

**UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI**

**Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis**

**Edilaisa Januário de Melo**

**HEMATITAS NANOPARTICULADAS COMO FOTOCATALISADORES  
POTENCIAIS PARA DEGRADAÇÃO QUÍMICA DE CONTAMINANTES  
ORGÂNICOS EM MEIO AQUOSO E A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR  
FRAGMENTAÇÃO MOLECULAR DA ÁGUA E DA AMÔNIA**

**Diamantina**

**2017**



**Edilaisa Januário de Melo**

**SEMICONDUCTORES BASEADOS EM HEMATITAS NANOPARTICULADAS  
COM AÇÃO FOTOCATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO QUÍMICA DE  
CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM MEIO AQUOSO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis *Stricto Sensu* da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri – UFVJM, como requisito para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. José Domingos Fabris

Co-orientadores: Márcio César Pereira

João Paulo de Mesquita

**Diamantina**

**2017**

Ficha Catalográfica – Serviço de Bibliotecas/UFVJM  
Bibliotecário Anderson César de Oliveira Silva, CRB6 – 2618.

M528h	<p>Melo, Edilaisa Januário de Hematitas nanoparticuladas como fotocatalisadores potenciais para degradação química de contaminantes orgânicos em meio aquoso e a produção de hidrogênio por fragmentação molecular da água e da amônia / Edilaisa Januário de Melo. – Diamantina, 2017. 85 p. : il.</p> <p>Orientador: José Domingos Fabris Coorientador: Márcio César Pereira, João Paulo de Mesquita</p> <p>Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis) - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.</p> <p>1. Hidrogênio. 2. Hematita. 3. Fotocatálise. 4. Célula fotoeletroquímica. I. Título. II. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.</p> <p style="text-align: right;">CDD 660</p>
-------	---

Elaborado com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

EDILAILSA JANUÁRIO DE MELO

**HEMATITAS NANOPARTICULADAS COMO FOTOCATALISADORES  
POTENCIAIS PARA A DEGRADAÇÃO QUÍMICA DE CONTAMINANTES  
ORGÂNICOS EM MEIO AQUOSO E A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR  
FRAGMENTAÇÃO MOLECULAR DA ÁGUA E DA AMÔNIA**

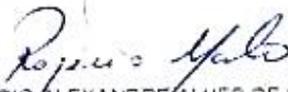
Dissertação apresentada ao  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM BIOCOMBUSTÍVEIS - STRICTO  
SENSU, nível de MESTRADO como  
parte dos requisitos para obtenção do  
título de MAGISTER SCIENTIAE EM  
BIOCOMBUSTÍVEIS

Orientador : Prof. Dr. José Domingos  
Fabris

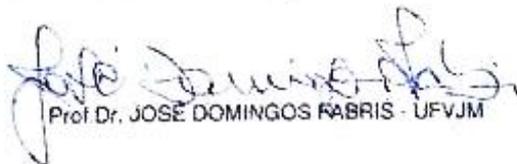
Data da aprovação : 22/02/2017



Prof. Dr. LUIS CARLOS DUARTE CAVALCANTE - UFPI



Prof. Dr. ROGÉRIO ALEXANDRE ALVES DE MELO - UFVJM



Prof. Dr. JOSÉ DOMINGOS FABRIS - UFVJM

DIAMANTINA



*À minha família: esposo, pai, mãe e irmãos, que tanto amo e admiro.*  
**DEDICO**



## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida.

Aos meus queridos, pais, irmãos e esposo, por todo amor, dedicação e compreensão.

Ao meu orientador, Prof. José Domingos Fabris, pela paciência, conhecimentos transmitidos e oportunidades disponibilizadas.

Aos meus co-orientadores, Márcio César Pereira e João Paulo Mesquita, pelo auxílio na realização das pesquisas laboratoriais e conhecimentos transmitidos.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Agradeço também a UFVJM e ao Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis por terem fornecido apoio estrutural e pedagógico.

Agradeço as minhas companheiras de pesquisas Sandra Matias, Cláudia, Alice e Bárbara pelas ajudas em diversos momentos.

Um agradecimento especial ao Abraão, técnico do Lipemvale, que sempre foi prestativo comigo.

Agradeço aos diversos professores e pesquisadores que auxiliaram nas realizações das diferentes caracterizações dos materiais, como: o pesquisador José Domingos Ardisson (CDTN), o Prof. Luiz Carlos de Oliveira (UFMG), o pesquisador Alexandre Melo (CBPF) e o Prof. Luis Carlos Cavalcante (UFPI).

Muito obrigada!



## RESUMO

O desenvolvimento de novos semicondutores fotocatalisadores, em particular os ativos na produção de hidrogênio por fragmentação molecular da água e da amônia (presente no lixiviado de biodigestores ou de aterros sanitários e em efluentes industriais), tem dominado a ordem prioritária de interesse nas tecnologias avançadas para a geração de energia limpa. Este trabalho teve como objetivo principal avaliar a produção fotocatalisada de hidrogênio gasoso, a partir da fragmentação molecular da água ou da amônia, por uso da hematita pura ou da hematita dopada com os cátions metálicos cobalto, níquel, cobre e zinco como materiais semicondutores. Os materiais preparados por coprecipitação foram caracterizados pelas técnicas de EDX, MEV, DRX, espectroscopia Mössbauer, FTIR, BET e XPS. A taxa da produção de hidrogênio foi avaliada por medidas de densidade da corrente gerada pelo  $H_{2(g)}$  evoluído da fragmentação molecular da água ou da amônia, em célula fotoeletroquímica (PEC). Foram também realizados testes fotocatalíticos, sob luz visível, com as hematitas, pura e com dopantes, como fotocatalisadores para degradação do corante índigo de carmim, utilizado como molécula modelo, simulando a decomposição de substrato orgânico poluente em água presente em efluentes industriais. Os resultados dos testes de degradação do corante mostraram que as hematitas dopadas com cobre e zinco tiveram relativamente alta atividade na degradação do corante; os melhores resultados foram obtidos com a hematita com zinco. Na evolução do hidrogênio da fotocatalise da água, a dopagem com cátions metálicos não alterou significativamente a atividade fotoeletroquímica da hematita. Ainda assim, a amostra de hematita dopada com níquel foi a que apresentou um discreto aumento da densidade de corrente, maior proporção de hidrogênio gasoso produzido, sob radiação com comprimento de onda maior do que 450 nm. A densidade de corrente gerada da degradação da amônia foi maior, se comparada à fragmentação da água. No entanto, a dopagem também não alterou de forma significativa a atividade PEC dos materiais. Das amostras de hematitas dopadas, a com cobre foi a que apresentou os melhores resultados fotoeletroquímicos, ainda que abaixo da eficiência fotoeletroquímica da hematita pura.

