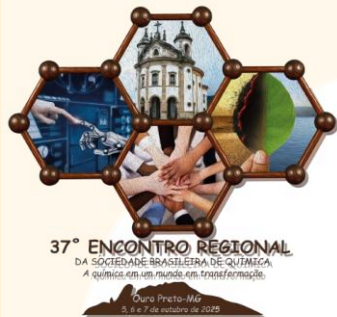




Avaliação da Atividade Catalítica de Magnetitas Dopadas ou Não com Cromo na Decomposição do H_2O_2

*Daniel L. Silva (PG)¹, Dilean T. D. Souza (PG)¹, Adilson C. Silva (PQ)¹, Ângela L. Andrade (PQ)¹

*dlimadaniels@gmail.com

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

RESUMO – Neste estudo foram investigadas nanopartículas de magnetita dopadas com cromo ($\text{Cr-Fe}_3\text{O}_4$) e não dopadas (Fe_3O_4). As amostras foram caracterizadas por meio de técnicas como espectrometria de absorção atômica, difração de raios X e medições de área superficial. Os resultados indicaram que a atividade catalítica está diretamente relacionada à área superficial das nanopartículas, evidenciando a importância do dopante de cromo para melhorar a eficiência catalítica.

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

Introdução

As nanopartículas têm se destacado em diversas áreas do conhecimento devido à sua versatilidade e potencial para o desenvolvimento de novas aplicações e aprimoramento de materiais. Sua utilização em contextos interdisciplinares tem promovido avanços significativos, especialmente na área da catálise. Entre elas, as nanopartículas de ferro, notadamente a magnetita, têm se mostrado promissoras como catalisadores pela sua eficiência em reações químicas. Contudo, a modificação de suas propriedades por meio da dopagem química, isto é, a incorporação de diferentes átomos em sua estrutura cristalina, tem sido explorada como uma estratégia para ampliar sua funcionalidade e aplicabilidade tecnológica. Inovações como essa estão alinhadas aos objetivos da catálise moderna, que busca processos mais eficientes, seletivos e sustentáveis, com menor impacto ambiental, maior velocidade de reação e sem consumo excessivo de energia ou do próprio catalisador. Diante desse contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência de catalisadores de magnetita de dois tamanhos distintos, dopados ou não com cromo, na decomposição do peróxido de hidrogênio.

Experimental

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

A síntese das nanopartículas foi realizada fundamentado no método descrito por Andrade et al. (1). Inicialmente, preparou-se uma solução contendo 1 mol/L de Na_2SO_3 e 2 mol/L de FeCl_3 . Após mistura dessas soluções, adicionou-se, lentamente NH_4OH , diluído, promovendo a formação de um precipitado preto. O material resultante foi centrifugado, lavado com água destilada e rotulado como MR (magnetita modo rápido).

Para a obtenção das amostras dopadas, denominadas MR1 e MR2, foram adicionadas previamente à solução de FeCl_3 quantidades de 0,3 g e 1,5 g de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectivamente.

As amostras denominadas ME foram submetidas a um processo de envelhecimento por 8 dias, sob condições atmosféricas, em meio alcalino com NH_4OH concentrado e temperatura controlada.

Seguindo o mesmo procedimento de dopagem aplicado às amostras MR, as amostras ME1 e ME2 foram obtidas com o subsequente processo de envelhecimento.

Decomposição de peróxido de hidrogênio.

Os testes catalíticos foram conduzidos com base no mecanismo de decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para produção de oxigênio gasoso (O_2). As reações foram realizadas em um sistema volumétrico de vidro, sob $\text{pH} \approx 2,3$ e temperatura controlada de 25 °C.

Cada ensaio consistiu na combinação de 5 mL de água destilada, 2 mL de H_2O_2 e 30 mg do catalisador correspondente (MR, MR1, MR2, ME, ME1 ou ME2). A atividade catalítica foi avaliada por meio da medição do volume de O_2 gasoso liberado durante a reação.

Resultados e Discussão

Os perfis de decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) catalisados pelas amostras de magnetita não dopada (MR e ME) e dopadas com cromo (MR1, MR2, ME1, ME2) revelaram variações significativas na atividade catalítica (Fig. 1). No conjunto das amostras MR, MR1 e MR2, observa-se que a amostra MR (não dopada) apresenta menor eficiência catalítica, com uma taxa de decomposição mais lenta. Este comportamento pode ser atribuído à maior área superficial específica dessas amostras, que favorece um maior número de sítios ativos disponíveis para a reação. Além disso,



o aumento no teor de cromo intensifica ainda mais a taxa de decomposição (Figura 1), sugerindo que o dopante não apenas modifica a estrutura eletrônica da superfície catalítica, mas também facilita diretamente o mecanismo redox, essencial para a quebra do peróxido.

