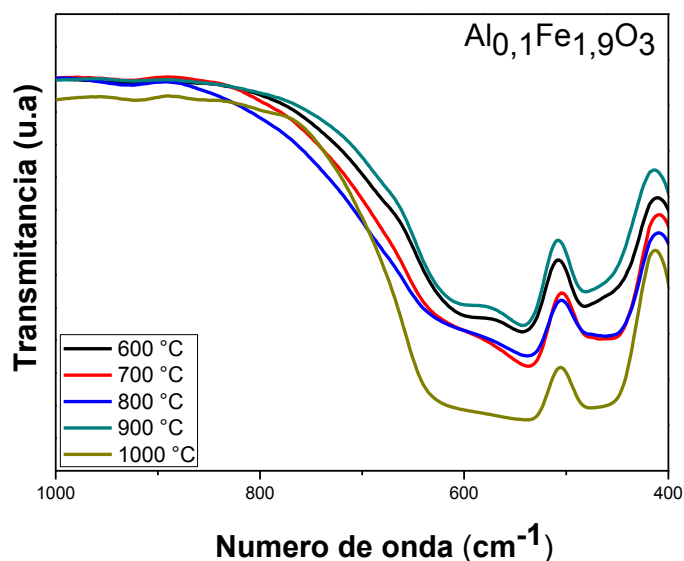


Neste trabalho, as bandas relacionadas a hematita (Figura 17), estão localizadas entre 472, 526 e 619 cm⁻¹, indicando um material organizado a curto alcance, conforme trabalhos relatados (OU *et al.*, 2008; GENG *et al.*, 2007).

As bandas referentes aos modos de estiramento da ligação Fe-O da hematita estão na região entre 630 e 570 cm⁻¹ e a banda próxima a 470 cm⁻¹ está relacionada ao modo de rede dos octaedros FeO₆ (AL-KADY *et al.*, 2011; JUSTUS *et al.*, 2016). A presença destas bandas é um indicativo de organização estrutural e são atribuídas ao estiramento vibracional referente à ligação metal-oxigênio, para o Fe-O (OU *et al.*, 2008; GENG *et al.*, 2007).

Nas Figuras 18 a 20 são apresentados os espectros de infravermelho do óxido de ferro dopado com alumínio (5, 10 e 15%), calcinados entre 600 e 1000 °C.

Figura 18. Espectro na região de infravermelho do óxido de ferro dopado com 5% de alumínio calcinado entre 600 e 1000 °C.

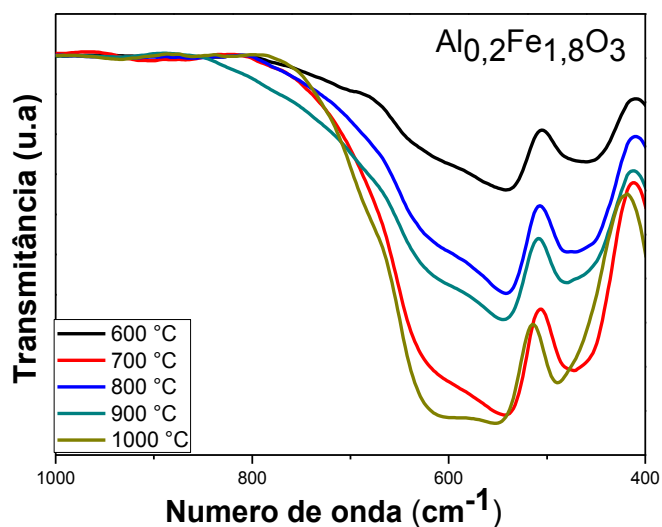


Neste trabalho, foi observado que a dopagem e o tratamento térmico provocam alargamento das bandas da hematita na região entre 570 e 470 cm^{-1} , indicando a difusão do alumínio na rede do material, levando ao alargamento destas bandas (Figura 18), justificado pelo menor raio do Al^{3+} , em sítio octaédrico (RIVERA *et al.* 2012).

Barron *et al* (1984), observou mudanças graduais na posição das bandas do infravermelho da hematita quando este material é dopado com metais, levando a substituição do ferro. O autor observou que a substituição do ferro pelo alumínio produz pequenas alterações nas frequências, quando este material é substituído por aproximadamente 16% de Al.

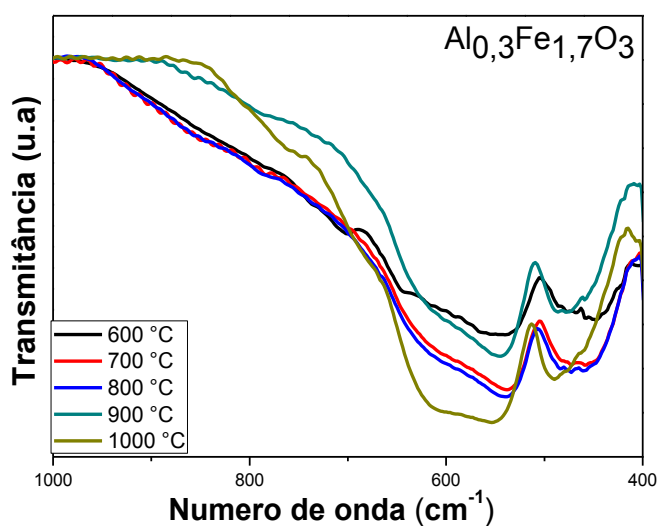
A adição do alumínio (Figura 19) leva um alargamento da banda em 472 cm^{-1} nas temperaturas entre 700 e 1000 °C. As bandas em torno de 526 e 619 cm^{-1} se sobrepõem quando este material é calcinado a 1000 °C indicando assim que o octaedro se encontra mais distorcido quando comparado aos demais sistemas não dopados.

Figura 19. Espectro na região de infravermelho do óxido de ferro dopado com 10% de alumínio calcinado entre 600 e 1000 °C.



Neste trabalho (Figura 20), a banda em torno de 470 cm^{-1} , foi observado maior distorção, assim como a banda em torno de 526 cm^{-1} , com o aumento da concentração de alumínio.

Figura 20. Espectro na região de infravermelho do óxido ferro dopado com 15% de alumínio calcinado entre 600 e 1000 °C



Fysh e Fredericks (1983) obtiveram hematitas dopadas com alumínio por co-precipitação, calcinadas em 950 °C. Eles observaram que os espectros de infravermelhos apresentaram três bandas principais bem definidas, com duas

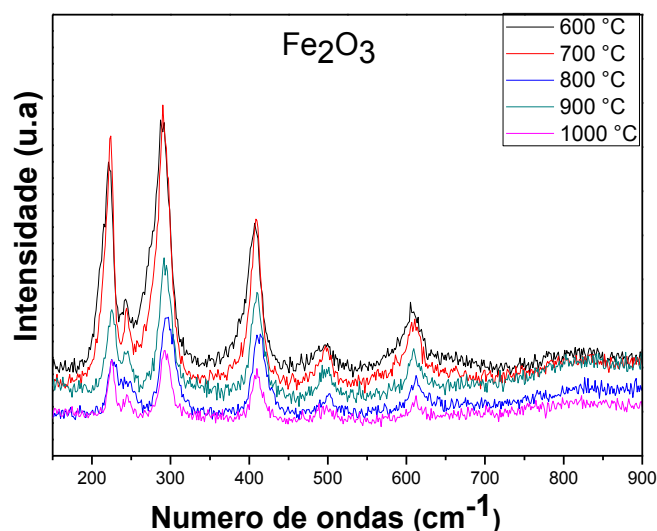
dessas bandas localizadas perto de 550 e 470 cm^{-1} , e essas apresentaram distorções e mudanças de posição.

5.1.4 Espectroscopia Raman

Através da espectroscopia Raman obtém-se informações complementares para o estudo das mudanças estruturais no material, podendo avaliar a ordem e a desordem a curto alcance. A hematita, com estrutura romboédrica pertence ao grupo espacial $R\bar{3}c$ com dois modos A_{1g} e 5 modos E_g , ativos no raman.

Os espectros Raman do óxido ferro puro e dopado com alumínio, calcinados entre 600 e 1000 $^{\circ}\text{C}$, são apresentados nas Figuras 21 a 24.

Figura 21. Espectros Raman do óxido de ferro puro calcinado entre 600 e 1000 $^{\circ}\text{C}$.



Na Figura 21, é possível identificar bandas localizadas em torno de 224, 242, 287, 409, 497 e 606 cm^{-1} , que correspondem aos modos vibracionais relacionados à hematita. Jubb e Allen (2010), relacionaram as bandas da hematita com os modos ativos no Raman da seguinte forma: em torno de 229 (A_{1g}), 249 (E_g), 295 (E_g), 302 (E_g), 414 (E_g), 500 (A_{1g}) e 615 (E_g) cm^{-1} .

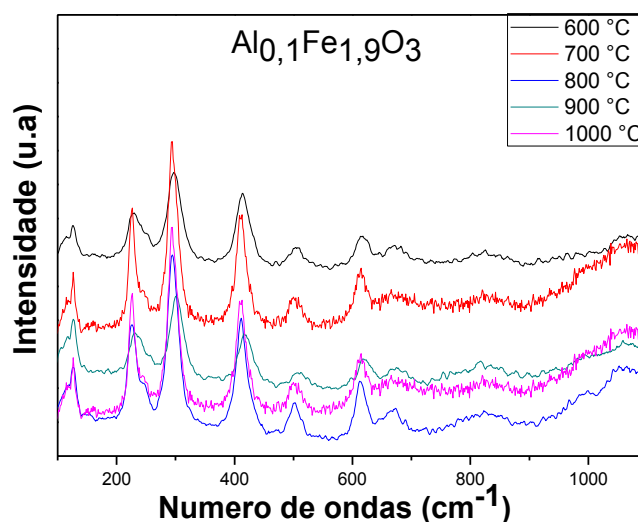
Wang *et al.* (2008) observaram a formação da hematita, nucleação em função do tempo, assim como de outras fases relacionadas aos óxidos de ferro.

Eles observaram inicialmente bandas largas e fracas em cerca de 566 e 374 cm^{-1} devido a óxidos de ferro amorfos e com aumento do tempo de envelhecimento (1 h), surgiu uma banda a 332 cm^{-1} , podendo ser atribuída a estruturas FeOOH. Estas bandas não foram detectadas neste trabalho, indicando a cristalinidade do material, assim como a pureza, sem fases secundárias, conforme observado no DRX.

Nas Figuras 22 a 24 são apresentados os espectros Raman do óxido de ferro dopado com alumínio (5, 10 e 15%).

Zoppi *et al.* (2008) avaliaram o efeito da dopagem do alumínio na rede da hematita. Eles observaram um ombro próximo a 411 cm^{-1} (não observado neste trabalho nas Figuras 22 a 24), associando esta região aos octaedros FeO_6 , atribuído ao modo de dobramento O-Fe-O. Este ombro, segundo os autores, pode ser correlacionado com uma distorção causada pelos íons Al^{3+} , considerado como sendo indicativo de alumínio incorporado na rede da hematita, assim como a banda em torno de 670 cm^{-1} . Estas alterações estão de relacionadas com a desordem estrutural a curto alcance destes materiais.

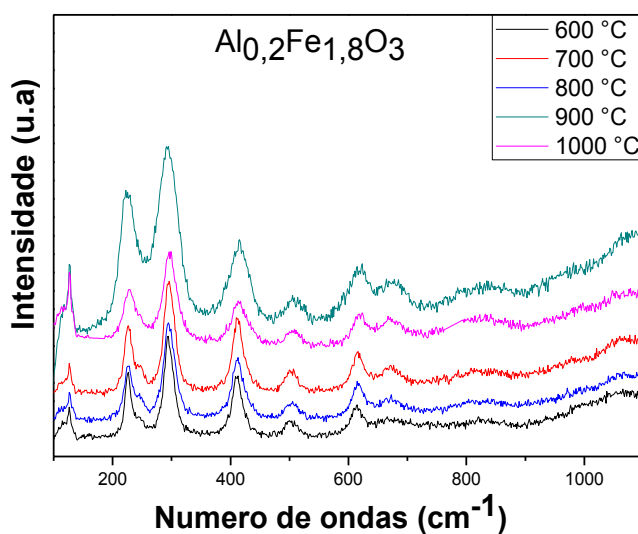
Figura 22. Espectros Raman do óxido de ferro dopado com 5% alumínio calcinado entre 600 e 1000 °C.



Liu *et al.* (2013) estudaram espectros Raman de goetita substituída com alumínio e observaram que ao aumentar a quantidade de alumínio favoreceu a formação de hematita, deslocando as bandas para número de onda alto.

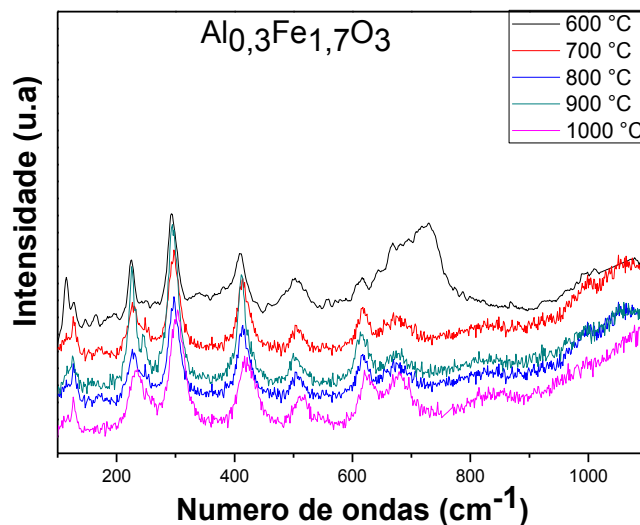
Segundo os autores a mudança de número de onda é um indicador da substituição do Al^{3+} ($0,53 \text{ \AA}$) pelo Fe^{3+} ($0,65 \text{ \AA}$) na estrutura da goetita, levando a formação de ligações Al-O, substituindo Fe-O, diminuindo o comprimento de ligação, resultando no aumento da força e causando o deslocamento dessas bandas para números de onda altos.

Figura 23. Espectros Raman do óxido ferro dopado com 10% de alumínio calcinado entre 600 e 1000 °C.



No espectro Raman do material $\text{Fe}_{1,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_3$ (Figura 24), há um deslocamento das bandas para regiões de frequências mais altas com o tratamento térmico, indicando que houve um acréscimo na força da ligação, devido a entrada do alumínio.

Figura 24. Espectro de Raman do óxido ferro dopado com 15% de alumínio calcinado entre 600 e 1000 °C.



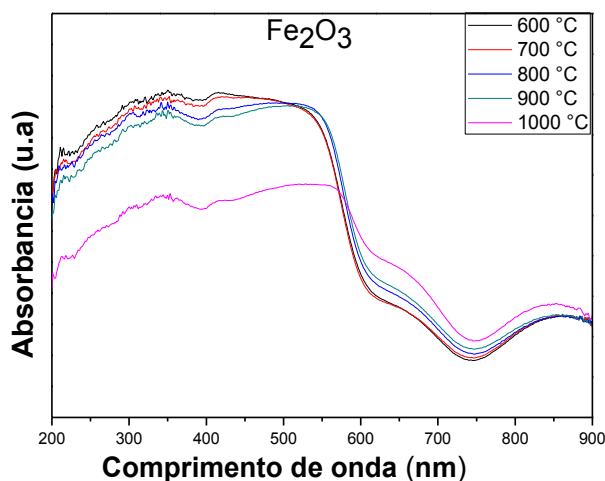
No sistema apresentado na Figura 24, observa-se banda em torno de 728 cm^{-1} no material calcinado a 600 °C relacionada com a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, detectada na difração de raio-X neste trabalho (Figura 13). O tratamento térmico subsequente leva ao desaparecimento desta banda, surgindo a fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Este material apresenta menor tamanho de cristalito, comparado com o Fe_2O_3 , obtido neste mesmo trabalho.