Palavras-chave: Hidrogênio, Hematita, Fotocatálise, Célula fotoeletroquímica.



## ABSTRACT

Technological developments of semiconductors to be used as photocatalysts for hydrogen production and for the degradation of organic pollutants in water in different circumstances, such as ammonia sluggishness from biodigesters and organic residues from industrial effluents, are strongly challenging the interest of the scientific community. The main objective of this work was to evaluate the molecular hydrogen production from the molecular fragmentation of water and ammonia using pure hematite and cobalt, nickel copper and zinc dopant prepared as co-precipitators as semiconductor materials. The materials prepared were characterized by EDX, MEV, XRD, Mössbauer, FTIR, BET and XPS spectroscopy. The evaluation of the hydrogen production was carried out through measurements of current densities generated by the decomposition of water and ammonia in a photoelectrochemical cell (PEC). Photocatalytic tests were also carried out under visible light using pure hematite and with dopants as photocatalysts for the degradation of carmine indigo dye used as a model molecule. The results of the dye degradation tests showed that copper and zinc doped hematite increased dye degradation, and the best results were obtained for zinc hematite. In the evolution of hydrogen from water, the doping with metallic cations did not significantly alter photoelectrochemical activity of hematite, the hematite with nickel was the sample that presented a small increase in current density when in the presence of light. The current density generated by the ammonia degradation and consequent hydrogen production was higher when compared to water, however, doping also did not significantly alter the PEC activity of the materials, comparing the materials, the hematite with copper was the sample that presented the best results.

**Key-words:** Hydrogen, Hematite, Photocatalysis, Photoelectrochemical cell.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema simplificado de um material semiconductor. ....	30
Figura 2 – Célula fotoeletroquímica convencional.....	31
Figura 3 – Representação da estrutura da hematita .....	32
Figura 4 – Hematita em pó sintetizada em laboratório.....	33
Figura 5 – Esquema da metodologia utilizada nos testes fotocatalíticos.....	40
Figura 6 – Esquema didático da célula eletroquímica utilizada. ....	42
Figura 7 – Amostras preparadas pelo método de coprecipitação. (1) hematita pura, (2) hematita com cobalto, (3) hematita com níquel, (4) hematita com cobre, (5) hematita com zinco. ....	43
Figura 8 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras de hematita pura (Hm) e das hematitas dopadas com colbalto, níquel, cobre e zinco (Hm-Co, Hm-Ni, Hm-Cu e Hm-Zn, respectivamente) e os espectros EDS correspondentes dos locais selecionados. ....	45
Figura 9 – Espectros de infravermelhos das amostras.....	46
Figura 10 – Difratomogramas de raios X para as amostras sintetizadas. ....	47
Figura 11 – Ampliação da escala $2\theta$ entre $20^\circ$ e $30^\circ$ evidenciando o descolamento do pico de reflexão (012). ....	48
Figura 12 - Relação entre os volumes das células unitárias para os materiais com dopantes e o $x$ na fórmula química. Raio iônico para $Fe^{3+}$ , $r = 65$ pm (valores de raios iônicos para configuração alto spin, em simetria de coordenação octaédrica, de acordo com Kaye e Laby (1973)).....	51
Figura 13 - Espectros do $^{57}Fe$ Mössbauer registrados a 298 K e 80 K.....	52
Figura 14 - (a) Espectros UV-vis das amostras (b) Gráfico de (absorvância x energia) <sup>2</sup> obtidos dos espectros UV-Vis (c) Gráfico de (absorvância x energia) <sup>2</sup> obtidos dos espectros UV-Vis. ...	56
Figura 15 - Isotermas de adsorção-dessorção de $N_2$ para hematitas, pura e com dopantes,, inserções: distribuição do tamanho de poros.....	58
Figura 16 - Espectros de XPS do $Fe2p$ para hematitas, pura e com dopantes,, .....	60
Figura 17 - Espectros de XPS do $O1s$ para hematitas, pura e com dopantes,.....	61

Figura 18 - Deconvolução do Fe2P para quantificação das regiões do espectro. ....	62
Figura 19 - Deconvolução do O1s para quantificação das regiões do espectro. ....	63
Figura 20 - Espectros Uv-vis do corante indigo carmim durante fotocátalise. ....	64
Figura 21 - Comparação das atividades fotocatalíticas dos materiais preparados. ....	65
Figura 22 - Curvas das densidades de correntes geradas na presença e na ausência de luz para as hematitas, pura e com dopantes, para oxidação da água. ....	67
Figura 23 - Curvas das densidades de correntes geradas na presença e na ausência de luz para as hematitas, pura e com dopantes, para oxidação da água. ....	68
Figura 24 - Comparação das curvas das densidades de correntes geradas na presença e na ausência de luz para as hematitas, pura e com dopantes, para oxidação da água e da amônia. ....	70

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química determinada por fluorescência de raios X para as hematitas puras e dopadas com cátions metálicos.....	44
Tabela 2 – Tamanho médio das partículas calculado utilizando a Equação de Scherrer. ....	49
Tabela 3 – Volumes das células unitários obtidos após refinamento dos dados dos difratogramas das amostras sintetizadas.....	50
Tabela 4 - Parâmetros hiperfinos do ajuste numérico dos espectros Mössbauer do $^{57}\text{Fe}$ obtidos a 298 K.....	53
Tabela 5 - Parâmetros hiperfinos do ajuste numérico dos espectros Mössbauer do $^{57}\text{Fe}$ obtidos a 80 K.....	54
Tabela 6 - Estimativas das energias de <i>band gap</i> (direto) dos materiais sintetizados.....	57
Tabela 7 - Área superficial e range dos raios dos poros dos materiais preparados. ....	57



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

$\lambda$	Comprimento de onda
BC	Banda de condução
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Método Barret- Joyner- Halenda
BV	Banda de valência
DRX	Difração de raios X
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy.</i>
E <sub>g</sub>	Energia de gap
FCEVs	<i>Fuel Cell Electric Vehicles</i>
H	Constante de Planck
h <sup>+</sup>	Lacuna ou vacância ou buraco
Hm	Hematita
J	Densidade de corrente
LED	<i>Light Emitting Diode</i>
Mh	Maghemita
PEC	Célula fotoeletroquímica
POAs	Processos oxidativos avançados
RHE	<i>Reference Hydrogen Electrode</i>
UV	Ultravioleta
V	Potencial
$\nu$	Frequência da radiação



## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	23
2. OBJETIVOS.....	27
2.1 Objetivo geral.....	27
2.2 Objetivos específicos.....	27
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	29
3.1 Processos oxidativos avançados: fotocatalise heterogênea .....	29
3.2 Hematita .....	32
3.2.1 Métodos de preparação.....	33
3.2.2 Utilização da hematita na fotocatalise .....	34
4. METODOLOGIA .....	37
4.1 Síntese dos materiais .....	37
4.1.1 Síntese da hematita pura.....	37
4.1.2 Síntese da hematita com cátions dopantes.....	37
4.2 Caracterizações dos materiais.....	37
4.2.1 Análises químicas.....	37
4.2.2 Espectroscopia no infravermelho .....	38
4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura .....	38
4.2.4 Difratomia de raios X.....	38
4.2.5 Espectroscopia Mössbauer .....	38
4.2.6 BET (Brunauer-Emmett-Teller) .....	39
4.2.7 Reflectância difusa no UV-visível.....	39
4.2.8 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X .....	39

4.3 Testes fotocatalíticos para degradação do corante e para produção de hidrogênio.....	39
4.3.1 Degradação do corante índigo carmim .....	39
4.3.2 Evolução de hidrogênio .....	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	43
5.1 Caracterização dos fotocatalisadores .....	43
5.1.1 Análise Química.....	43
5.1.2 Caracterização morfológica .....	44
5.1.3 Espectroscopia no infravermelho.....	46
5.1.4 Difração de raios X (DRX) .....	47
5.1.4 Espectroscopia Mössbauer .....	52
5.1.5 Espectroscopia de reflectância difusa no UV-vis (DRS) .....	55
5.1.6 BET .....	57
5.2 Testes fotocatalíticos de degradação do corante e produção de hidrogênio.....	64
5.2.1 Degradação do corante índigo de carmim.....	64
5.2.2 Evolução de hidrogênio .....	66
6. CONCLUSÕES .....	71
7. REFERÊNCIAS.....	73
APÊNDICE A: DADOS DO REFINAMENTO UTILIZANDO O PROGRAMA FULLPROF 2014™ .....	81
APÊNDICE B: ESPECTROS DE XPS TIPO <i>SURVEY</i> DAS AMOSTRAS PREPARADAS .....	85

## 1. INTRODUÇÃO

O crescente aumento da demanda por energia, a necessidade de redução das emissões e a substituição dos combustíveis não-renováveis têm direcionado esforços à pesquisa e ao desenvolvimento de tecnologias de geração de energia a partir de novas fontes alternativas (ESPINDOLA, 2010). A produção de hidrogênio a partir de diferentes processos é uma possibilidade que vem ganhando destaque.

O hidrogênio combustível apresenta vantagens comparativas, em relação a outros combustíveis, como elevada energia específica e ausência de emissão de gases do efeito estufa: o produto químico da combustão é a água (CHINTALA; SUBRAMANIA, 2017). O hidrogênio gasoso pode ser industrialmente gerado por diferentes processos, como por reforma a vapor de subprodutos do refino de petróleo, um processo não sustentável, devido ao elevado consumo de energia e à produção de poluentes (NIKOLAIDIS; POULIHKAS, 2017). Para uma produção mais econômica e ambientalmente correta, novas rotas devem ser encontradas e tecnologicamente desenvolvidas.

O hidrogênio, no futuro, poderá proporcionar um sistema energético altamente descarbonizado e pode ser um combustível alternativo economicamente viável para os setores de transportes de pessoas ou de cargas, de geração de eletricidade e geração de calor. Os carros denominados FCEVs (*Fuel Cell Electric Vehicles*) dispõem de células de hidrogênio, que geram eletricidade para o motor e vapor de água. Esses veículos possibilitam a redução das emissões de CO<sub>2</sub> no setor de transportes, uma maior segurança energética e redução da poluição atmosférica local, além de um maior desempenho em termos de tempo de reabastecimento e autonomia, se comparados aos veículos elétricos (WEEDA; BALL, 2015).

A busca por rotas mais limpas e renováveis de produção de hidrogênio envolve processos de gaseificação de biomassa, reforma a vapor de álcoois, rotas biológicas e fotocatalise (RAMAGE, 2004; CLARK III; RIFKIN, 2006).

Na gaseificação de biomassas, os substratos sólidos ou líquidos são transformados através de um processo termoquímico em uma mistura de gases, principalmente hidrogênio e monóxido de carbono, que formam o gás de síntese, mas também metano e dióxido de carbono. Outros produtos indesejáveis podem ser formados, como H<sub>2</sub>S, HCl, metais alcalinos e amônia, que devem ser removidos, para uma maior eficiência do processo de gaseificação (PALLOZZI et al., 2016).

Os aterros sanitários têm utilizado biorreatores no processamento do lixo orgânico urbano. A biodigestão reduz o tempo de degradação dos resíduos orgânicos, proporciona uma maior eficiência da produção e recuperação do biogás e de líquidos lixiviados (chorume) (LUBBERDING *et al.*, 2012). Os lixiviados têm significativa concentração de amônia, material orgânico e sais, mantendo ainda certa capacidade poluidora nos efluentes líquidos dos aterros (DI LACONI, *et al.*, 2011).

Além de presente como subproduto do processo de gaseificação de biomassa e em lixiviados dos aterros sanitários com ou sem sistema de tratamento com biorreator, a amônia (ou amoníaco;  $\text{NH}_3$ ) também ocorre em águas de superfície. Trata-se de um composto que pode originar-se de drenagens de efluentes industriais e de emissões de fontes difusas agrícolas (KANGAS, *et al.*, 1986; WANG, *et al.*, 2014). O amoníaco é um poluente perigoso para o ambiente e de difícil tratamento, sendo necessária sua decomposição para realizar seu descarte ou reciclagem em um material tecnologicamente útil. Uma vez liberado no ambiente, o amoníaco pode ser dissolvido em água da chuva e causar a eutrofização dos corpos d'água, redução da eficiência de desinfecção pelo cloro durante o tratamento de água e toxicidade para a vida aquática. Sendo assim, o desenvolvimento de técnicas para redução dos níveis de amônia em águas residuais é uma questão de importância ambiental (LEE, *et al.*, 2002).