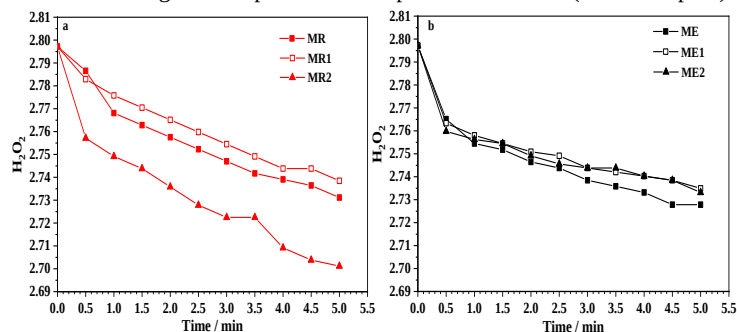
Nas amostras ME, ME1 e ME2, nota-se uma menor eficiência catalítica em relação às suas contrapartes MR (Fig. 1). Esse comportamento reforça a relação direta entre o tamanho de partícula, a área superficial e o desempenho catalítico, já que partículas maiores resultam em uma área superficial menor, o que limita a quantidade de sítios ativos disponíveis. Ainda assim, mesmo entre as amostras envelhecidas, a dopagem com cromo (ME1 e ME2) promove ganhos de atividade.

De acordo com a literatura, a área superficial específica é um dos fatores mais relevantes para a eficiência catalítica de óxidos de ferro na decomposição do H_2O_2 . As análises BET (Brunauer–Emmett–Teller) confirmaram que as amostras com menores tamanhos de partícula apresentaram maiores áreas específicas, o que é consistente com os resultados da Fig. 1. As isotermas de adsorção-desorção de N_2 exibiram histerese do tipo H3, típica de materiais com estrutura mesoporosa, sugerindo a presença de poros em forma de fenda entre agregados de partículas não uniformes. Isso indica que tanto o tamanho médio dos agregados quanto a incorporação do dopante afetam significativamente a porosidade e, consequentemente, a eficiência catalítica, como demonstrado pelas curvas de decomposição mais rápidas nas amostras de partículas menores e dopadas com cromo.

As comparações entre os tamanhos de partícula obtidos por DRX, TEM e BET revelaram discrepâncias esperadas. Enquanto os tamanhos de cristalitos estimados por DRX mostraram boa concordância com os dados do TEM, a análise BET, mais sensível à porosidade e ao grau de aglomeração, apresentou variações importantes. Essa diferença destaca a complexidade na caracterização estrutural de nanopartículas, especialmente em sistemas heterogêneos com alta tendência à aglomeração, como observado nas amostras de maior tamanho. Ressalta-se ainda que o TEM pode subestimar populações de partículas muito pequenas ou altamente agregadas, o que pode comprometer a interpretação direta de sua relação com a atividade catalítica.

Em conjunto, os dados sugerem que tanto a área superficial específica quanto a dopagem com cromo são determinantes para a eficiência da decomposição catalítica do H_2O_2 , como evidenciado pelas taxas de decomposição mais rápidas nas amostras menores e dopadas. Existe uma clara sinergia entre o tamanho, a morfologia e a composição química das nanopartículas de magnetita, que afetam diretamente a sua atividade catalítica, como ilustrado pelas diferentes curvas de decomposição na Fig. 1. de decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) catalisados pelas amostras de magnetita não dopada (MR e ME) e dopadas com cromo (MR1, MR2, ME1, ME2) mostraram variações significativas na atividade catalítica, como ilustrado na Fig. 1.

Figura 1. Decomposição de H_2O_2 ao longo de 5 minutos catalisada por amostras de magnetita dopadas e não dopadas com cromo (síntese Rápida)



e ME (síntese Envelhecida).

Conclusões

Os ensaios catalíticos para a decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) indicaram um perfil cinético compatível com reações de ordem zero, conforme evidenciado pela linearidade na decomposição ao longo do tempo. As amostras dopadas com cromo (MR1, MR2, ME1, ME2) apresentaram desempenho catalítico superior em comparação às não dopadas (MR e ME), sendo que as amostras da série MR (síntese rápida) demonstraram maior eficiência geral, atribuída à menor dimensão de partícula e, consequentemente, à maior área superficial específica.

A presença de cromo intensificou a atividade catalítica, indicando que a dopagem atua de maneira sinérgica com a morfologia das partículas, otimizando a decomposição do H_2O_2 e aumentando a taxa de geração de oxigênio molecular (O_2). Esses achados são coerentes com a literatura, que destaca a influência da dopagem e da mesoporosidade na eficiência de catalisadores baseados em óxidos de ferro.

Portanto, os catalisadores baseados em magnetita dopada com cromo, especialmente os obtidos pela rota rápida (MR1 e MR2), mostraram-se promissores para aplicações em processos de oxidação avançada, com potencial para uso em tecnologias sustentáveis voltadas à remediação ambiental.

Agradecimentos

Às agências de fomento Capes, Fapemig, CNPq e à UFOP

Referências

- Andrade, A.L.; Fabris, J.D.; Pereira, M.C.; Domingues, R.Z.; Ardisson, J.D. "Preparation of composite with silica-coated nanoparticles of iron oxide spinels for applications based on magnetically induced hyperthermia". *Hyperfine Interact.* **2013**, 218, 71-82.