Este resultado corrobora com os encontrados por Ramesh *et al.* (2011), que observaram esta banda em torno de 722 cm^{-1} e relacionou com a fase maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Os autores observaram que a redução no tamanho de partícula provoca desordem no material, devido a maior deficiência de oxigênio, deslocando as bandas no Raman.

5.1.5 Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS)

Os espectros de absorbância de UV-Visível do óxido de ferro puro calcinados entre 600 e 1000 °C, são apresentados na Figura 25. Os espectros de UV-Visível das amostras dopadas com alumínio encontram-se no apêndice.

Figura 25. Espectro na região de Uv-Vis do óxido de ferro puro calcinado entre 600 e 1000 °C.



A banda entre 250-400 nm foi atribuída a transferências de carga ligante-metal e transições d-d Fe^{3+} ; a banda a 450-600 nm foi atribuída aos processos de excitação e a banda a 650-800 nm, relacionada com transições de campo ligante do Fe^{3+} , estando de acordo com He *et al.* (2005), que observaram estas transições eletrônicas nos espectros UV-vis, relacionadas com: (i) transferência de carga ligante-metal; (ii) transições d-d; (iii) excitações por par, resultantes da excitação simultânea de dois cátions vizinhos, Fe^{3+} , que são acoplados magneticamente.

O *band gap* do óxido de ferro puro e dopados com alumínio foram calculados pelo método de Wood-Tauc (1972) e os valores são apresentados na tabela 5. Os demais gráficos, referentes aos materiais dopados com alumínio, encontram-se no apêndice.

Tabela 5. Valores experimentais da energia do “gap” para o Fe_2O_3 puro e dopado.

Temperatura (°C)	‘Gap’ (ev)			
	Fe_2O_3	$\text{Al}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_3$	$\text{Al}_{0,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_3$	$\text{Al}_{0,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_3$
600	1,8	1,9	1,9	1,9
700	1,8	1,9	1,9	1,9
800	1,8	1,9	1,9	1,9
900	1,8	1,8	1,9	1,8
1000	1,7	1,8	1,8	1,8

Conforme observado na tabela 6, o tratamento térmico das amostras não altera o valor do *gap*, para o óxido de ferro puro, assim como nas amostras dopadas com alumínio.

De acordo com Luna *et al.* (2016), a hematita é um semicondutor cuja banda de valência consiste em orbitais 2p antiligante do oxigênio, enquanto que a sua banda de condução é composta de orbitais 3d vazios Fe^{3+} , sendo a energia de *gap* em torno de 2.2 eV.

5.2 ÓXIDO DE ALUMÍNIO DOPADO COM FERRO

5.2.1 Espectrometria de fluorescência de raio-X por energia dispersiva

O monitoramento da dopagem do material foi observado por EDX, de modo a avaliar a quantidade de ferro incorporado a alumina, apresentado na tabela 6.

Tabela 6. Quantificação de ferro na alumina por EDX

Amostra	% de ferro esperado	% de ferro observado
$\text{Fe}_{0,1}\text{Al}_{1,9}\text{O}_3$	10	9,6
$\text{Fe}_{0,2}\text{Al}_{1,8}\text{O}_3$	5	4,8
Al_2O_3	----	---

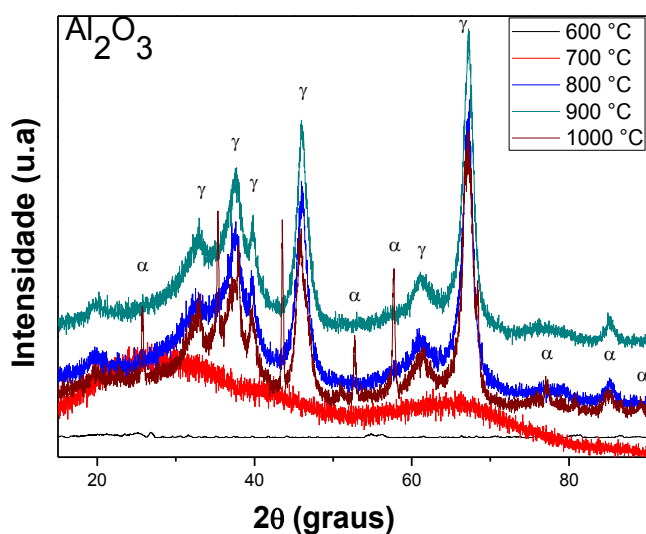
De acordo com os resultados obtidos, utilizando padrões internos do equipamento, o percentual de ferro incorporado ao material durante a síntese foi satisfatório, dada a proximidade do resultado observado e o esperado.

5.2.2 Difração de raios-X (DRX)

Os padrões de difração de raios-X das amostras de alumina pura e dopada com 5 e 10% de ferro tratadas entre 600 e 1000°C por quatro horas, estão ilustrados nas Figuras 26 a 28, apresentando as fases gama e alfa de acordo com as cartas JCPDS 50-0741 e 42-1468, respectivamente.

Na Figura 26, os materiais obtidos na faixa de temperatura de 600 e 700 °C, apresentam as fases amorfas da alumina. Por sua vez, com o aumento da temperatura, a fase gama surge em 800 e 900 °C. Os picos relacionados a fase alfa surgem apenas em 1000°C, porém, ainda não se apresentando como única fase, mas uma mistura de gama e alfa.

Figura 26. Difratomogramas de raio-X da alumina pura calcinada entre 600 e 1000 °C.

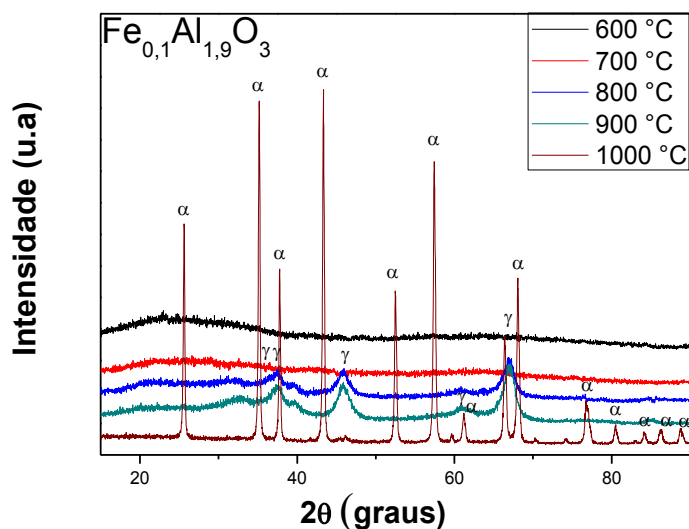


Recentemente, Salem *et al.* (2014), utilizaram o método *r3ci* modificado para obter alfa alumina com a adição de *seeds*, utilizando alumina comercial calcinada como fonte de germens de cristalização. Eles calcinaram os pós entre 500 e 1200 °C e observaram que na faixa de 500 a 700 °C o material apresentava-se praticamente amorfo, mas de 800 °C a 900 °C, os pós já apresentam algumas aluminas de transição, principalmente a fase γ, identificando também picos menos significativos referentes às fases δ e θ, com um início de cristalização da fase α na amostra calcinada a 900 °C. Na temperatura de 1000 °C, o perfil de difração tornou-se bastante diferente, com a maioria dos picos da fase α com intensidade relativamente alta, bem como ainda permanecem alguns picos das fases de transição. A 1100 °C, os picos referentes à fase α aumentam mais ainda sua intensidade e ficam mais estreitos, indicando que a maior parte da alumina de transição residual se transformou em fase α.

Os difratogramas de raio-x das aluminas dopadas são apresentados nas Figuras 27 e 28.

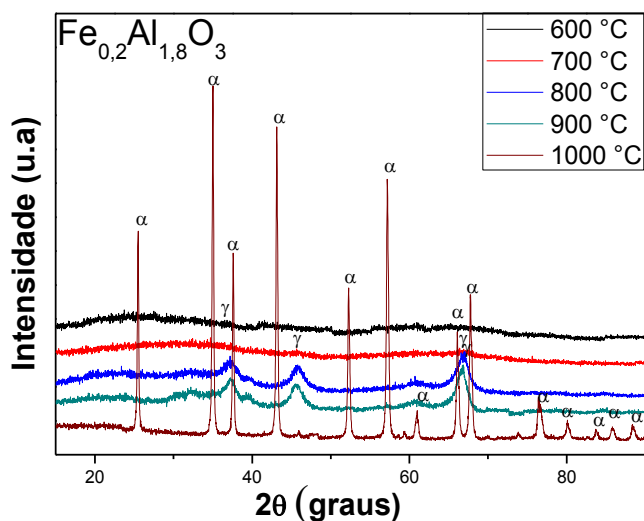
Estes materiais, apresentam comportamento semelhante a alumina pura, no tratamento térmico compreendendo a faixa de 600 a 900 °C.

Figura 27. Difratogramas de raio-X da alumina dopada com 5% de ferro calcinada entre 600 e 1000 °C.



Os materiais dopados com ferro (Figuras 27 e 28) apresentam a fase alfa da alumina, em 1000 °C, que de acordo Matori *et al.*, 2012, esta fase é formada acima de 1100 °C, podendo ocorrer a temperaturas mais baixas, devido à presença de impurezas no material, que muda a barreira de transformação de fase da alumina.

Figura 28. Difratogramas de raio-X da alumina dopada com 10% de ferro calcinada entre 600 e 1000 °C.



Além disso, a dopagem com ferro desloca os picos da alfa alumina para ângulos mais baixos. Este tipo de comportamento pode ser explicado pelo raio iônico maior do ferro, 65 pm, em comparação com o raio iônico do alumínio, 54 pm ambos em sítio octaédrico, conforme literatura.

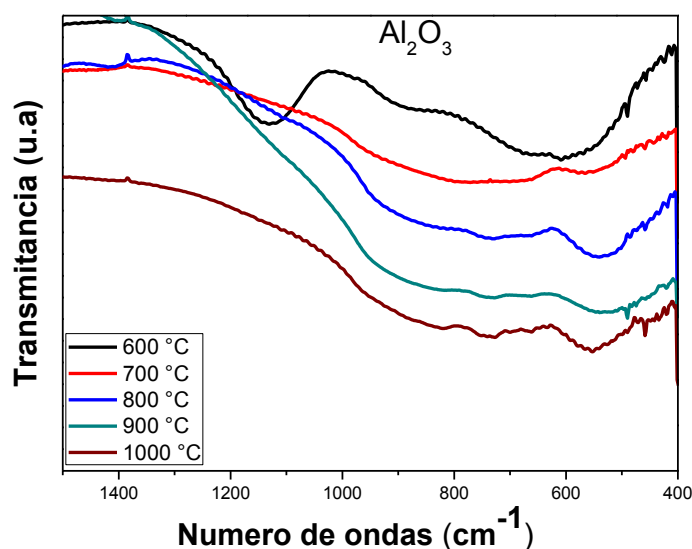
Não foi observada a presença de picos relacionados com os compostos de ferro, o que indica que este metal foi incorporado na estrutura da alumina, não havendo segregação de fases.

5.2.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de alumina pura e dopada com 5 e 10% de ferro tratadas entre 600 e 1000°C por quatro horas, estão ilustrados nas Figuras 29 a 31.

Neste trabalho, Figura 29, as bandas relacionadas as fases alfa e gama da alumina estão localizadas próximas de 466, 553, 733 e 814 cm^{-1} , apresentando mistura destas fases na temperatura de 1000 °C, corroborando com o resultado de DRX desta amostra (Figura 25).

Figura 29. Espectro na região de infravermelho da alumina pura calcinada entre 600 e 1000 °C.



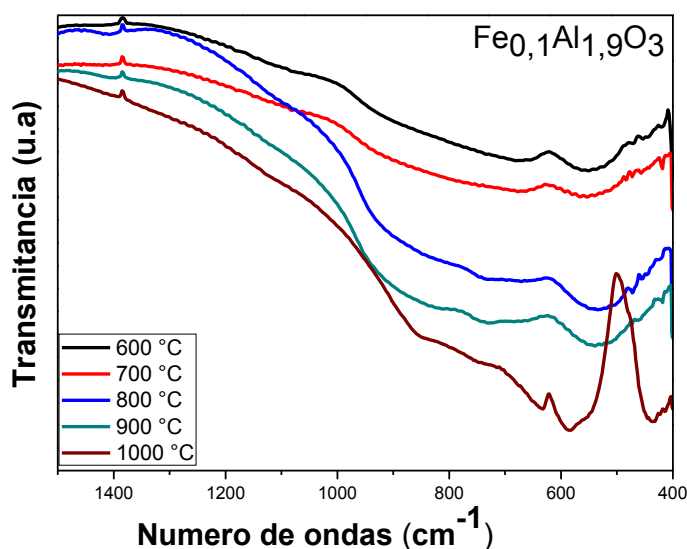
A banda em torno de 1100 cm^{-1} na Figura 29, pode ser atribuída interações de grupos orgânicos residuais oriundos dos precursores do método

de síntese, levando formação de ligações do tipo Al-O-C, que desaparece com o aumento da temperatura de calcinação (TAFRESHI e KHANGHA, 2015).

A gama alumina apresenta bandas nas regiões entre 750 e 1000 cm^{-1} , 550 e 750 cm^{-1} , 450 e 550 cm^{-1} e 450 e 300 cm^{-1} correspondendo às ligações Al-O dos grupos AlO_4 (em torno de 750 cm^{-1}) e AlO_6 (em torno de 615 e 490 cm^{-1}) podendo ser atribuídos a estiramento ou deformação (SANIGER, 1995).

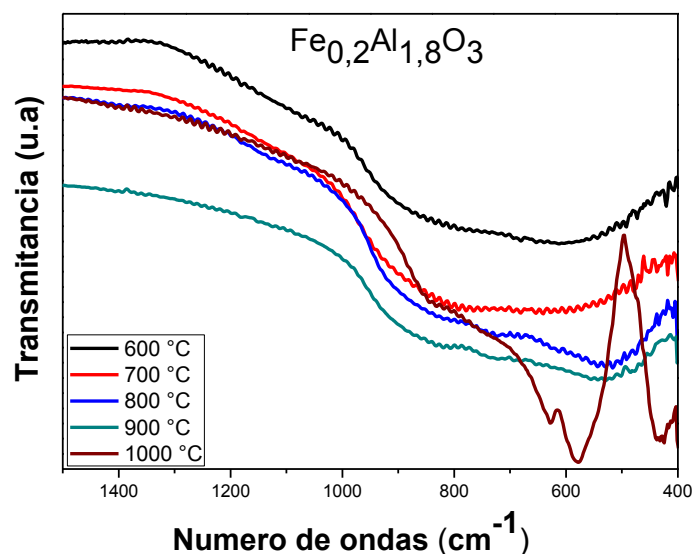
De acordo com Hernández e González (2002), a alfa alumina apresenta bandas próximas a 650 e 600 cm^{-1} , juntamente com outras próximas de 450 e 780 cm^{-1} , relacionadas com a ligação Al-O do ambiente octaédrico AlO_6 . No presente trabalho, essas bandas foram identificadas, nos materiais dopados (Figuras 30 e 31), próximas de 429, 581 e 630 cm^{-1} .

Figura 30. Espectro na região de infravermelho da alumina dopada com 5% de ferro calcinada entre 600 e 1000 °C.



A distinção destas bandas no infravermelho (Figuras 30 e 31) corrobora com os resultados obtidos pelo DRX, a partir dos quais foram identificadas as fases gama e alfa da alumina para o material puro e a fase alfa para os dopados, calcinados a 1000 °C, apresentando comportamento semelhante para as dopagens de 5 e 10% de ferro.

Figura 31. Espectro na região de infravermelho da alumina dopada com 10% de ferro calcinada entre 600 e 1000 °C.