A crescente poluição do ambiente aquático, frequentemente relacionada com as crescentes atividades industriais e agrícolas em escala global, tem direcionado pesquisas científicas e desenvolvimento de tecnologias de remediação de corpos d'água poluídos, que transformem substratos orgânicos em compostos de interesse tecnológico (CAO *et al.*, 2016; WU *et al.* 2015).

O hidrogênio combustível apresenta inúmeras características positivas e a sua produção a partir de subprodutos de transformação industrial, de acúmulos naturais de amônia em geossistemas ou de outros processos (gaseificação de biomassa, lixiviados de biorreatores e aterros sanitários, entre outros), mostra-se bastante interessante tanto do ponto de vista ambiental, como do ponto de vista tecnológico, de uso da fonte de energia.

Em outra vertente tecnológica importante, a fotocatalise heterogênea tem sido utilizada para o desenvolvimento de novas tecnologias para degradação de contaminantes orgânicos e inorgânicos, ocorrentes em ambiente aquático, assim também como para produção de hidrogênio através de processos oxidativos avançados (POAs), por processos fotoeletroquímicos (PEC), principalmente a partir da fragmentação molecular da água

(*water splitting*), por conversão da energia solar em uma forma de energia mais limpa e que pode ser armazenada (LIU *et al.*, 2016). A fragmentação fotoeletroquímica molecular da água requer relativamente poucos recursos: água, luz e um semicondutor. É um processo relativamente simples e de baixo custo (STOLL *et al.*, 2016). A eficiência de semicondutores para a produção fotocatalítica de hidrogênio depende de algumas características importante, como: *band gap* favorável, para captação mais eficiente da luz, alinhamento adequado da banda de energia, para possibilitar a ocorrência das reações de clivagem da água, estabilidade físico-química, condutividade elétrica adequada e boa cinética de superfície (ZHANG *et al.*, 2017).

A hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) é o óxido de ferro mais comum na natureza. É um promissor fotocatalisador para ativação por luz visível e fragmentação oxirredutiva de compostos, como a água ou a amônia, por apresentar energia de banda (*band gap*) adequada, estabilidade química, baixo custo e abundância natural (CAO *et al.*, 2016). No entanto, os resultados de eficiência de produção de hidrogênio com hematita são relativamente baixos quando comparados com os previstos teoricamente. Acredita-se que a banda de condução da hematita seja menor do que o potencial de fragmentação molecular da água, possivelmente devido à elevada taxa de recombinação elétron-lacuna e a baixa taxa de difusão do elétron (NAKAMURA; KAMIYA; HASHIMOTO, 2010). São limitações da hematita que podem ser contornadas por dopagem do óxido com íons metálicos, que permitem a alteração da estrutura de banda da hematita, com o objetivo de aumentar a condutividade elétrica e reduzir a taxa de recombinação (XU *et al.*, 2010; GUO *et al.*, 2015).

O presente trabalho consistiu na síntese, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de semicondutores baseados em óxidos de ferro (hematita) com dopantes estruturais (zinco, cobre, cobalto e níquel) na degradação de compostos orgânicos, utilizando o corante índigo carmim como molécula-modelo e na fragmentação molecular da água e da amônia, por um processo fotoeletroquímico, para produção de hidrogênio.



## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Avaliar a degradação de compostos orgânicos em água e a produção de hidrogênio molecular gasoso por fragmentação molecular da água e da amônia, utilizando nanopartículas de hematitas pura e dopadas com cobalto, níquel, cobre ou zinco preparadas pelo método de coprecipitação.

### **2.2 Objetivos específicos**

Preparar e caracterizar a hematita pura.

Preparar e caracterizar as hematitas com dopantes (Co, Ni, Cu ou Zn).

Avaliar e comparar a atividade fotocatalítica dos materiais preparados na degradação de uma solução do corante índigo carmim, utilizado como molécula-modelo de substrato orgânico em solução aquosa.

Avaliar e comparar a atividade do fotocatalisadores na fragmentação fotoeletroquímica molecular da água e da amônia, para produção de hidrogênio molecular.



### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Processos oxidativos avançados: fotocatalise heterogênea

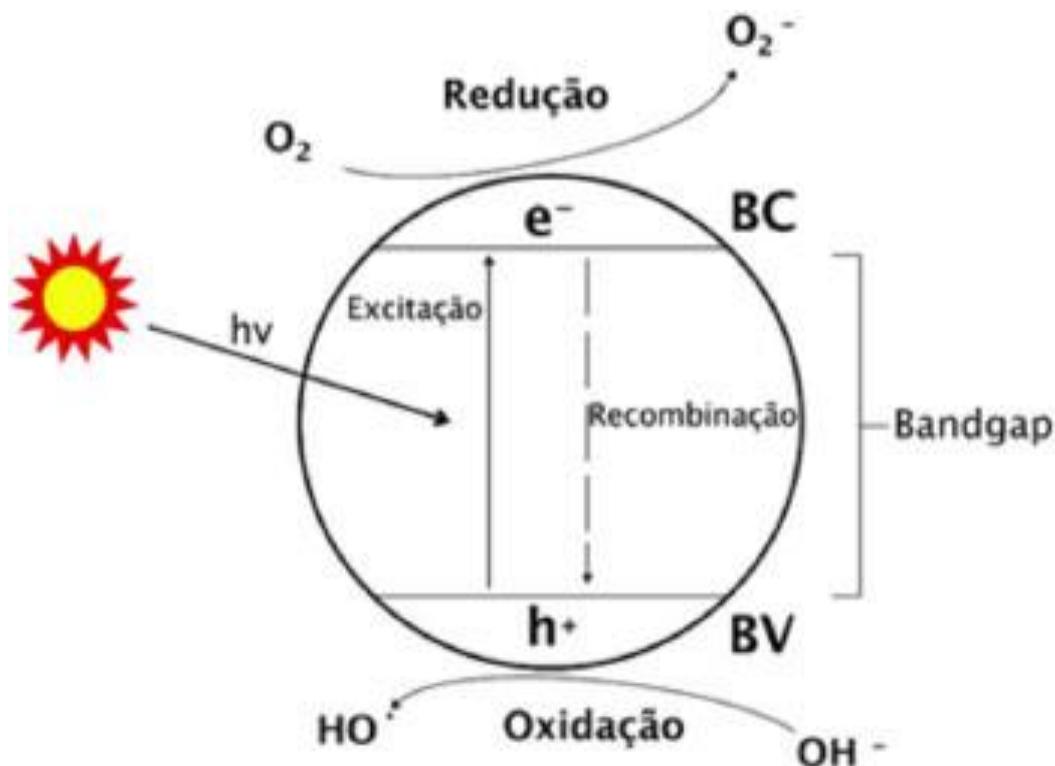
Uma das técnicas mais estudadas nas últimas décadas para degradação de poluentes orgânicos presentes nos corpos d'água são os chamados processos oxidativos avançados, conhecidos pela sigla POA's. Estes processos são caracterizados pela geração de radicais livres (principalmente o radical hidroxil,  $\cdot\text{OH}$ ) que promovem a degradação dos compostos orgânicos, fazendo com que esses processos apresentem elevada eficiência de degradação e mineralização dos contaminantes (YANG *et al.*, 2017; FIORESE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014). A formação dos radicais hidroxil é provida pela ação conjunta de agentes oxidantes, como o peróxido de hidrogênio, materiais catalisadores (geralmente semicondutores ou íons metálicos) e a radiação UV ou visível (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