Maldonado *et al.*, 2014, doparam e impregnaram alumina com ferro, pelo método sol-gel e calcinaram o material a 600° C, obtendo o material na fase gama alumina. Eles observaram que o material exibiu diferença na região dos octaedros, AlO_6 , na região de 586 e 632 cm^{-1} , e duas bandas fortes separadas a 465 e 539 cm^{-1} , atribuindo este comportamento a entrada do ferro na rede da alumina.

5.2.4 Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS)

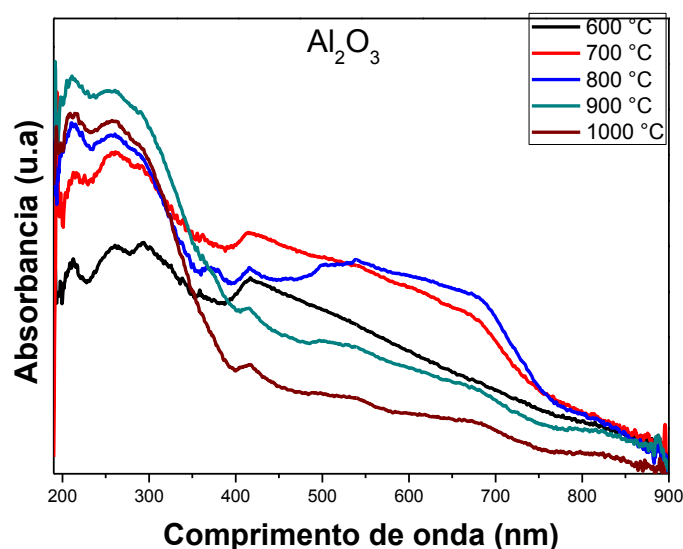
Os espectros de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS) das amostras de alumina pura e dopada com 5 e 10% de ferro tratadas entre 600 e 1000°C por quatro horas, estão ilustrados nas Figuras 32 a 34.

A análise dos resultados do UV-visível, utilizando o método de Wood e Tauc (1972), permite que se obtenha o “gap” ótico, onde este é calculado a partir dos dados da região de maior energia e assim avaliar a influência do dopante na ordem-desordem do sistema, partindo dos cálculos de energia do “gap”.

A energia do gap do material calcinado a 900 e 1000 °C, alumina não dopada, obtida neste trabalho (Figura 32), calculada pelo método Tauc, foi

aproximadamente 2,9 eV. Vale lembrar que a presença de fases secundárias no material influencia diretamente no cálculo do “gap”.

Figura 32. Espectro na região de Uv-Vis da alumina pura calcinada entre 600 e 1000 °C.



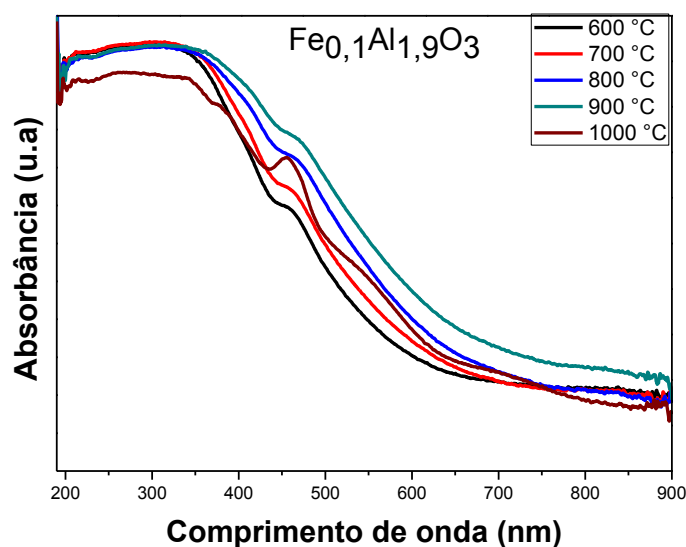
Em 1000 °C (Figura 32), o óxido de alumínio não-dopado, encontra-se com mistura de fases, alfa e gama, podendo justificar a menor energia, quando comparada com a literatura.

A energia do gap da gama alumina foi calculada a partir da teoria da densidade funcional (DFT) por Digne *et al.* (2004), e a energia determinada por eles foi aproximadamente 4,9 eV.

Prashanth *et al.* (2015), obtiveram alfa alumina pela combustão de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$). O espectro de absorção UV-vis obtido por eles apresentou uma banda forte a 238 nm. O gap do material estimado pelo método proposto por Wood e Tauc foi aproximadamente de 5,25 eV.

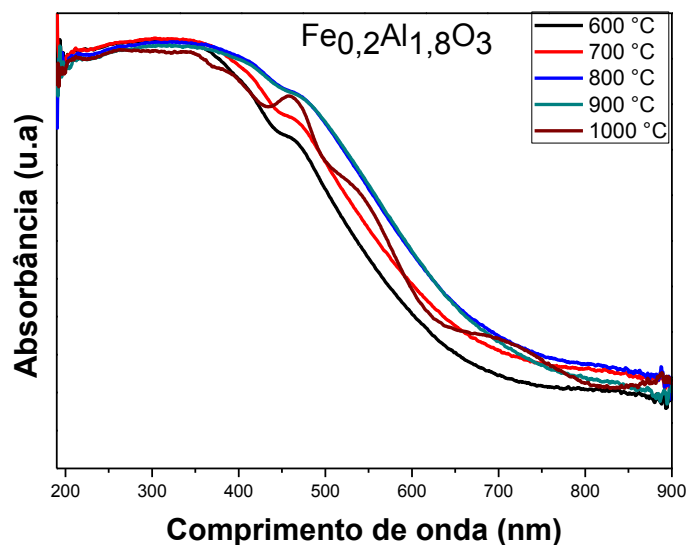
Observando os espectros nas Figuras 33 e 34, há bandas em torno de 250-400 nm atribuída a transferências de carga ligante-metal sobrepostas (Al-O e Fe-O) e transições d-d do Fe^{3+} , uma banda entre 450-600 nm atribuída a pares de processos de excitação; e a banda a 650-800 nm relacionada com as transições de campo ligante do Fe^{3+} .

Figura 33. Espectro na região de Uv-Vis da alumina dopada com 5% de ferro calcinada entre 600 e 1000 °C.



Nos materiais dopados foram observadas as bandas relacionadas as transições do ferro. Os materiais contendo Fe^{3+} têm três tipos de transições eletrônicas: (i) transferência de carga ligante-metal; (ii) transições d-d; (iii) por excitações resultantes da excitação simultânea de dois cátions vizinhos Fe^{3+} que são acoplados magneticamente (ADHLAKHA e YADAV, 2014).

Figura 34. Espectro na região de Uv-Vis da alumina dopada com 10% de ferro calcinada entre 600 e 1000 °C.



O gap da alumina dopada com ferro foi calculado pelo mesmo método (Wood e Tauc, 1972) e o valor encontrado foi entre 1,6 e 1,9 eV, para os materiais dopados com 5 e 10% de ferro. A dopagem, dos materiais podem gerar defeitos e consequentemente, distorções na rede do material, e estes podem gerar níveis intermediários na região do “gap” e facilitar a transição dos elétrons, reduzindo o valor do “gap”, como observado para os sistemas dopados, que reduziu esta energia de 2,9 eV do material puro. Esta redução indica que os materiais estão mais desorganizados a curto alcance.

5.2.5 Área superficial

A tabela 7 apresenta os resultados de área superficial específica da alumina pura e dopada com ferro calcinadas a 1000°C. Percebe-se que os sistemas dopados apresentam redução de área.

Tabela 7. Resultados de área superficial da alumina pura e dopadas com ferro obtidas após calcinação a 1000 °C.

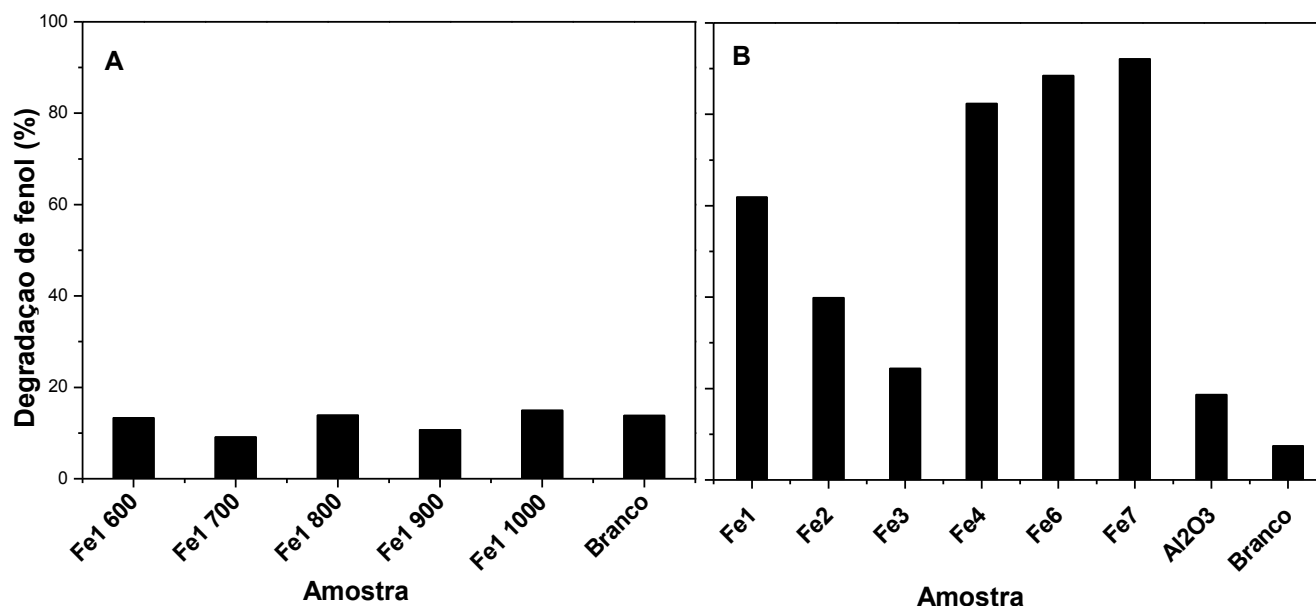
Alumina	Área superficial (m ² .g ⁻¹)
Al ₂ O ₃	20
Fe _{0,1} Al _{1,9} O ₃	6
Fe _{0,2} Al _{1,8} O ₃	6

Recentemente, Miao e colaboradores (2016) obtiveram plaquetas de α -Al₂O₃ com áreas entre 0,5 e 8,25 m².g⁻¹, atribuindo estes resultados a sinterização do material e a incorporação de TiO₂ e SiO₂ a matriz.

5.3 TESTES CATALÍTICOS

Após estudo prévio dos materiais, estes foram testados na reação de degradação do fenol, baseado na metodologia descrito em di Luca *et al.* (2015). Os catalisadores foram previamente submetidos à reação em temperatura ambiente e a posteriori, a 70 °C. A degradação do fenol foi inicialmente acompanhada pelo método do Folin-Ciocalteu (Figura 35).

Figura 35. (A) Degradação de fenol, a temperatura ambiente e (B) a 70 °C, medição pelo método Folin-Ciocalteu, após 4h de reação.



Os catalisadores de ferro puro (Fe1), calcinados entre 600 e 1000 °C, foram testados inicialmente a temperatura ambiente (Figura 35 A). Uma vez que os materiais dopados com ferro, calcinados a 1000 °C, apresentaram apenas a fase alfa da alumina, foi tomado como parâmetro para os demais, selecionando todos os pós calcinados nessa temperatura (1000 °C) para os testes posteriores. Legenda para figura 35 B: Fe2 ($\text{Al}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_3$), Fe3 ($\text{Al}_{0,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_3$), Fe4 ($\text{Al}_{0,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_3$), Fe6 ($\text{Fe}_{0,2}\text{Al}_{1,8}\text{O}_3$) e Fe7 ($\text{Fe}_{0,1}\text{Al}_{1,9}\text{O}_3$), todos calcinados a 1000 °C.

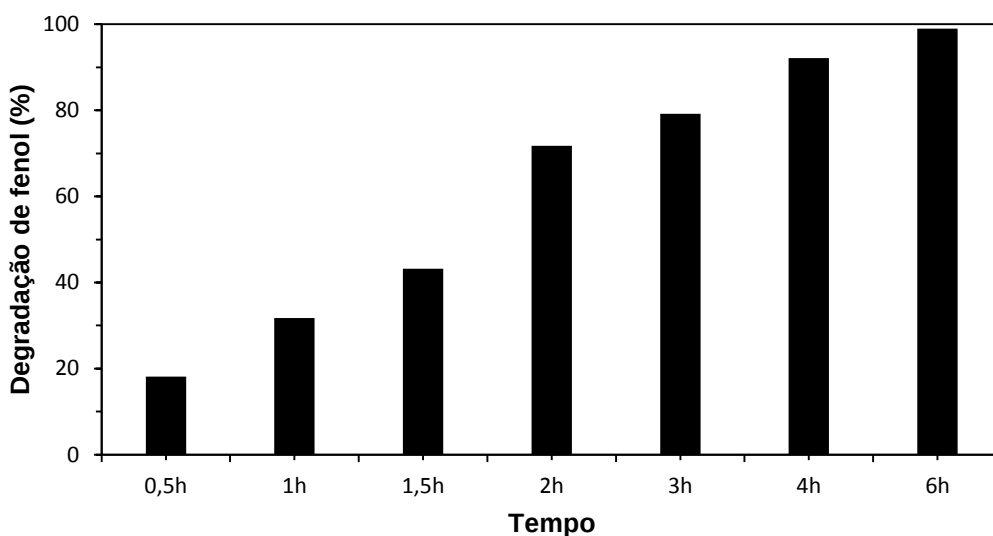
A Figura 35 B, apresenta os testes realizados com os demais catalisadores, utilizando 20 mg, na temperatura de 70°C. Inicialmente foram feitos ensaios com solução de fenol e peróxido, buscando avaliar o comportamento do meio reacional na ausência dos catalisadores (branco, na temperatura de 70°C), após quatro horas de reação, conforme Figura 36.

Os resultados mostram que a temperatura no processo de degradação é determinante para atividade do catalisador Fe1 1000 (Fe1 na Figura 35 B), observando o percentual de quebra do fenol quadruplicou com o aumento da temperatura. Por sua vez, a dopagem com alumínio (Fe2 1000 e Fe3 1000), reduz os percentuais de degradação de fenol, com exceção do Fe4 1000 (dopado com 15% de alumínio), que apresentou resultado superior ao óxido de

ferro puro, indicando que 15% de alumínio na rede do Fe_2O_3 melhora a atividade catalítica, nessas condições reacionais.

Observou-se também que a dopagem da alumina com ferro favorece o desempenho desse material no meio reacional, uma vez que, para a amostra Al_2O_3 1000, (alumina pura), o percentual de degradação é próximo a 19 %. Entretanto, a dopagem com 5 e 10 % de ferro (Fe7 e Fe 6, respectivamente), aumenta sua atividade em pelo menos 4 vezes, comparado com a alumina pura (Figura 35 B), levando a degradação acima dos 88%. Desta forma, o catalisador com maior atividade (Fe7, dopado com 5% de ferro, calcinado a 1000 °C) foi selecionado para testes variando tempo, buscando informações sobre a influência desta variável no meio reacional (Figura 36).

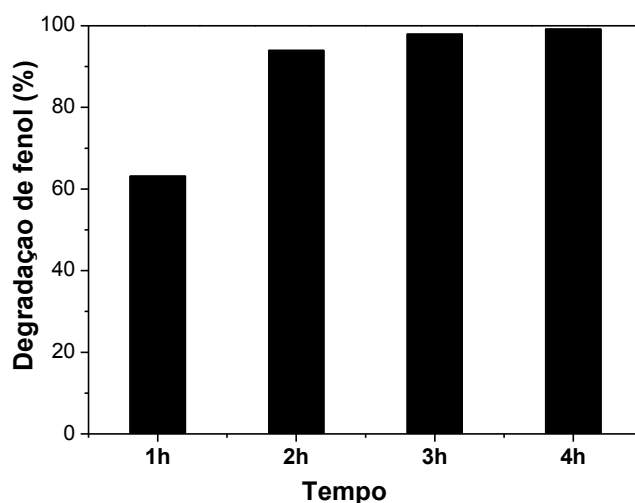
Figura 36. Degradação de fenol a 70 °C, medição pelo método Folin-Ciocalteu, variando o tempo de reação com o catalisador Fe 7.



Conforme apresentado na Figura 36, mantendo a temperatura em 70 °C, o tempo é determinante na degradação do fenol, uma vez que, após duas horas de reação, mais de 70% do fenol é degradado, levando a um máximo (98,9%) após 6 h.

Uma vez conhecido o material de melhor atividade catalítica pelo referido método, Fe7, fez-se a quantificação de fenol por CLAE (Figura 37).

Figura 37. Degradação de fenol a 70 °C, medição por CLAE, em função do tempo de reação com o catalisador Fe 7.

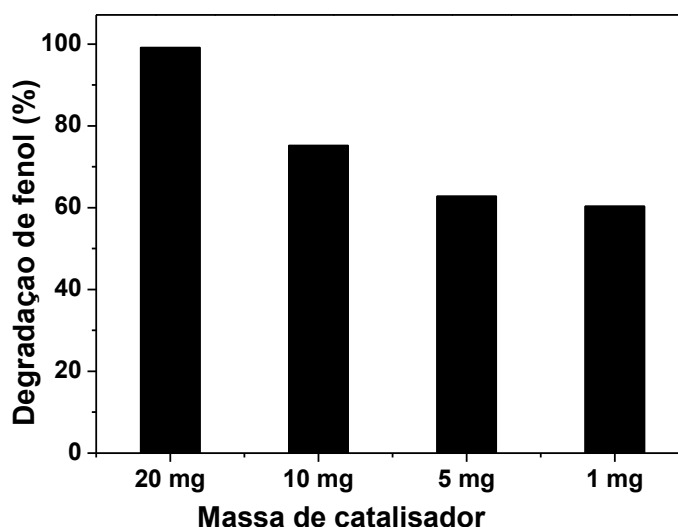


Os resultados mostram que os materiais apresentam atividade expressiva para reação nas primeiras horas de reação, conforme a quantificação por CLAE (Figura 37) com um máximo de degradação após 4 horas, semelhante aos resultados obtidos por di Luca *et al.*, 2015.

Levando em consideração apenas a relação tempo e percentual de quebra, a segunda hora de reação apresenta-se como tempo ótimo, levando à degradação de 94 % do fenol, sendo esta apenas 5,2% menor que após 4 h, considerando a quantificação por CLAE. A diferença entre a quantificação por Folin (71,8 %, Figura 36) e CLAE no tempo de 2 h pode ser justificada devido ao reagente Folin indicar a presença de fenólicos no meio (CHAVES *et al.*, 2010), sugerindo a formação de compostos fenólicos intermediários no meio reacional. Tendo em vista que um dos intermediários formados, nesse processo, é o catecol, a quebra de fenólicos após duas horas não é tão eficiente quanto após quatro horas, conforme resultados obtidos por CLAE e Folin.

Em seguida, foi avaliada a influência da quantidade de catalisador e a reutilização deste, na degradação do fenol, durante 4 horas de reação (Figura 38).

Figura 38. Degradação de fenol a 70 °C, medição por CLAE, variando a massa de catalisador Fe 7 na reação.



De acordo com estes resultados (Figura 38), mesmo uma pequena quantidade de material (1 mg) apresentou uma boa atividade, observando-se uma conversão em torno de 59%. De acordo com este método de quantificação, observa-se uma relação direta entre a quantidade de massa de catalisador e o percentual de degradação frente a reação, uma vez que, ao reduzir a massa, há também redução na atividade, mantendo-se, porém, próximo de 60%, mesmo com uma massa 20 vezes menor que a utilizada inicialmente.

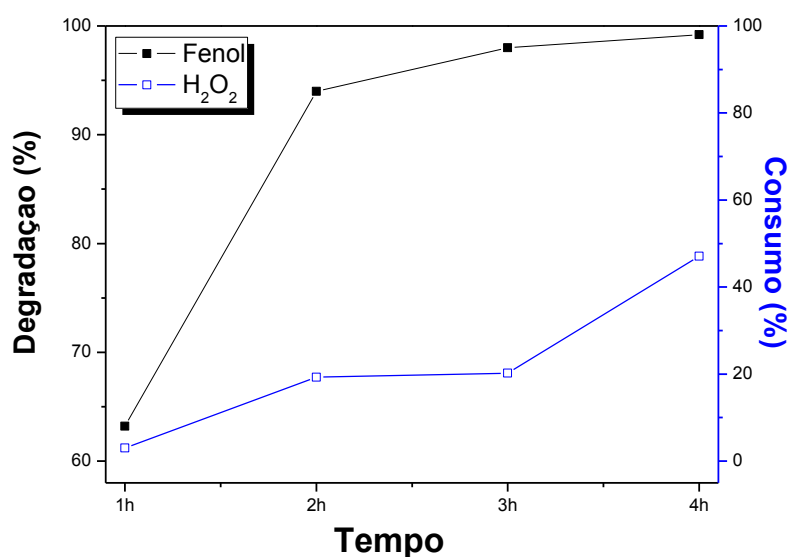
A degradação do fenol, após 4 horas de reação, com as concentrações de 125, 500 e 1000 ppm, utilizando 20 mg do catalisador Fe 7, manteve-se acima de 99 %, assim como os testes iniciais obtidos neste trabalho, com soluções de 250 ppm de fenol, de acordo com a tabela 8.

Tabela 8. Degradação de fenol a 70 °C, variando a concentração, medição por CLAE, com o catalisador Fe 7.

Concentração inicial de fenol (ppm)	Degradação (%)
1000	99,1
500	99,1
250	99,2
125	99,6

Nos testes em branco (fenol + H_2O_2) observou-se a baixa degradação de fenol (7%), mostrando que a decomposição de H_2O_2 ocorre principalmente na superfície do material (Fe7), uma vez que, na primeira hora de reação, a concentração do fenol reduz associada ao consumo inicial do H_2O_2 (3%), conforme Figura 39.

Figura 39. Degradação do fenol, medição por CLAE e consumo de peróxido de hidrogênio variando o tempo de reação.

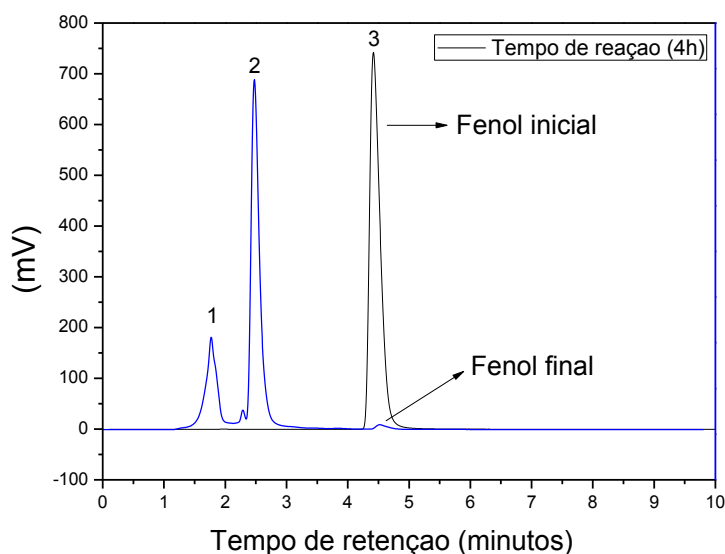


Na segunda hora de reação, a degradação de fenol foi de 94 %, sendo essa devido ao consumo de aproximadamente 20% do H_2O_2 inicial, e consequentemente a maior quantidade de radicais $\cdot\text{OH}$ (BIAZATI *et al.*, 2017). O máximo de quebra do fenol foi obtido no tempo de 4h, próximo de 100 %, o qual está ligado ao aumento no consumo de H_2O_2 (47%). As análises foram realizadas logo após os testes.

Ao reutilizar o catalisador observou-se que a atividade foi mantida, mesmo depois de três ciclos, para uma massa de 20 mg, sugerindo boa estabilidade química do material.

Com base no tempo de retenção dos ácidos acético e fórmico (pico 2) obtido após a injeção dos padrões nas mesmas condições de análise, foi possível observar a presença de ambos nas amostras depois da degradação do fenol, na CLAE, decorridas quatro horas de reação, de acordo com a Figura 40.

Figura 40. Cromatograma de reação de degradação do fenol após 4 h, com 20 mg do catalisador Fe7.



A Figura 40 apresenta o cromatograma da amostra de fenol inicial e após a reação de 4 h (fenol final) com o catalisador Fe7, sendo possível identificar picos atribuídos aos ácidos acético e fórmico, após coinjeção de padrões destes.

A taxa de consumo de fenol por massa de catalisador foi calculada, conforme descrito pela equação 09:

$$-r = \frac{N_c \cdot \%}{t \cdot m} \quad (\text{Equação 09})$$

Onde: (-r) é a taxa global de consumo de fenol; (Nc) é o número de mols; (%) é a percentagem de degradação do fenol; (t) é o horário em horas; (m) é a massa do catalisador em gramas.

Desta forma, a taxa de consumo de fenol calculada para Fe7 foi de $3,2 \times 10^{-2} \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, mesmo com uma pequena área superficial, mas apresentando alta estabilidade química, uma vez que a lixiviação de ferro no material não foi observada.

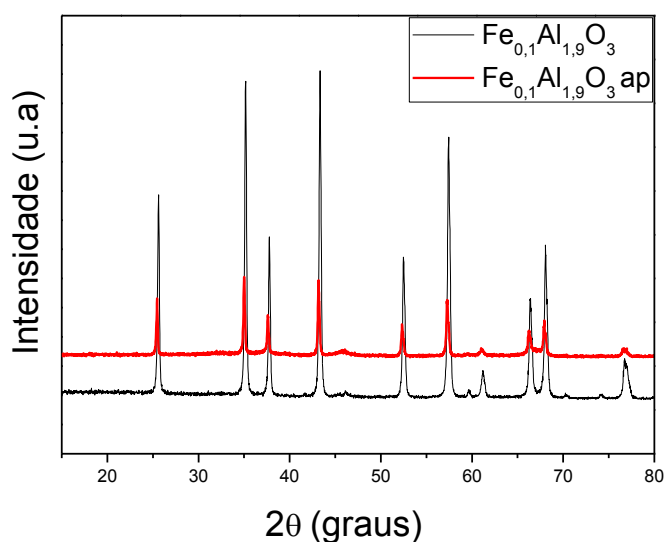
5.4 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR FE7 APÓS TESTE CATALÍTICO

Após o teste de Fenton, o catalisador foi avaliado por EDX, a fim de avaliar a lixiviação de Fe do material. Os resultados indicaram a mesma quantidade de Fe antes e após o teste, confirmando a alta estabilidade do material. Este

resultado confirma que a incorporação de Fe como dopante na rede de alumina consiste em uma estratégia interessante para a reação de Fenton, evitando o risco de lixiviação como observado por Pestunova *et al.* (2005), que obtiveram 100% de conversão de fenol usando Fe_2O_3 / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, porém com 21% de lixiviação da fase ativa.

Os difratogramas de raios-X da amostra Fe 7 ($\text{Fe}_{0,1}\text{Al}_{1,9}\text{O}_3$) antes e após o teste catalítico da reação para degradação do fenol são apresentados na Figura 41.

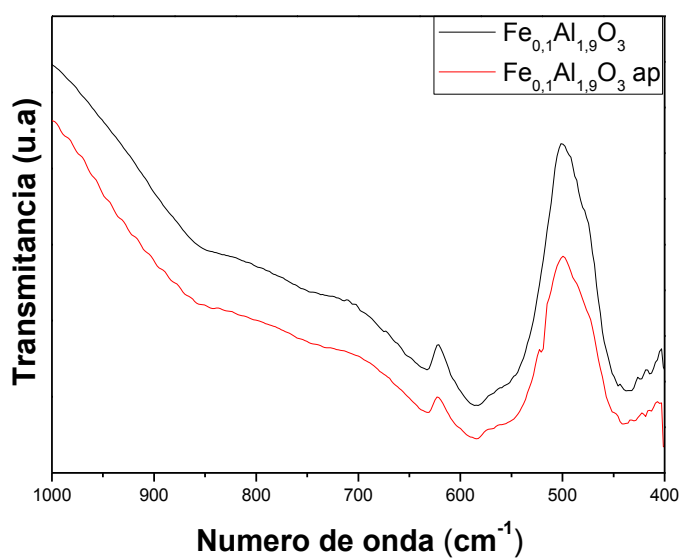
Figura 41. Difratogramas de Raios-X do catalisador Fe 7, antes e após a reação de degradação do fenol.



Conforme a Figura 41, é possível notar presença da fase alfa da alumina, após os testes ($\text{Fe}_{0,1}\text{Al}_{1,9}\text{O}_3$ ap), mas há redução na intensidade dos picos referentes a esta fase, devido a redução de cristalinidade no material.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho do catalisador Fe 7 ($\text{Fe}_{0,1}\text{Al}_{1,9}\text{O}_3$) antes e após a reação de degradação do fenol são apresentados na Figura 42.

Figura 42. Espectros na região do infravermelho do catalisador Fe 7, antes e após a reação de degradação do fenol.



A presença das bandas próximas de 429, 581 e 630 cm⁻¹ no infravermelho (Figura 42) corroboram com os resultados obtidos pelo DRX, a partir dos quais foi possível identificar a fase alfa após os testes ($\text{Fe}_{0,1}\text{Al}_{1,9}\text{O}_3$ ap).

CONCLUSÃO

6 CONCLUSÃO

A síntese dos catalisadores a base de óxidos de ferro e alumínio, puros e dopados, pelo método dos precursores poliméricos, foi bem-sucedida, confirmada pelos difratogramas de raios-x, que não apresentaram fases segregadas dos óxidos ferro ou de alumínio, utilizando temperaturas significativamente mais baixas que a reação no estado sólido e em um tempo mais curto.

O método de síntese empregado neste trabalho permitiu elevar os teores de alumínio e ferro nas matrizes de óxido de ferro e alumina, respectivamente, uma vez que a literatura relata a solubilidade destes metais em torno de 10% nestas matrizes, em temperaturas acima de 1000 °C.

A área superficial não foi um parâmetro determinante para a conversão do fenol, uma vez que os sistemas mais ativos, os dopados com ferro, apresentaram área pelo menos três vezes menor que a matriz pura, a alumina.

O reagente Folin Ciocalteu, por indicar a presença de fenólicos no meio reacional, mostrou-se como bom indicador para monitoramento da degradação do fenol, bem como para inferir a formação de intermediários fenólicos no processo, como por exemplo, o catecol.

A alumina dopada com ferro aplicada no processo Fenton heterogêneo na degradação do fenol, leva a quebra deste composto acima de 90% em 2 h, quantificado por CLAE.

A análise por EDX indicou que o percentual de ferro foi o mesmo antes e após o teste, demonstrando a boa estabilidade química do material, permitindo o reuso do catalisador.