A fotocatalise heterogênea é um processo químico avançado. O trabalho pioneiro reportado por Fujishima e Honda em 1972, em certa medida, inaugurou a ideia da aplicabilidade em processos químico-industriais, a partir dos resultados obtidos com uma suspensão de  $\text{TiO}_2$  em uma célula fotoeletroquímica sob radiação ultravioleta, para produção de hidrogênio e oxigênio moleculares gasosos, por fragmentação molecular da água. Desde então, processos correlatos têm sido mais amplamente estudados, para visarem aplicação na área ambiental e para produção de energia, principalmente nas últimas décadas, com o princípio que envolve a ativação de um semicondutor por luz (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Alguns óxidos semicondutores são potenciais fotocatalisadores, em razão das características eletroquímicas, como:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$ . São materiais que podem também ser utilizados na degradação de compostos orgânicos poluentes em água, produzindo novos compostos que representam menor ameaça ambiental (LI, 2013).

Um material semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e de condução (BC); a região entre as duas bandas de energia é denominada *band gap*. A absorção de fótons com energia equivalente à banda de energia (*band gap*) promove um elétron ( $e^-$ ) da banda de valência para a banda de condução, com geração de uma lacuna ( $h^+$ ) na banda de valência (HOFFMANN *et al.*, 1995). A ativação dos semicondutores

por luz solar ou artificial promove os processos fotocatalíticos (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). A Figura 1 mostra um esquema simplificado de um semicondutor.

**Figura 1 – Esquema simplificado de um material semicondutor.**



Fonte: Adaptado de JARDIM e NOGUEIRA (1997)

A eficiência fotocatalítica por catálise heterogênea depende fortemente da escolha do semicondutor, sendo influenciada pela efetividade da separação do par elétron-buraco (taxa de recombinação) e por diversas outras condições reacionais, que exigem um bom conhecimento sobre os mecanismos que explicam as transferências de elétrons na superfície do material (FOX; DULAY, 1995). Para uma boa eficiência fotocatalítica e aproveitamento da energia incidente sobre o semicondutor, o desenvolvimento de novos materiais através da inserção de heteroátomos nos semicondutores é uma boa opção, pois as modificações nos materiais semicondutores poderão promover a adequação da energia de banda e viabilização da absorção, possibilitando a excitação eletrônica por radiação luminosa (PAULINO, 2011).

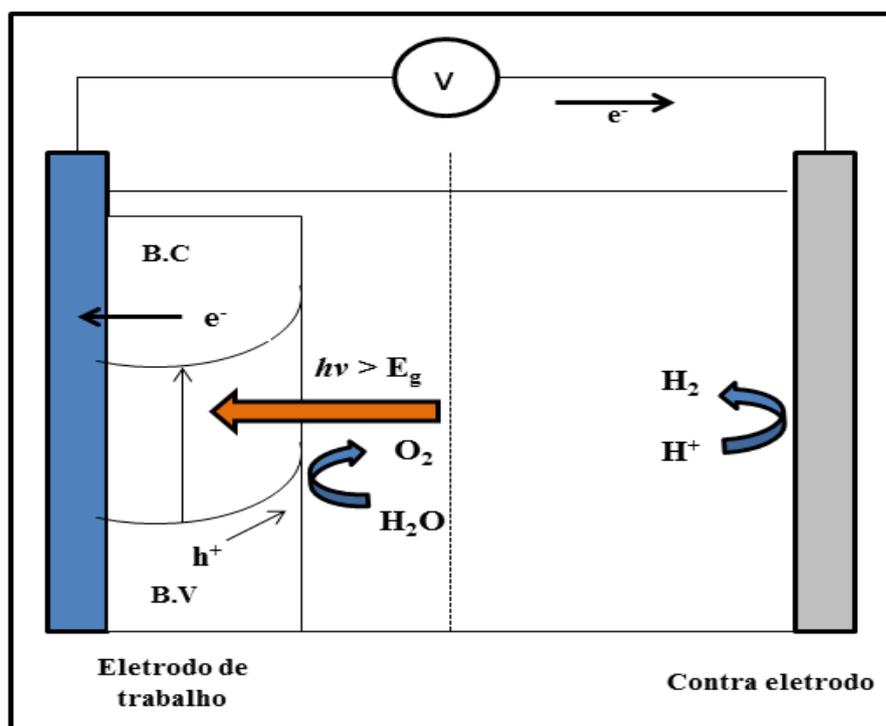
Os novos materiais formados pela junção de dois semicondutores podem permitir melhor aproveitamento quântico da radiação, maior separação de cargas ( $e^-/h^+$ ) e ativação cinética das reações fotoquímicas (KRONAWITTER *et al.*, 2011). São fases do

planejamento a considerar no desenho e na construção de semicondutores para fins fotocatalíticos.

Uma das técnicas mais utilizadas para fragmentação molecular da água e produção de hidrogênio baseia-se precisamente em células fotoeletroquímicas com redução ou virtual eliminação da recombinação do par elétron-lacuna, gerado por fotoexcitação: os dispositivos semicondutores usados para a produção dos elétrons devem promover a fragmentação molecular planejada e a recuperação dos materiais sólidos utilizados, na medida em que os fotocatalisadores são imobilizados durante a produção dos anodos do reator fotoeletroquímico (STOOL *et al.*, 2016).

A Figura 2 mostra a representação de uma célula fotoeletroquímica convencional. O eletrodo de trabalho é o semicondutor (do tipo n) que absorve fótons, gerando pares elétrons-buracos. Os buracos participam da reação de produção de oxigênio (oxidação na interface do semicondutor/eletrólito), enquanto que, os elétrons se deslocam para o cátodo, onde irá ocorrer a redução e a evolução de hidrogênio (RAI *et al.*, 2016).