Os materiais dopados com ferro mostraram-se promissores no processo Fenton heterogêneo, obtendo conversões semelhantes ou maiores do que outros a base de ferro depositado em alumina mesoporosa, apresentando alta estabilidade química, não apresentando lixiviação do ferro, devido a dopagem.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

- ABDELWAHAB, O.; AMIN, N. K.; EL-ASHTOUKHY, E. S. Z. Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. **Journal of Hazardous of Materials**. v. 163, p. 71-716, 2009.
- ADHLAKHA, N.; YADAV, K. L. Structural, dielectric, magnetic, and optical properties of $\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-BiFeO}_3$ composites. **Journal of materials science**. V. 49, p. 4423–4438, 2014.
- AL-KADY, A. S.; GABER, M.; HUSSEIN, M. M.; EBEID, EL-Z. M. Structural and fluorescence quenching characterization of hematite nanoparticles. **Spectrochimica Acta**. v, 83. p, 398–405, 2011.
- ALVES, M. C. F; SOUZA, S. C.; SILVA, M. R. S.; PARIS, E. C.; LIMA, S. J. G.; GOMES, R. M.; LONGO, E.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Thermal analysis applied in the crystallization study of SrSnO_3 . **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v, 97.p, 179–83, 2009
- ARAUJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. ; CAMPOS, J. C. Heterogeneous fenton process using the mineral hematite for the discolouration of a reactive dye solution. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 28, p. 605-616, 2011
- ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente & Água**. V.11, p. 387-401, 2016.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. V. 2, p.557–572, 2014.
- BARRON, V.; RENDON, J. L.; TORRENT, J.; SERNA, C. J. Relation of infrared, crystallochemical, and morphological properties of Al-substituted hematites. **Clays and Clay Minerals**. v. 32, p. 475-479, 1984.
- BERGAMASCHI, V. S. Preparação e caracterização de Catalisadores de metais de transição Suportados em zircônia. Uso na reforma a Vapor do etanol para obtenção de hidrogênio. IPEN. AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. São Paulo, 2005.

- BETHI, B.; SONAWANE, S. H.; BHANVASE, B. A.; GUMFEKAR, S. Nanomaterials based Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment: A review. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**. V. 109, p.178–189, 2016.
- BIAZATI, L. B.; MOREIRA, T. F. M.; NETO, R. R.; TEIXEIRA, A. L.; FREITAS, M. B. J. G.; LELIS, M. F. F. Oxidação do benzo(a)pireno em matrizes aquosas por magnetita dopada com cobalto combinada com peróxido de hidrogênio. **Revista Virtual de Química**. V. 9, p. 848-860, 2017.
- BODAGHI, M.; ZOLFONOON, H.; TAHRIRI, M.; KARIM, M. Synthesis and characterization of nanocrystalline α - Al_2O_3 using Al and Fe_2O_3 (hematite) through mechanical alloying. **Solid State Sciences**. v,11,p.496–500, 2009.
- BODAGHI, M.; ZOLFONOON, H.; TAHRIRI, M.; KARIM, M. Synthesis and characterization of nanocrystalline α - Al_2O_3 using Al and Fe_2O_3 (hematite) through mechanical alloying. **Solid State Sciences**. v,11,p.496–500, 2009.
- BUSCA, G.; BERARDINELLI, S.; RESINI, C.; ARRIGHI, L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. **Journal of Hazardous Materials**. V. 160, p. 265–288, 2008.
- CAO, Z.; QIN, M.; JIA, B.; GU, Y.; CHEN, P.; VOLINSKY, A. A.; QU, X. One pot solution combustion synthesis of highly mesoporous hematite for photocatalysis. **Ceramics International**. V. 41, p.2806–2812, 2015.
- CHAVES, M. H.; CITÓ, A. M. G. L.; LOPES, J. A. D.; COSTA, D. A.; OLIVEIRA, C. A. A.; COSTA, A. F.; JÚNIOR, F. E. M. B. Fenóis totais, atividade antioxidante e constituintes químicos de extratos de *Anacardium occidentale* L., Anacardiaceae. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**. V. 20, p.106-112, 2010.
- CHENG, Z.; WU, Q.; LI, J.; ZHU, Q. Effects of promoters and preparation procedures on reforming of methane with carbon dioxide over $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. **Catalysis Today**, v. 30, n. 1-3, p. 147–155, 1996.
- CHERNYSHOVA, I. V.; HOCELLA JR, M. F.; MADDENC, A. S. Size-dependent structural transformations of hematite nanoparticles. 1. **Phase transition. Physical Chemistry Chemical Physics**. V, 9. p.1736–1750, 2007.
- CHUN, J., LEE, H., LEE, S.-H., HONG, S.-W., LEE, J., LEE, C., LEE, J. Magnetite/mesocellular carbon foam as a magnetically recoverable fenton

catalyst for removal of phenol and arsenic. **Chemosphere**. V. 89, p.1230-1237, 2012.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente; <http://www.mma.gov.br/conama>

DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**. v.3, p.91-112, 2016.

DI LUCA, C.; IVORRA, P. MASSA, R. FENOGLIO. Iron-alumina synergy in the heterogeneous Fenton-type peroxidation of phenol solutions. **Chemical Engineering Journal**. V. 268, p. 280–289, 2015.

DIGNE, M.; SAUTET, P.; RAYBAUD, P.; EUZEN, P.; TOULHOAT, H. Use of DFT to achieve a rational understanding of acid–basic properties of γ -alumina surfaces. **Journal of Catalysis**. V. 226, p. 54–68, 2004.

FERNANDES, A. A. S. Aplicação de processos oxidativos avançados na degradação de propranolol e avaliação de sua toxicidade. Dissertação. Universidade Federal da Paraíba, 2015.

FYSH, S. A.; FREDERICKS, P. M. Fourier transform infrared studies of aluminous goethites and hematites. **Clays and Clay Minerals**. V. 31, p. 377-382, 1983.

GENG, F.; ZHAO, Z.; GENG, J.; CONG, H.; CHENG, H.-M.; A simple and low-temperature hydrothermal route for the synthesis of tubular α -FeOOH. **Materials Letters**. v. 61, p. 4794 - 4796, 2007.

GHOSH, P.; KUMAR, C.; SAMANTA, N. A.; RAY, S. Comparison of a new immobilized Fe^{3+} catalyst with homogeneous Fe^{3+} – H_2O_2 system for degradation of 2,4-dinitrophenol. **Journal of Chemical Technology Biotechnology**. V. 87, p. 914–923, 2012.

GUIMARAES, I. R.; GIROTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C.; LIMA, D. Q.; FABRIS, J. D. Synthesis and thermal treatment of cu-doped goethite: oxidation of quinoline through heterogeneous fenton process. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 91, p.581-586, 2009.

GULCIN, I.; SAT, I. G.; BEYDEMIR, U.; ELMASTAS, M, KUFREVIOGLU, O. I. Comparison of antioxidant activity of clove (*Eugenia caryophyllata* Thunb) buds and lavender (*Lavandula stoechas* L.). **Food Chemistry**. V. 87, p. 393–400, 2004.

- HARTMANN, M.; KULLMANNA, S.; KELLER, H. Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials. **Journal of Materials Chemistry**. V.20, p. 9002-9017, 2010.
- HE, J.; YANG, X.; MEN, B.; WANG, D. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. **Journal of Environmental Sciences**. V. 39, p. 97–109, 2016.
- HE, Y. P.; MIAO, Y. M.; LI, C. R.; WANG, S. Q.; CAO, L.; XIE, S. S.; YANG, G. Z.; ZO, B. S. Size and structure effect on optical transitions of iron oxide nanocrystals. **Physical review B**. V. 71, p.125411, 2005.
- HERNÁNDEZ, M. T.; GONZÁLEZ, M. Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating. **Journal of the European Ceramic Society**. V. 22, p. 2861–2868, 2002.
- INCHAURRONDO, N. S.; MASSA, P.; FENOGLIO, R.; FONT, J.; HAURE, P. Efficient catalytic wet peroxide oxidation of phenol at moderate temperature using a high-load supported copper catalyst. **Chemical Engineering Journal**. V. 198–199, p.426–434, 2012.
- JIANG, C.; PANG, S.; OUYANG, F.; MA, J.; JIANG, J. A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment. **Journal of Hazardous Materials**. V. 174, p. 813 – 817, 2010
- JUBB, A. M.; ALLEN, H. C. Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition. **Applied Materials & Interfaces**. V. 2, p. 2804–2812, 2010.
- JUSTUS, J. S.; ROY, S. D. D.; EZHIL, RAJ, A. M. Synthesis and characterization of hematite nanopowders. **Materials research express**. V. 3, p. 105037, 2016.
- KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. **Chemosphere**. V. 55, p. 1235-1243, 2004.
- KONIG, U.; POLLMANN, H.; ANGELICA, R. S. O Refinamento de Rietveld como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro. **Revista Escola de Minas**. V. 55, p. 111-114, 2002
- KREHULA, S.; ŠTEFANIC', G.; ZADRO, K.; KREHULA, L. K.; MARCIUŠ, M.; MUSIC', S. Synthesis and properties of iridium-doped hematite (α -Fe₂O₃). **Journal of Alloys and Compounds**. V. 545, p. 200–209, 2012.

- LATHASREE, S.; RAO, N.; SIVASHANKAR, B.; SADASIVAM, V.; RENGARAJ, K.; Heterogeneous photocatalytic mineralisation of phenols in aqueous solutions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. V.223, p. 101-105, 2004.
- LI, J.; PAN, Y.; XIANG, C.; GE, Q.; GUO, J. Low temperature synthesis of ultrafine α - Al_2O_3 powder by a simple aqueous sol-gel process. **Ceramics International**. V. 32, p.587–591, 2006.
- LI, W.; LIANG, X.; AN, P.; FENG, X.; TAN, W.; QIU, G.; YIN, H.; LIU, F. Mechanisms on the morphology variation of hematite crystals by Al substitution: The modification of Fe and O reticular densities. **Scientific Reports**. V.6, p. 1-10, 2016.
- LIANG, X.; ZHONG, Y.; ZHU, S.; MA, L.; YUAN, P.; ZHU, J.; HE, H.; JIANG, Z. The contribution of vanadium and titanium on improving methylene blue decolorization through heterogeneous UV-Fenton reaction catalyzed by their codoped magnetite. **Journal of Hazardous Materials**. V.199-200, p.247-254, 2012.
- LIN, S-H.; JUANG, R-S. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. **Journal of Environmental Management**. V. 90, p. 1336–1349, 2009.
- LIU, H.; CHEN, T.; ZOU, X.; QING, C.; FROST, R. L. Effect of Al content on the structure of Al-substituted goethite: a micro-Raman spectroscopic study. **Journal of Raman Spectroscopy**. V. 44, p. 1609–1614, 2013.
- LIU, P.; HE, S.; WEI, H.; WANG, J.; SUN, C. Characterization of α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma$ - Al_2O_3 Catalysts for Catalytic Wet Peroxide Oxidation of m-cresol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. V. 54, p.130–136, 2015.
- LIU, Y.; SUN, D. Effect of CeO_2 doping on catalytic activity of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma$ - Al_2O_3 catalyst for catalytic wet peroxide oxidation of azo dyes. **Journal of Hazardous Materials**. V. 143, p.448–454, 2007.
- LUCIO-ORTIZ, C. J.; DE LA ROSA, J. R.; RAMIREZ, A. H.; HEREDIA, J. A. R.; ANGEL, P.; MUNOZ-AGUIRRE, S.; COVIAN, L. M. L. Synthesis and characterization of Fe doped mesoporous Al_2O_3 by sol-gel method and its use in trichloroethylene combustion. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. V.58, p. 374–384, 2011.
- LUNA, C.; CUAN-GUERRA, A. D.; BARRIGA-CASTRO, E. D.; NÚÑEZ, NURIA O.; MENDOZA-RESÉNDEZ, R. Confinement and surface effects on the physical

properties of rhombohedral-shape hematite (α -Fe₂O₃) nanocrystals. **Materials Research Bulletin**. V. 80, p. 44–52, 2016.

MADE, R.I.; RONG, P.E.J.; SNELLIUS, P.S.; CHEE, C.W.; ZHONG, C.; LING, Y.T.A.; CHEE, L.G. Improved mechanical and thermomechanical properties of alumina substrate via iron doping. **Scripta Materialia**. V.68, p.869–872, 2013.

MALDONADO, C. S.; ROSA, J. R. D.; LUCIO-ORTIZ, C. J.; HERNÁNDEZ-RAMRÍEZ, A.; BARRAZA, F. F. C.; VALENTE, J. S. Low Concentration Fe-Doped Alumina Catalysts Using Sol-Gel and Impregnation Methods: The Synthesis, Characterization and Catalytic Performance during the Combustion of Trichloroethylene. **Materials**. V.7, p.2062-2086, 2014.

MATORI, K. A.; WAH, L. C.; HASHIM, M.; ISMAIL, I.; ZAID, M. H. M. Phase Transformations of α -Alumina Made from Waste Aluminum via a Precipitation Technique. **International Journal of Molecular Sciences**. V.13, p.16812-16821, 2012.

MELO, D.; MARINHO, R. M. M.; VIEIRA, F. T.G.; LIMA, S. J. G.; LONGO, E.; SOUZA, A. G.; MAIA, A. S.; SANTOS, I. M. G. Influence of Cu(II) in the SrSnO₃ crystallization. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. V,106, p.513-517.2011.

MELO, D. S.; MARINHO, E. P.; SOLEDADE, L. E. B.; MELO, D. M. A.; LIMA, S. J. G.; LONGO, E.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Lanthanum-based perovskites obtained by the polymeric precursor method. **Journal of Materials Science**. V. 43, p. 551–556, 2007.

MIAO, Z.; SHI, J. G.; HAO, J. W.; FAN, Q. B.; ZHANG, Y.; ZHAN ,M.H. Effect of nano-TiO₂ and nano-SiO₂ addition on the morphological control of α -Al₂O₃ platelets via solid-state reaction. **Ceramics International**. V. 42, p. 1183–1190, 2016.

MICHAŁOWICZ, J.; DUDA, W. Phenols – Sources and Toxicity. **Polish Journal of Environmental Studies**. V.16, p.347-362, 2007.

MIHOC, G.; IANOS, R.; PACURARIU, C.; LAZAU, I. Combustion synthesis of some iron oxides used as adsorbents for phenol and p-chlorophenol removal from wastewater. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. V.112, p.391–397, 2013.

- MIRZAEI, A.; JANGHORBAN, K.; HASHEMI, B.; BONYANI, M.; LEONARDI, S. G.; NERI, G. Highly stable and selective ethanol sensor based on α -Fe₂O₃ nanoparticles prepared by Pechini sol-gel method. **Ceramics International**. V.42, p. 6136-6144, 2016.
- MISHRA, P. Low-temperature synthesis of α -alumina from aluminum salt and urea. **Materials Letters**, V. 55, p. 425 – 429, 2002
- MOLINA, R.; SEGURA, Y.; MARTÍNEZ, F.; MELERO, J. A. Immobilization of active and stable goethite coated-films by a dip-coating process and its application for photo-Fenton systems. **Chemical Engineering Journal**. V.203, p.212-222, 2012.
- MONTEIRO, D. S.; SOUZA, M. O. G. Thermal decomposition of precursors and iron oxide properties Influence of promoters (Mn and Cu) and preparation method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. V. 123, p.955–963, 2016.
- MORTERRA, C.; MAGNACCA, G. A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species. **Catalysis Today**. V.27, p.497-532, 1996.
- MUNOZ, M.; PEDRO, Z. M.; MENENDEZ, N.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. A ferromagnetic γ -alumina-supported iron catalyst for CWPO. Application to chlorophenols. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 136– 137, p.218– 224, 2013.
- MUTHUKUMARI, B.; SELVAM, K.; MUTHUVEL, I.; SWAMINATHAN, M. Photoassisted hetero-Fenton mineralisation of azo dyes by Fe (II)-Al₂O₃ catalyst. **Chemical Engineering Journal**. V. 153, p. 9–15, 2009.
- NIE, S.; STARODUB, E.; MONTI, M.; SIEGEL, D. A.; VERGARA, L.; GABALY, F.; BARTELT, N. C.; FIGUERA, J.; MCCARTY, K. F. Insight into Magnetite's Redox Catalysis from Observing Surface Morphology during Oxidation. **Journal of the American Chemical Society**. V.135, N° 27, p. 10091–10098, 2013.
- NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G. ; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**. V. 30, p.400-408, 2007.
- NOGUEIRA, R. F. P; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C., Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-fenton reactions using metavanadate. **Talanta**. V.66, p.86-91, 2005.

- OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, V. 36, p. 123-130, 2013
- OU, P.; XU, G.; REN, Z.; HOU, X.; HAN, G.; Hydrothermal synthesis and characterization of uniform α -FeOOH nanowires in high yield. **Materials Letters**. V. 62, p. 914-917, 2008.
- OZCELIK, B. K.; ERGUN, C.; Synthesis and characterization of iron oxide particles using spray pyrolysis technique. **Ceramics International**. V. 41, p.1994–2005, 2015.
- PALMA, C.; CARVAJAL, A.; VÁSQUEZ, C.; CONTRERAS, E. Wastewater Treatment for Removal of Recalcitrant Compounds: A Hybrid Process for Decolorization and Biodegradation of Dyes. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. V.19 , p.621—625, 2011.
- PENG, Z.; DONGYING, L. Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Iron-Vanadium Mixed Oxide Catalyst. **Catalysis Letters**. V. 144, Nº5, p. 959-963, 2014.
- PESTUNOVA, O. P.; OGORODNIKOVA, O. L.; PARMON, V. N. Studies on the Phenol Wet Peroxide Oxidation in the Presence of Solid Catalysts. **Chemistry for Sustainable Development**. V.11, p. 227-232, 2003.
- PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**. V, 36. P. 1–84, 2006.
- POURAN, S. R.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. **Journal of Cleaner Production**. V. 64, p.24-35, 2014.
- PRASHANTHA, P. A.; RAVEENDRA R. S.; KRISHNA, R. H.; ANANDA S.; BHAGYA, N. P.; NAGABHUSHANA B. M.; LINGARAJU, K.; NAIKA, H. RAJA. Synthesis, characterizations, antibacterial and photoluminescence studies of solution combustion-derived α -Al₂O₃ nanoparticles. **Journal of Asian Ceramic Societies**. V.3, p. 345-351, 2015.

- RAGHAVAN, V. Al-Fe-O (Aluminum-Iron-Oxygen). **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**. V.31, p. 367-367, 2010.
- RAMESH, R.; SOHILA, S.; MUTHAMIZHCHELVAN, C.; RAJALAKSHMI, M.; RAMYA, S.; PONNUSAMY, S. Synthesis and vibrational properties of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**. V. 22, p.1357–1360, 2011.
- RIBEIRO, P. C.; COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; SASAKI, J. M.; LIRA, H. L. L. Synthesis of TiO₂ by the pechini method and photocatalytic degradation of methyl red. **Materials Research**. V. 16, p. 468-472, 2013.
- RIVERA, R.; PINTO, H. P.; STASHANS, A.; PIEDRA, L. Density functional theory study of Al-doped hematite. **Physica Scripta**. V.85, p. 1-7, 2012.
- ROLLMANN, G.; ROHRBACH, A.; ENTEL, P.; HAFNER, J. First-principles calculation of the structure and magnetic phases of hematite. **PHYSICAL REVIEW B**. V. 69, p.165107, 2004.
- SALEM, R. E. P.; CHINELATTO, A. S. A.; CHINELATT, A. L. Synthesis of alumina powders by a modified Pechini method with addition of seeds in different calcination atmospheres. **Cerâmica**. V.60, p.108-116, 2014.
- SANIGER, J. M. Al-O infrared vibrational frequencies of γ -alumina. **Materials Letters**. V. 22, p. 109-113, 1995.
- SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R. W.; TAYLOR, R. M.; LEWIS, D. G. The influence of aluminum on iron oxides. part ii. preparation and properties of al-substituted hematites. **Clays and Clay Minerals**. V. 27, p. 105-112, 1979.
- SERNA, C. J.; RENDON, J. L. IGLESIAS, J. E. Infrared surface modes in corundum-type microcrystalline oxides. **Spectrochimica Acta**. V. 38A, p. 797-802, 1982.
- SILVA, A. C.; OLIVEIRA, D. Q. L.; OLIVEIRA, L. C. A.; ANASTÁCIO, A. S.; RAMALHO, T. C.; LOPES, J. H.; CARVALHO, H. W. P.; TORRES, C. E. R. Nb-containing hematites Fe_{2-x}Nb_xO₃: the role of Nb⁵⁺ on the reactivity in presence of the H₂O₂ or ultraviolet light. **Applied Catalysis A: General**. V.357, p.79-84, 2009.
- SILVA, K. S.; ZAIDAN, L. E. M. C.; NAPOLEÃO, D.C.; DIAS, F. F. S.; BRANDÃO, Y. B.; CHECO FILHO, J. G. A.; BARBOSA, C. M. B. M.; BENACHOUR, M.; DA SILVA, V. L. Análise da Degradação e Mineralização do Fenol Via Processo

Oxidativo Avançado para Reuso de Efluentes na indústria do Petróleo. **SCIENTIA PLENA**. V. 10, p. 074201, 2014.

SILVA, M. F.; PINEDAB, E. A. G.; BERGAMASCO, R. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. **Química Nova**. V, 38. p, 393-398, 2015.

SONG, H. J.; JIA, X. H.; ZHANG, X. Q. Controllable fabrication, growth mechanism, and gas sensing properties of hollow hematite polyhedra. **Journal of Materials Chemistry**. V, 22, p.22699-22705, 2012.

TAFRESHI, M. J.; KHANGHA, Z. M. Infrared Spectroscopy Studies on Sol-gel Prepared Alumina Powders. **Materials Science**. V. 21, p.28-31, 2015.

TEIXEIRA, A. P. C.; TRISTÃO, J. C.; ARAUJO, M. H.; OLIVEIRA, L. C. A.; MOURA, F. C. C.; ARDISSON, J. D.; AMORIM, C. C.; LAGO, R. M. Iron: a Versatile Element to Produce Materials for Environmental Applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, V. 23, Nº 9, p. 1579-1593, 2012.

VIANNA, V. B.; TORRES, A. R.; AZEVEDO, E. B. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. **Química Nova**. V. 31, n. 6, p. 1353-1358, 2008.

VIANNA, V. B.; TORRES, A. R.; AZEVEDO, E. B. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. **Química Nova**. V. 31, p. 1353-1358, 2008

VIEIRA, F. T. G.; OLIVEIRA, A. L. M.; MELO, D.S.; LIMA, S. J.G; LONGO, E; MAIA, A. S.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Crystallization study of SrSnO₃:Fe. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. V. 106, p. 507-512, 2011.

WANG, W.; HOWE, J. Y.; GU, B. Structure and Morphology Evolution of Hematite (α-Fe₂O₃) Nanoparticles in Forced Hydrolysis of Ferric Chloride. **The Journal of Physical Chemistry C**. V. 112, 9203–9208, 2008.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Physical Review B**, V. 5, p. 3144–3151, 1972.

WU, Y.; WANG, X. Preparation and characterization of single-phase α-Fe₂O₃ nano-powders by Pechini sol–gel method. **Materials Letters**. V. 65, p.2062–2065, 2011.

XIA, M.; CHEN, C.; LONG, M.; CHEN, C.; CAI, W.; ZHOU, B. Magnetically separable mesoporous silica nanocomposite and its application in Fenton catalysis. **Microporous Mesoporous Materials**. V.145, p.217-223, 2011.

XIE, J.; ZHANG, L.; LIC, M.; HAO, Y.; LIANA, Y.;LIA, Z.; WEID, Y. α -Fe₂O₃ modified ZnO flower-like microstructures with enhanced photocatalytic performance for pentachlorophenol degradation. **Ceramics International**. V. 41, p.9420–9425, 2015.

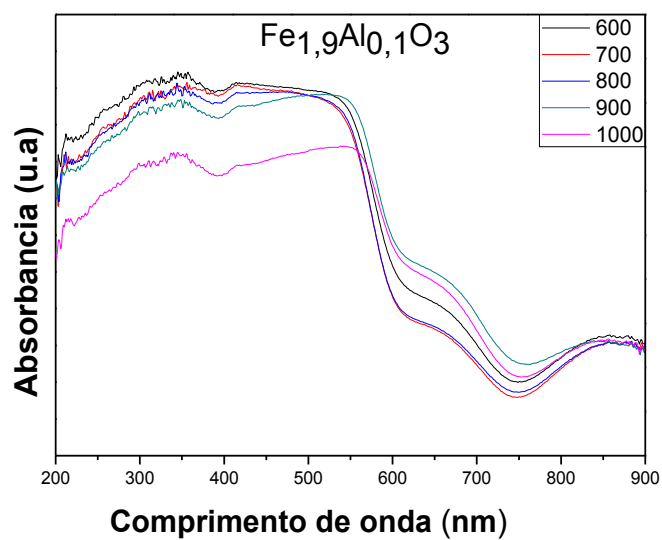
ZHONG, Y.; LIANG, X.; TAN, W.; ZHONG, Y.; HE, H.; ZHU, J.; YUAN, P.; JIANG, Z. A comparative study about the effects of isomorphous substitution of transition metals (Ti, Cr, Mn, Co and Ni) on the UV/Fenton catalytic activity of magnetite. **Journal of Molecular Catalysis A**. V.372, p.29-34, 2013.

ZOPPI, A.; LOFRUMENTO, C.; CASTELLUCCI, E. M.; SCIAU, Ph. Al-for-Fe substitution in hematite: the effect of low Al concentrations in the Raman spectrum of Fe₂O₃. **Journal of Raman Spectroscopy**. V.39, p. 40–46, 2008.

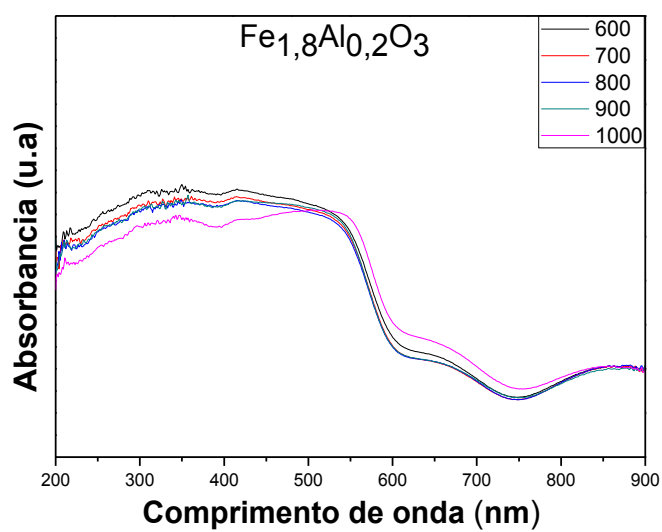
APÊNDICE

Apêndice 1

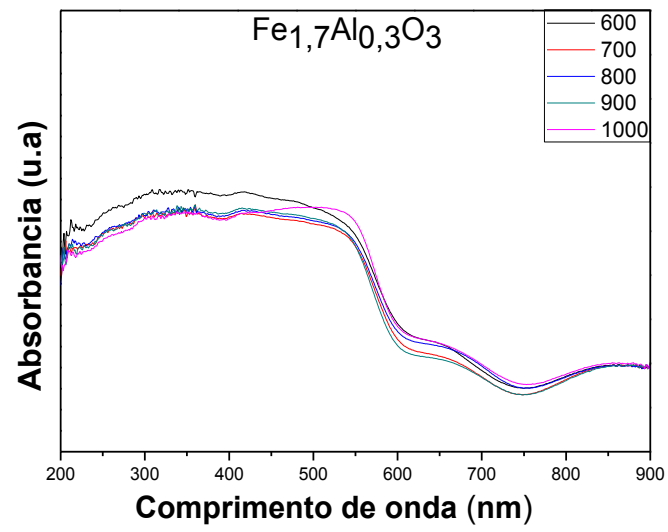
Espectro de Uv-Vis do óxido de ferro dopado com 5% de alumínio.



Uv-Vis do óxido de ferro dopado com 10% de alumínio



Uv-Vis do óxido de ferro dopado com 15% de alumínio





Artigo

Iron-doped Alfa-Alumina Applied in the Degradation of Phenol Solutions

Souza, J. J. N.;* Meireles, B. R. L. A.; Cordeiro, A. M. T. M.; Santos, I. M. G.; Maia, A. S.

Rev. Virtual Quím., 2017, 9 (6), 2539-2550. Data de publicação na Web: 5 de dezembro de 2017

<http://rvq.sbq.org.br>

Alfa-alumina Dopada com Ferro Aplicada na Degradação de Soluções de Fenol

Resumo: Neste trabalho buscou-se avaliar a atividade catalítica de alumina dopada com ferro na degradação do fenol, pelo processo Fenton heterogêneo, que foi quantificado por dois métodos diferentes, Folin-Ciocalteu e cromatografia líquida de alta eficiência. A alumina foi caracterizada por difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho, fluorescência de raios-X e área superficial pelo método de BET. Após os testes catalíticos, foi observado que houve degradação de 94 % do fenol com duas horas de reação, chegando ao máximo de 99 % com quatro horas. Esta alumina foi reutilizada por três vezes para o mesmo processo catalítico, mantendo o percentual de degradação após quatro horas de reação. A estabilidade química do material foi avaliada e observou-se que não há lixiviação do ferro.

Palavras-chave: Alumina dopada com ferro; Fenol; Degradação.

Abstract

This work aimed at evaluating the catalytic activity of alumina doped with iron in phenol degradation by Fenton heterogeneous process, which was quantified by two different methods, Folin-Ciocalteu and high-performance liquid chromatography. The alumina was characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, X-ray fluorescence, and surface area measurement by the BET method. After the catalytic tests, the phenol degradation of 94 % was obtained after two hours of reaction, reaching a maximum of 99 % after four hours. This alumina was reused three times for the same catalytic process, maintaining the percentage of degradation after four hours of reaction. The chemical stability of the material was assessed no iron leaching was noticed.

Keywords: Iron doped alumina; Phenol; Degradation.

* Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências Exatas da Natureza, Departamento de Química, Campus João Pessoa. Cidade Universitária, s/n - Castelo Branco III, CEP 58051-900, João Pessoa-PB, Brazil.

jarillys@hotmail.com

DOI: [10.21577/1984-6835.20170150](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170150)

Iron-doped alfa-alumina applied in the degradation of phenol solutions

João Jarllys Nóbrega de Souza^{a*}, Bruno Raniere Lins de Albuquerque Meireles^b,
Angela Maria Tribuzy de Magalhães Cordeiro^c, Ieda Maria Garcia dos Santos^a,
Ary da Silva Maia^a

^a*Centro de Ciências Exatas da Natureza/ Departamento de Química/ UFPB -
Campus João Pessoa*

^b*Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar/ Unidade acadêmica de
Tecnologia de Alimentos/ UFCG - Campus Pombal*

^c*Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional/ Departamento de
Tecnologia de Alimentos/ DTA/ CTDR/ UFPB - Campus João Pessoa*

* e-mail: jarllys@hotmail.com

1. Introduction

2. Experimental

2.1 Synthesis and characterization of catalysts

2.2 Catalytic test

2.3 Phenol quantification

3. Results and discussion

3.1 Synthesis and Characterization of the Catalyst

3.2 Catalytic test and Phenol quantification

4. Conclusion

1. Introduction

Phenol and its derivatives have been widely used in different areas as in veterinary medicine, refinery, construction, automotive and appliance industries.¹ In spite of its important applications, phenol represents a meaningful threat to environment due to its toxicity and ability to remain in the environment

for long periods, compromising aqueous systems.² For these reasons, removal of phenol from water bodies is a very important task.³⁻⁵

Advanced oxidation processes, AOP's, have been widely studied for the abatement of recalcitrant substances, just as phenol, by a simple low cost system, based on hydroxyl radicals.⁶⁻⁷ AOP's include, among others, homogeneous and heterogeneous Fenton processes. In spite of being widely studied in recent years, homogeneous Fenton systems have important drawbacks as the use of acidic media to promote reaction and sludge formation, which is difficult to remove. These drawbacks may be overcome by the use of heterogeneous Fenton systems.⁸⁻⁹

In addition to the iron oxides directly used as Fenton catalysts, iron has also been incorporated onto different materials. For instance, two reviews were published in 2010, reporting the incorporation of iron onto materials as zeolites, mesoporous silicas, clays and pillared clays.⁹⁻¹¹ Moreover, recent researches show the application of gamma-alumina impregnated with iron oxide by wetness impregnation method, for the Fenton degradation of phenol and derivatives in aqueous media.¹²⁻¹⁴ Fe (II) compound was deposited onto mesoporous Al_2O_3 ,¹⁵ while impregnated Fe_2O_3 onto mesoporous gamma- Al_2O_3 ,¹⁶ both used for phenol degradation by Fenton reactions with a high efficiency. Recently, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts were prepared by ultrasonic impregnation and obtained a high conversion, especially for the CuO containing catalyst.¹⁷

In the present work, iron was incorporated into alumina lattice, by a doping process using the modified Pechini method.¹⁸⁻¹⁹ The use of doping instead of impregnation was chosen in order to decrease the risk of iron leaching, as iron replaces aluminum inside the unit cell. The synthesized materials were applied for phenol degradation by a heterogeneous Fenton catalysis.