**Figura 2 – Célula fotoeletroquímica convencional.**

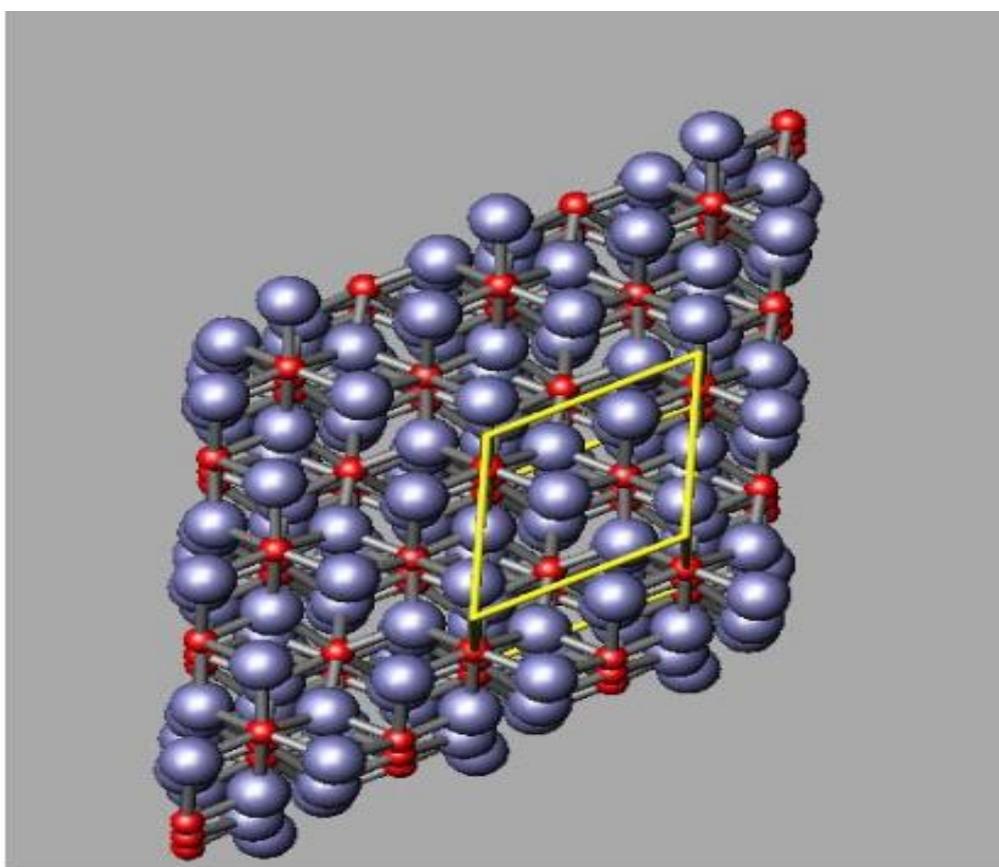


Fonte: Adaptado de RAI *et al.* (2016).

### 3.2 Hematita

A hematita é a forma cristalina termodinamicamente estável dos óxidos de ferro. É uma forma química muito comum de óxido de ferro na natureza. Do ponto de vista cristalino, sua estrutura consiste de lâminas de octaedros compartilhando arestas, com  $\frac{2}{3}$  dos sítios ocupados por  $\text{Fe}^{3+}$  e os demais estão arranjados regularmente, formando anéis hexagonais de octaedros, conforme mostrado na Figura 1 (SILVA, 2013).

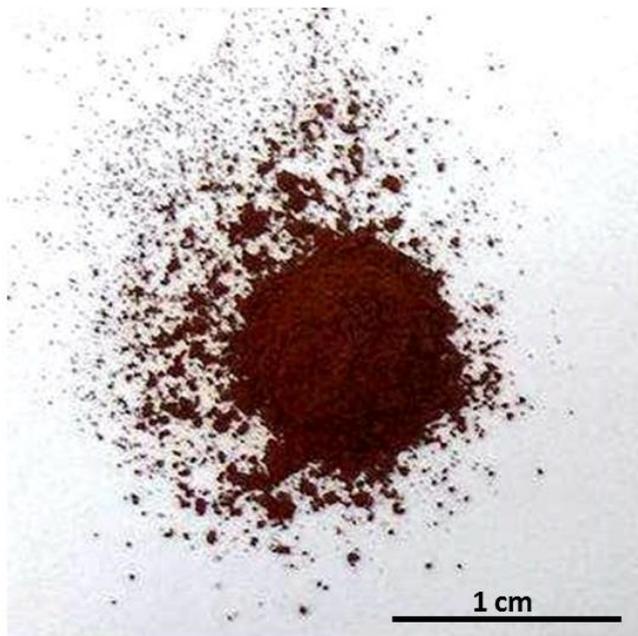
**Figura 3 – Representação da estrutura da hematita**



Fonte: REZENDE, 2012.

O nome hematita é originado do grego (haima = sangue) que está associado à coloração vermelho-sangue do material (Figura 4). De acordo com as condições de preparação, a coloração pode ter algumas alterações (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

**Figura 4 – Hematita em pó sintetizada em laboratório.**



Fonte: O próprio autor

### **3.2.1 Métodos de preparação**

A hematita pode ser obtida em laboratório por diversos processos químicos. Os mais comumente utilizados são por: (i) decomposição térmica de sais de ferro ou oxidróxidos; (ii) hidrólise em soluções ácidas de  $\text{Fe}^{3+}$  ou (iii) transformação da ferrihidrita em suspensão aquosa. A decomposição térmica não é um método tão usual, pois as hematitas assim produzidas apresentam cristais coalescidos, com fases mal definidas. Na natureza, não é esperada a utilização de condições extremas de temperatura para síntese do óxido. Na hidrólise forçada, a hematita é sintetizada a aproximadamente  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sob condições extremamente ácidas. Na síntese a partir de ferrihidritas, o precursor é convertido em hematitas, por cristalização, em temperaturas superiores a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  ou com aditivos para evitar a formação de goethita (SCHWERTMANN; CORNELL, 2000).

A morfologia e a composição dos materiais obtidos são fortemente influenciadas pelo método da síntese. Pequenas alterações nas condições de preparo podem modificar significativamente tanto a forma como a massa do material obtido. As condições de preparo, como concentração dos reagentes, temperatura e pH, devem ser cuidadosamente

controladas para garantir a obtenção do produto esperado (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

### 3.2.2 Utilização da hematita na fotocatalise

A  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  é um óxido com *band gap* de 2,1-2,2 eV, que, se comparada ao dióxido de titânio, principal semiconductor utilizado nos processos fotocatalíticos, com *band gap* estimado entre 3,0 e 3,2 eV, apresenta a vantagem de utilização de luz visível para geração do par elétron-buraco. Com  $\text{TiO}_2$ , o efeito fotocatalítico ocorre sob luz ultravioleta (REZENDE *et al.*, 2012). Além do *band gap* favorável à ação de luz visível, a hematita apresenta baixa toxicidade, elevada abundância natural, baixo custo e estabilidade química, características desejadas a um fotocatalisador (CARMINATI *et al.*, 2016). Apesar das vantagens, a hematita apresenta algumas limitações para uso na fotocatalise, para a produção de hidrogênio, como: baixa condutividade, alta taxa de recombinação, banda de condução incompatível com o potencial de fragmentação da água, baixa cinética para geração de oxigênio e baixa taxa de difusão dos portadores de carga (TAMIRAT *et al.*, 2015; LEE *et al.*, 2013).

Diversas publicações reportam trabalhos sobre a hematita como fotocatalisador. A maioria está direcionada para contornar as limitações e melhorar as propriedades fotocatalíticas da hematita. A incorporação de cátions metálicos ou carbono na estrutura pode originar heterojunções e alterar as características do material, para intensificar a atividade fotocatalítica (SILVA, 2013; PAWAR *et al.*, 2015).

Tsege, *et al.* (2016) avaliaram a atividade da fragmentação molecular da água, para produção de hidrogênio em reatores fotoeletroquímicos com hematitas dopadas com diferentes concentrações de cobre, produzidas a partir do método hidrotermal. Foi observado que a dopagem com 1 mol% de cobre na hematita produziu 4,85 vezes a atividade fotocatalítica da hematita pura. Xu *et al.* (2015) avaliaram o efeito dos cátions Co e Zn, utilizados para modificação do fotoanodo de hematita dopada com titânio no processo PEC para *splitting* da água. Os cátions metálicos foram eletrodepositados pela técnica de eletroforese em camada dupla. O tratamento proporcionou aumento de 36% na densidade de corrente fotogerada, comparativamente à hematita pura. Materiais nanoestruturados de hematita dopadas com diferentes concentrações de níquel também foram preparados por Phuan *et al.* (2016) e testados em processos fotoeletroquímicos de

fragmentação molecular da água. O desempenho dos materiais variou significativamente com as dopagens de níquel usadas. Os mais efetivos chegaram a corresponder ao aumento da atividade fotoeletroquímica dos materiais com concentração molar de níquel de 25% em até sete vezes, se comparados com a da hematita pura.

Do trabalho reportado por Pawan *et al.* (2015), hematitas modificadas com nanopartículas de ouro e nitreto de carbono grafítico foram avaliadas e os resultados mostraram que os materiais ativaram a ação fotoeletroquímica e a fotodegradação do corante rodamina.



## 4. METODOLOGIA

### 4.1 Síntese dos materiais

#### 4.1.1 Síntese da hematita pura

A hematita foi preparada conforme método descrito por Cornell e Schwertmann (2003). Adicionaram-se 30 mL de uma solução de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> e 5 mL de NaHCO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>, ambas a 90 °C, em 50 mL de uma solução de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O (0,28 M) a 90 °C. A solução obtida foi colocada em refluxo durante três dias, sob agitação, na temperatura de 90 °C. Em seguida, o precipitado obtido foi seco em uma estufa a 50 °C durante 24 h; o pó obtido foi armazenado em frasco Eppendorf.

#### 4.1.2 Síntese da hematita com cátions dopantes

O procedimento para preparação da hematita com os dopantes catiônicos foi semelhante ao processo anterior, exceto pela adição da solução de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O (0,28 mol L<sup>-1</sup>) 2% em massa do dopante catiônico (cobalto, níquel, cobre e zinco). Para obtenção da proporção dos dopantes selecionados, foram pesadas as massas correspondentes dos seguintes sais: CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O; Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e CuCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O. As soluções obtidas também foram colocadas em refluxo durante três dias, sob agitação, na temperatura de 90 °C. A solução final foi seca em estufa durante 24 h a 50 °C; o pó obtido foi armazenado em frasco Eppendorf.

### 4.2 Caracterizações dos materiais

#### 4.2.1 Análises químicas

Para análise elementar dos materiais utilizou-se a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS, *energy dispersive spectroscopy*), em equipamento Shimadzu EDX-720, com tubo de ródio e detector de silício-lítio. Os dados foram coletados sem vácuo, com o colimador ajustado em 10 mm.

#### **4.2.2 Espectroscopia no infravermelho**

As amostras foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR; espectrômetro Nicolet 380), para identificação de grupos funcionais característicos da espécie química formada.

#### **4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura**

A morfologia dos materiais foi analisada com um microscópio eletrônico de varredura (Zeiss, modelo Sigma VP), com sistema EDS acoplado. Para a análise, as amostras foram fixadas em fibras de carbono e, posteriormente, cobertas com um filme de ouro.

#### **4.2.4 Difractometria de raios X**

A fase cristalina da hematita foi identificada por difratometria de raios X (DRX), método do pó, utilizando-se um difratômetro RIGAKU, modelo D/Max Ultima Plus, ajustado para uma corrente de 30 mA e tensão de 40 kV, com a radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,541838 \text{ \AA}$ ). A varredura foi feita no intervalo de  $20\text{-}80^\circ$  ( $2\theta$ ), a  $1^\circ$  ( $2\theta$ )  $\text{min}^{-1}$ . Foi realizado o refinamento estrutural Rietveld, usando-se o programa gratuito FULLPROF 2014™, para estimativa dos parâmetros da célula unitária dos materiais preparados.

#### **4.2.5 Espectroscopia Mössbauer**

Os espectros de Mössbauer foram coletados com a amostra a 298 K e 80 K em um espectrômetro convencional de transmissão, de aceleração constante da fonte de  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ , de  $\sim 20 \text{ mCi}$ . Os dados de ressonância nuclear foram armazenados em uma unidade de memória de 512 canais, com velocidades Doppler variando entre aproximadamente  $\pm 11 \text{ mm s}^{-1}$ . Os valores de deslocamentos isoméricos são referenciados em relação a uma folha de  $\alpha\text{Fe}$  à temperatura ambiente. Os dados experimentais foram ajustados por um algoritmo dos mínimos quadrados, com o programa de computador WinNormos for Igor®.