2. Experimental

2.1 Synthesis and characterization of catalysts

Catalysts composed of pure and Fe-doped Al_2O_3 were obtained by the modified-Pechini method.²⁰ During synthesis, Fe or Al solutions were prepared using Citric acid (Cargill, 99.5%), Iron nitrate (Synth, 99.1%) and Aluminum nitrate

(Vetec, 99%) as precursors, respectively. These solutions were added into a citric acid solution in order to obtain a molar ratio citric acid:metal of 3:1 and Fe-doping amounts of 5 % (Fe5) and 10 % (Fe10). Ethylene glycol was added at the end of the synthesis with a mass ratio citric acid: ethylene glycol of 3:2. The resin was heat treated at 350 °C for 2 h in order to obtain the precursor powders, which were milled in a Spex mill for 10 min and passed through a 100 mesh sieve. The milled powder precursor was heat treated in oxygen atmosphere at 300 °C for 12 h and subsequently in stagnated air atmosphere with a heating rate of 10 °C.min⁻¹ up to 1000 °C for 4 h. The pure Al₂O₃ powder precursor was also heat treated at 1100 °C using the same conditions (Al₂O₃-1100).

Samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) by a XRD-6000 diffractometer (Shimadzu), using K α Cu radiation. Infrared spectra (IR) were obtained in a spectrometer (Shimadzu), using KBr pellets. Composition was evaluated in a EDX-7000 X-ray fluorescence spectrometer (Shimadzu). Surface area was determined by a BELSORP II-MINI equipment from BEL JAPAN. UV-visible spectra were obtained in a 2550 spectrometer (Shimadzu) in the range from 190 to 900 nm.

2.2 Catalytic test

The catalysts were tested in the phenol oxidation in aqueous solution at pH = 3, heated at 70 °C, using a 50 mL reactor connected to a condenser. Catalysts were added into 20 mL of a phenol solution with a concentration of 250 ppm and 0.5 mL of H₂O₂ (30% v/v), according to di Luca and collaborators (2015).¹⁶ Tests were realized using 20, 10, 5 and 1 mg of catalysts, with duration varying from 1 to 4 h. A blank tested was realized using phenol (Sigma-Aldrich, 99%) and H₂O₂ solutions, without the catalysts.²¹

Further tests were performed by varying the phenol concentrations, using 1000, 500 and 125 ppm, in the reaction time of 4 hours. The degradation of phenol in alkaline (pH = 11) and neutral media was also evaluated.

Hydrogen peroxide consumption was evaluated through UV-Vis spectrophotometry using acidic ammonium metavanadate, which reacts with

H₂O₂ to form the red-orange peroxovanadium cation, detected at the wavelength of 450 nm.²⁴

2.3 Phenol quantification

Phenol degradation was initially monitored by the Folin-Ciocalteu method,²² applied in the determination of total phenolics. This method uses the Folin-Ciocalteu reagent, which consists of a mixture of phosphomolybdic and phosphotungstic acids, with a yellow coloration. In the presence of reducing agents, the change in coloration to blue occurs, directly proportional to the concentration of the reducing substances, in this case, phenolic compounds. UV-visible absorbance was measured at 765 nm and phenol concentration was calculated using the previously determined calibration curve.

Phenol quantification was determined by the high-performance liquid chromatography (HPLC), using the separation method (LC-20 AT, Shimadzu Corporation, Japão), equipped with a C18 column (SUPELCOSIL™ LC-PAH HPLC Column, 250 x 4,6 mm, particle size 5 µm, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA) and a UV-visible detector (Rheodyne, EUA), in agreement to the previous methodology.²³

3. Results and discussion

3.1 Synthesis and Characterization of the Catalyst

Figure 1 shows the DRX of the samples, indicate that pure Al₂O₃ calcined at 1000 °C presents gamma and alpha phases, in agreement to the index cards ICDD 50-0741 and 42-1468, respectively, while Al₂O₃-1100 presents only the α-Al₂O₃ phase, as well as Fe-doped samples (Fe5 and Fe10), with a small displacement of peaks to smaller angles. This behavior may be explained by the Fe³⁺ larger ionic radii (65 pm) comparing to Al³⁺ one (54 pm), both in octahedral site.²⁵ Secondary phases were not observed, indicating that iron got into the alumina lattice.

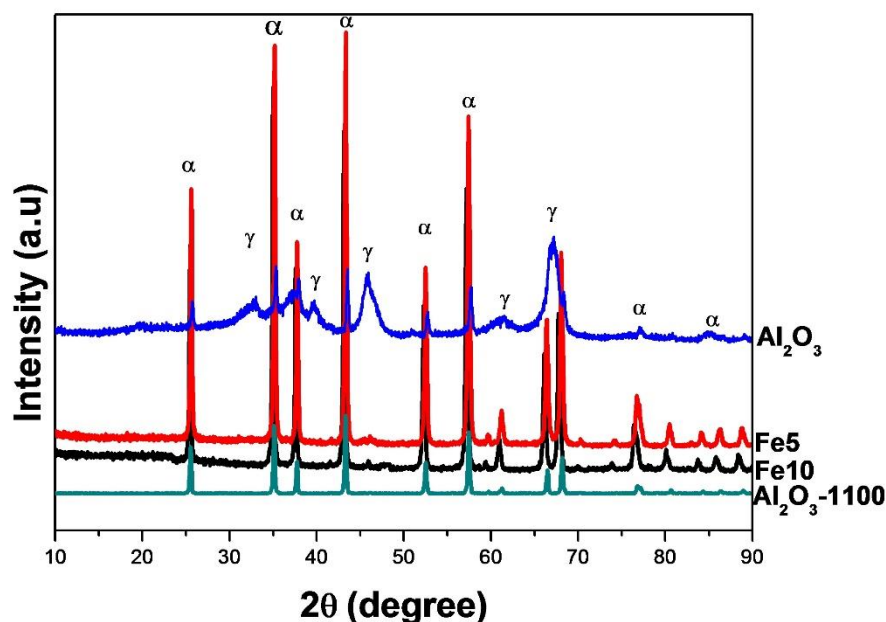


Fig.1 XRD patterns of pure and Fe-doped Al_2O_3 samples

This behavior is in agreement with authors who reported the formation of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ after calcinations at and above 1100°C , which decrease to lower temperatures due to the presence of impurities in the material that change the phase transformation barrier.²⁶

The experimental doping amount was evaluated by XRF, using the internal standards of the equipment. For the 5 % doped sample, 4.8 % of Fe was found in the final sample, while 9.6 % was found for the 10 % doped sample. These results indicated that a satisfactory result was attained, with a good stoichiometric control.

The infrared spectra of all of the samples are presented in Figure 2. According to literature data,²⁷ $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ presents absorption bands assigned to the Al-O bonds of AlO_4 groups (around 750 cm^{-1}) and AlO_6 groups (around 615 and 490 cm^{-1}). In the present work, Al_2O_3 presents bands around 466 , 553 , 733 and 814 cm^{-1} .

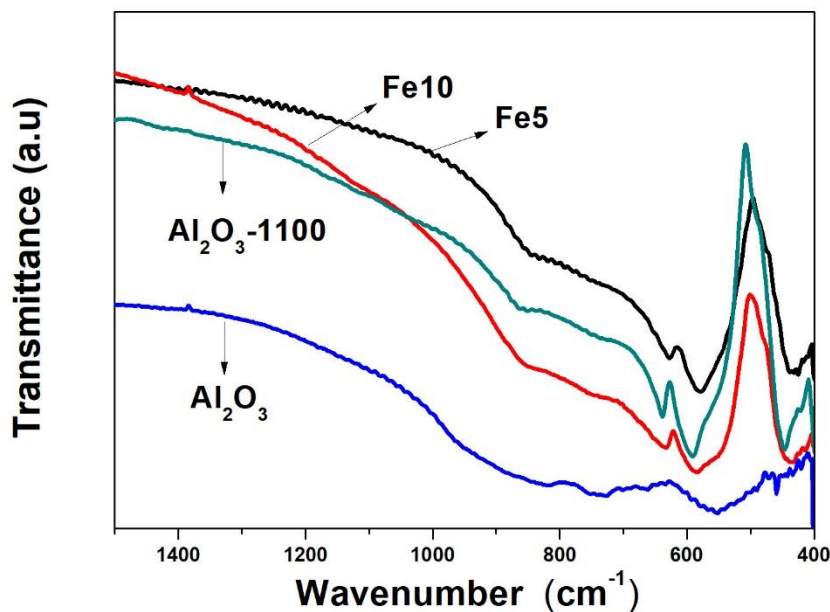


Fig.2 IR spectra of pure and Fe-doped Al_2O_3 samples

For $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ samples, literature data indicates bands at about 650, 600 cm^{-1} , and nearby 450 and 780 cm^{-1} , assigned to Al-O bond in octahedral coordination, AlO_6 .²⁸ In the present work, these bands were observed at about 429, 581 and 630 cm^{-1} for Al_2O_3 -1100 and Fe-doped samples. These results are in agreement to XRD patterns, which indicated the formation of $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ for the pure sample calcined at 1000 $^\circ\text{C}$ and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ for the pure sample calcined at 1100 $^\circ\text{C}$ as well as for the Fe-doped samples.

UV-vis spectra of all samples are presented in Figure 3. Electronic transitions may also be observed in the UV-vis spectra. Fe^{3+} containing materials have three types of electronic transitions: (i) ligand-metal charge transfer; (ii) d-d transitions; (iii) pair excitations resulting from simultaneous excitations of two neighbouring Fe^{3+} cations that are magnetically coupled.²⁹ In the present work, the band at 250-400 nm was assigned to superposed ligand-metal charge transfers (Al-O and Fe-O) and Fe^{3+} d-d transitions; the band at 450-600 nm was assigned to pair excitation processes; the band at 650-800 nm was related to transitions of the Fe^{3+} ligand field.

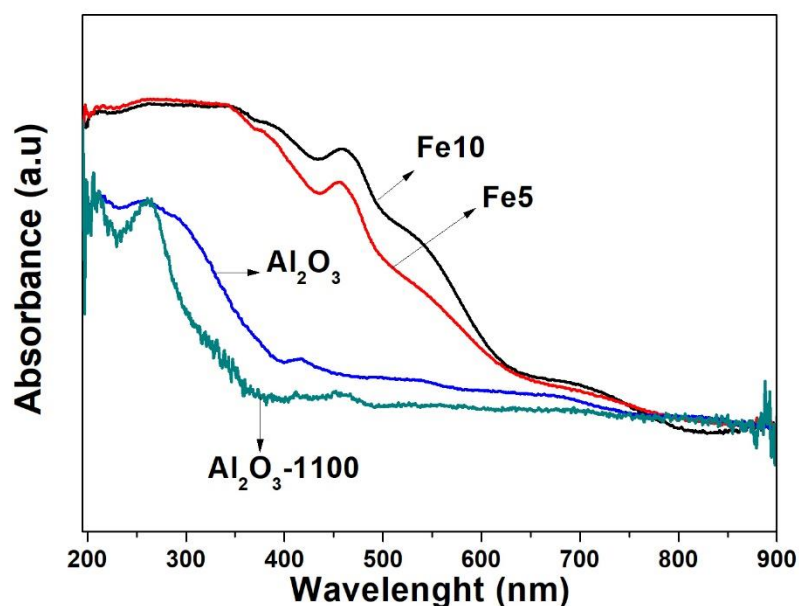


Fig.3 UV-vis spectra of pure and Fe-doped Al_2O_3 samples

The band gap of the samples was calculated according to Wood and Tauc method (1972). Pure Al_2O_3 samples presented values of 2.8 and 3.5 eV for samples calcined at 1000 and 1100 °C, respectively. Fe-doped samples presented band gap values around 2 eV, indicating a possible use of these materials as photocatalysts sensitive to visible electromagnetic radiation.

Specific surface areas (S_{BET}) of samples were measured using the BET method. For pure Al_2O_3 calcined at 1000 °C, S_{BET} was 19.9 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, while Fe-doped samples presented similar S_{BET} values, of 5.7 and 5.4 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ for 5 and 10 % doping, respectively.

3.2 Catalytic test and Phenol quantification

The first catalytic tests were realized at 70 °C for 4 h and quantified by the Folin-Ciocalteu method (Figure 4). Fe-doping leads to an improvement of the catalytic activity for phenol degradation, with a 5.5-fold increase for 10 % of Fe-doping and 5.8-fold increase for 5 % of doping, compared with non-doped material (Al_2O_3). This is a unusual result, especially considering that $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ has been the most used alumina phase applied as support for Fe_2O_3 in previous

works.³⁰ The α - Al_2O_3 was used as support for Fe_2O_3 and presented similar results.³¹

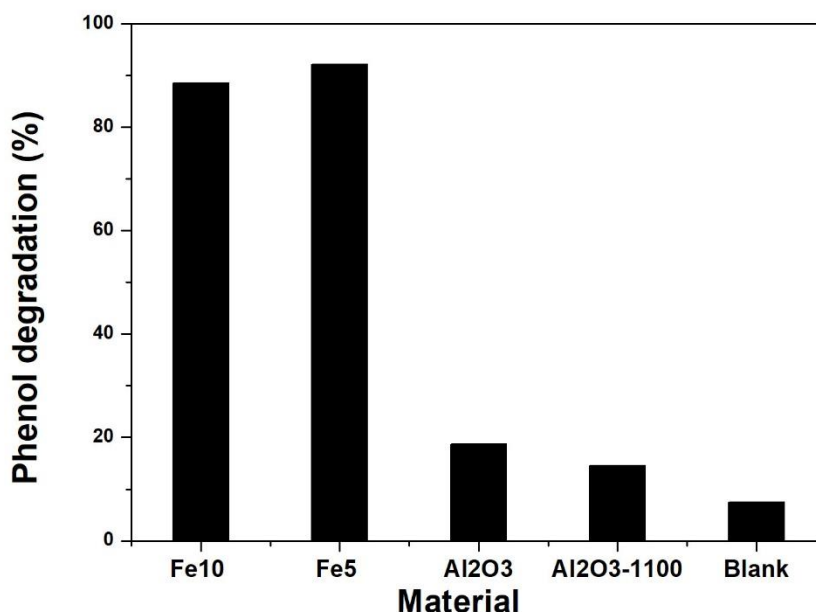


Fig.4 Phenol degradation after Fenton test, using 20 mg of the catalysts and 4 h of reaction. Quantification by Folin-Ciocalteu method.

In relation to undoped alumina, two samples were evaluated δ - Al_2O_3 , calcined at the same temperature of the doped samples and α - Al_2O_3 , which presents the same crystalline phase of the doped samples. As expected, both presented a very small activity.

The doped materials exhibited similar catalytic activity and Fe5 was used in the posterior catalytic tests, with evaluation by HPLC. Figure 5 presents the Fenton tests done using 20 mg of catalyst ranging from 1 to 4 h. Results showed a high activity even in the first hours of reaction with almost 100 % of degradation of 4 h, similarly to results obtained in literature, who used Fe_2O_3 supported on mesoporous δ - Al_2O_3 , a material with very high surface area.¹⁶

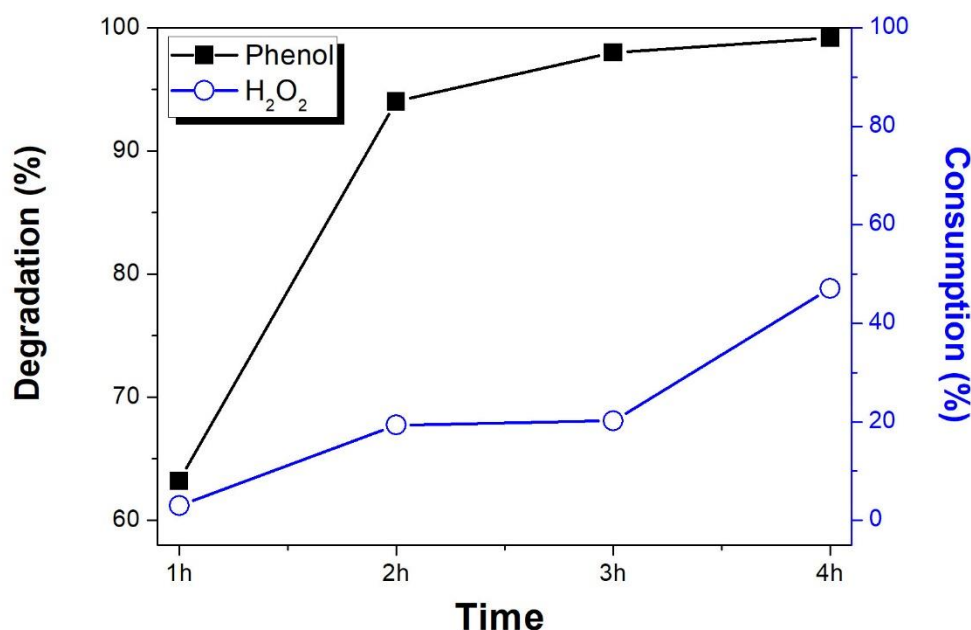


Fig.5 Phenol degradation and H₂O₂ Consumption using 20 mg of the Fe5 catalyst and reaction periods ranging from 1 to 4 h. Quantification by HPLC and UV-Vis spectroscopy.

A blank test (phenol + H₂O₂, without catalyst) showed low phenol degradation (7% after 4 hours of reaction), suggesting that the H₂O₂ decomposition occurs mainly on the surface of the material (Fe5 catalyst), since in the first hour of reaction, the phenol concentration was reduced to 94%, due to the consumption of approximately 20% of the initial H₂O₂, and consequently the phenol degradation was associated to the initial consumption of H₂O₂ (3%). the greatest amount of OH radicals.²¹ The maximum phenol breakdown was obtained in the time of 4h, close to 100%, which is linked to the increase in H₂O₂ consumption (47%).

Comparison between quantification of degradation obtained by the Folin-Ciocalteu method and by HPLC for Fe5 catalyst after 4 h showed close results, indicating that the first one may be used as a good indicator to monitor phenol degradation.³²

The influence of the catalyst amount on the phenol degradation was also evaluated for Fe5, for periods of 4 h and quantification by HPLC, as displayed in

Figure 6. According to these results, even a small amount of material (1 mg) leads to a high activity around 60 % of conversion.

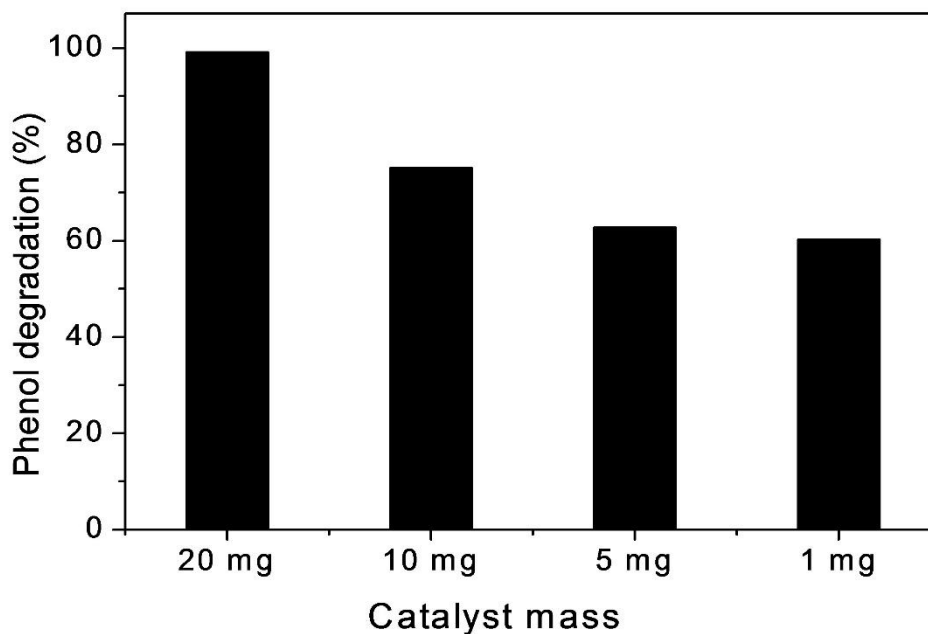


Fig.6 Phenol degradation after Fenton test, using 1, 5, 10 or 20 mg of the Fe5 catalyst and reaction periods of 4 h. Quantification by HPLC.

Phenol degradation, after 4 hours of reaction, for solutions with different initial concentrations were tested using 20 mg of Fe5 catalyst. The results presented in Table 1 show that this degradation remained around 99% or higher.

Table 1- Phenol degradation at different initial concentrations of phenol, after 4 hours of reaction. Quantification by HPLC.

Initial concentration of phenol (ppm)	Degradation (%)
1000	99.1
500	99.1
250	99.2
125	99.6

The importance of the acidic pH in the degradation of phenol was evidenced by tests carried out in alkaline medium (20.3% phenol degradation) and in neutral medium (26% phenol degradation).

The reuse of the Fe5 catalyst was also evaluated and the same efficiency was observed even after the third Fenton test, with the same material. The degradation amount of 99 % was attained using the same initial mass (20 mg) after 4 h.

After the Fenton test, the catalyst was evaluated by XRF, in order to evaluate the Fe leaching from the material. Results indicated the same Fe amount before and after test, confirming the high stability of the material. This result confirms that Fe incorporation as dopant into the alumina lattice consists in an interesting strategy for Fenton reaction, avoiding the risk of leaching as observed in literature,³¹ who obtained 100 % of phenol conversion using Fe₂O₃/α-Al₂O₃, however with 21 % of leaching of the active phase.

The rate of phenol consumption by mass of catalyst was calculated, as described by the equation 1:

$$-r = \frac{N_c \cdot \%}{t \cdot m} \quad (\text{Equation 1})$$

At where: (-r) is the global rate of phenol consumption; (Nc) is the number of moles; (%) is the percent degradation of phenol; (t) is the time in hours; (m) is the mass of the catalyst in grams.

In this way, the phenol consumption rate calculated for Fe5 was 3.2×10^{-2} moles.g_{cat}⁻¹.h⁻¹, even with a small surface area, but presenting high chemical stability, since iron leaching in the material was not observed.

4. Conclusion

In this work, the use of Fe-doped α-Al₂O₃ as catalyst for phenol degradation using the Fenton process was successfully evaluated. A high efficiency was obtained using a relatively small time of reaction, with 90% of degradation after 2 h, according to HPLC results. Similar efficiencies were obtained after reuse for 3 times, with no Fe leaching from the material, indicating that a high stability was attained.

Acknowledgements

Authors acknowledge the Brazilian funding agencies CAPES and CT-INFRA/FINEP/MCTIC for the financial support of this work.

References

- ¹ Busca, G.; Berardinelli, S.; Resini, C.; Arrighi, L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 160, 265. [[CrossRef](#)]
- ² Abdelwahab, O.; Amin, N. K.; EL-Ashtoukhy, E.S.Z. Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 163, 711. [[CrossRef](#)]
- ³ Silva, K. S.; Zaidan, L. E. M. C.; Napoleão, DC, Dias, FFS, Brandão, YB, Checo Filho, J. G. A.; Barbosa, C. M. B. M.; Benachour, M.; da Silva, V. L. Análise da degradação e mineralização do fenol via processo oxidativo avançado para reuso de efluentes na indústria do petróleo. *Scientia Plena* **2014**, 10, 074201. [[Link](#)]
- ⁴ Kavitha, V.; Palanivelu, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere* **2004**, 55, 1235. [[CrossRef](#)]
- ⁵ Lathasree, S.; Rao, N.; Sivashankar, B.; Sadasivam, V.; Rengaraj, K.; Heterogeneous photocatalytic mineralisation of phenols in aqueous solutions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, 223, 101. [[CrossRef](#)]
- ⁶ Vianna, V. B.; Torres, A. R.; Azevedo, E. B. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. *Química Nova* **2008**, 31, 1353. [[Link](#)]
- ⁷ Cao, Z.; Qin, M.; Jia, B.; Gu, Y.; Chen, P.; Volinsky, A. A.; Qu, X. One pot solution combustion synthesis of highly mesoporous hematite for photocatalysis. *Ceramics International* **2015**, 41, 2806. [[CrossRef](#)]
- ⁸ Araujo, F. V. F.; Yokoyama, L.; Teixeira, L. A. C. ; Campos, J. C. Heterogeneous fenton process using the mineral hematite for the discolouration of a reactive dye solution. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2011**, 28, 605. [[CrossRef](#)]

- ⁹ Navalon, S.; Alvaro, M.; Garcia, H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, 99, 1. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Hartmann, M.; Kullmann, S.; Keller, H. Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20, 9002. [[CrossRef](#)]
- ¹¹ Wei X, Wu H, He G, Guan Y Efficient degradation of phenol using iron-montmorillonite as a Fenton catalyst: Importance of visible light irradiation and intermediates. *Journal of Hazardous Materials* **2017**, 321, 408. [[CrossRef](#)]
- ¹² Liu, P.; He, S.; Wei, H.; Wang, J.; Sun, C. Characterization of α -Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ catalysts for catalytic wet peroxide oxidation of *m*-cresol. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2015**, 54, 130. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Grosh, P.; Kumar, C.; Samanta, N. A.; Ray, S. Comparison of a new immobilized Fe³⁺ catalyst with homogeneous Fe³⁺-H₂O₂ system for degradation of 2,4-dinitrophenol. *Journal of Chemical Technology Biotechnology* 2012, 87, 914. [[CrossLink](#)]
- ¹⁴ Munoz, M.; Pedro, Z. M.; Menendez, N.; Casas, J. A.; Rodriguez, J. J. A ferromagnetic γ -alumina-supported iron catalyst for CWPO. Application to chlorophenols. *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, 136, 218. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Parida K.M.; Pradhan, A. C. Fe/meso-Al₂O₃: An efficient photo-Fenton catalyst for the adsorptive degradation of phenol. *Industrial & engineering chemistry research* **2010**, 49, 8310. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ di Luca, C.; Ivorra, P. Massa, R. Fenoglio. Iron–alumina synergy in the heterogeneous Fenton-type peroxidation of phenol solutions. *Chemical Engineering Journal* **2015**, 268, 280. [[CrossRef](#)]

- ¹⁷ Zhang, J.; Zhang, X.; Wang, Y.; Degradation of phenol by a heterogeneous photo-Fenton process using Fe/Cu/Al catalysts. *RSC Advances* **2016**, 6, 13168. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Melo, D.; Marinha, R.M. M.; Vieira, F. T.G.; Lima, S.J.G.; Longo, E. Souza, A.G.; Maia, A.S.; Santos, I.M.G. Influence of Cu(II) in the SrSnO₃ crystallization. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2001**, 106, 513. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Vieira, F.T.G.; Oliveira, A.L.M.; Melo, D.S.; Lima, S.J.G.; Longo, E.; Maia, A.S.; Souza, A.G, Santos, I.M.G. Crystallization study of SrSnO₃:Fe. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2001**, 106, 507. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Alves, M. C. F.; Souza, S. C.; Silva, M. R. S.; Paris, E. C.; Lima, S. J. G.; Gomes R. M.; Longo, E.; Souza, A. G.; Santos, I. M. G. Thermal analysis applied in the crystallization study of SrSnO₃. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2009**, 97, 179. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Biazati, L. B.; Moreira, T. F. M.; Neto, R. R.; Teixeira, A. L.; Freitas, M. B. J. G.; Lelis, M. F. F. Oxidação do benzo(a)pireno em matrizes aquosas por magnetita dopada com cobalto combinada com peróxido de hidrogênio. *Revista Virtual de Química* **2017**, 9 ,848. [[CrossRef](#)]
- ²² Chaves, M. H.; Citó, A. M. G. L.; Lopes, J. A. D.; Costa, D. A.; Oliveira, C. A. A.; Costa, A. F.; Júnior, F. E. M. B. Fenóis totais, atividade antioxidante e constituintes químicos de extratos de *Anacardium occidentale* L., Anacardiaceae. *Brazilian Journal of Pharmacognosy* **2010**, 20, 106. [[CrossRef](#)]
- ²³ Jiang, C.; Pang, S.; Ouyang, F.; Ma, J.; Jiang, J. A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, 174, 813. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Nogueira, R.F.P; Oliveira, M.C.; Paterlini, W.C., Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-fenton reactions using metavanadate. *Talanta* **2005**, 66, 86. [[CrossRef](#)]

- ²⁵ Zoppi, A.; Lofrumento, C.; Castellucci, E. M.; Sciau, P. h. Al-for-Fe substitution in hematite: the effect of low Al concentrations in the raman spectrum of Fe₂O₃. *Journal of Raman Spectroscopy* **2008**, 39, 40. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Matori, K. A.; Wah, L. C.; Hashim, M.; Ismail, I.; Zaid, M. H. M. Phase transformations of α -alumina made from waste aluminum via a precipitation technique. *International Journal of Molecular Sciences* **2012**, 13, 16812. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Saniger, J. M. Al-O infrared vibrational frequencies of γ -alumina. *Materials Letters* **1995**, 22, 109. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Hernández, M.T.; González, M. Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating. *Journal of the European Ceramic Society* **2002**, 22, 2861. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Adhlakha, N.; Yadav, K. L. Structural, dielectric, magnetic, and optical properties of Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe₂O₄–BiFeO₃ composites. *Journal of Materials Science* **2014**, 49, 4423. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ di Luca, C.; Ivorra, F.; Massa, P.; Fenoglio, R. Alumina supported fenton-like systems for the catalytic wet peroxide oxidation of phenol solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, 51, 8979. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Pestunova, O. P.; Ogorodnikova, O. L.; Parmon, V. N. Studies on the phenol wet peroxide oxidation in the presence of solid catalysts. *Chemistry for Sustainable Development* **2003**, 11, 227. [[Link](#)]
- ³² Freire, L. F. A.; Fonseca F. V.; Yokoyama, L.; Teixeira, L. A. C. study of solar photo-fenton system applied to removal of phenol from water. *Water science and technology* **2014**, 70, 780. [[CrossRef](#)]