#### **4.2.6 BET (Brunauer-Emmett-Teller)**

A área de superfície específica (SSA) foi estimada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET), com um instrumento Micromeritics ASAP-2000. A distribuição de tamanho de poros foi calculada a partir da isoterma, usando-se o método BJH (Barrett-Joyner e Halenda).

#### **4.2.7 Reflectância difusa no UV-visível**

Os espectros de reflectância difusa UV-vis dos materiais sintetizados foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu UV 3550 com acessório para detecção da reflectância. Utilizou-se pó de BaSO<sub>4</sub> como referência padrão (transmissão a 100%). O método matemático de Tauc-plot foi utilizado para estimar as energias de banda.

#### **4.2.8 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X**

A composição química da superfície dos materiais foi determinada por análise de XPS, utilizando-se um espectrômetro SPECS PHOIBOS 100/150, com um analisador hemisférico operado a uma energia de raios X de 1486,6 eV, da radiação Al(K $\alpha$ ), com uma fonte de raios X monocromática com passo de energia de 0,02 eV. Os espectros de resolução das energias de ligação dos elementos foram analisados com o *software* CASA-XPS®; para a calibração, utilizou-se o pico C1s, em 284,6 eV.

### **4.3 Testes fotocatalíticos para degradação do corante e para produção de hidrogênio**

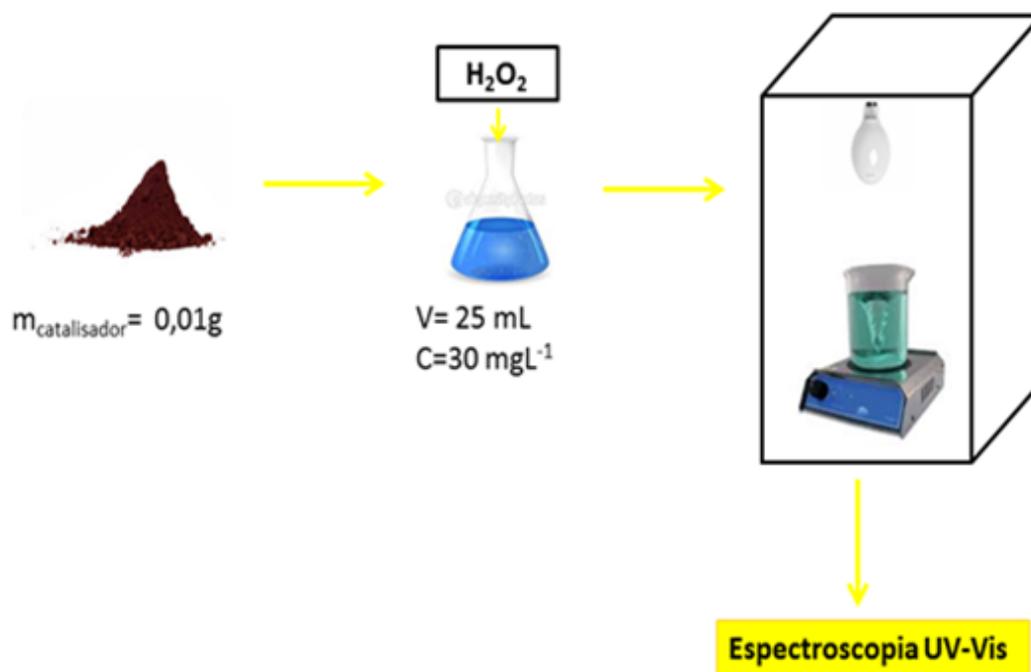
#### **4.3.1 Degradação do corante índigo carmin**

A atividade fotocatalítica dos materiais na degradação do índigo carmin, foi avaliada pela decomposição do corante a 320 K, em foto-reator, em batelada. Utilizou-se 0,01 g do fotocatalisador sólido em suspensão, em 30 mL água contendo o corante índigo carmin na concentração de 25 mg L<sup>-1</sup> e 25  $\mu$ L de peróxido de hidrogênio 35% em massa. A decomposição foi acompanhada por medidas de absorvância, em espectrofotômetro UV-vis Varian modelo Cary 50.

A primeira medida foi realizada com solução do corante índigo de carmim, sem adição do material fotocatalisador; na segunda, o material foi adicionado e a solução foi colocada em suspensão durante 3 min e, em seguida, sob 10 min de agitação, na ausência de luz, para monitoramento da adsorção do corante na superfície do catalisador. Posteriormente, foi adicionado o peróxido de hidrogênio, para promoção da fotocatalise; a cada 10 min, uma alíquota era retirada e a absorvância era medida. O comprimento de onda mais adequado para se monitorar a degradação foi selecionado por varredura de toda a gama espectral. A absorção de luz da solução aquosa do corante índigo carmim foi assim monitorizada por espectrofotometria a 610 nm, durante a reação de fotodegradação. Para os testes fotocatalíticos, utilizou-se uma lâmpada do tipo LED (luz branca), com potência de 12 W e um agitador mecânico sob rotação de 150 rpm.

Um esquema simplificado utilizado para as realizações dos testes fotocatalíticos é representado na Figura 5.

**Figura 5 – Esquema da metodologia utilizada nos testes fotocatalíticos.**



### 4.3.2 Evolução de hidrogênio

#### 4.3.2.1 Preparação dos filmes

Os materiais preparados foram depositados em lâminas de vidro transparente (10 mm x 20 mm x 2 mm;  $16 \Omega \text{ cm}^{-2}$ ) revestido com condutor FTO (*fluorine doped tin oxide*). Antes da deposição, as lâminas de vidro foram limpas em banho ultrassônico com acetona e etanol, durante 15 min, para assegurar-se a limpeza da superfície. Após a limpeza, as lâminas foram secas em mufla a 120 °C, durante 1 h. Em seguida, 4 mg dos catalisadores foram dispersos em 500  $\mu\text{L}$  de isopropanol (reagente ACS,  $\geq 99,5\%$ ) por 1 h, para homogeneização da solução. Posteriormente, 500  $\mu\text{L}$  das soluções preparadas foram gotejadas sobre as lâminas de FTO e secas à temperatura ambiente durante 24 h. Após secagem as placas de vidro/FTO/materiais preparados foram cobertas com uma resina epóxi não condutora para evitar a exposição do substrato condutor ao eletrólito.

#### 4.3.2.2 Medições fotoeletroquímicas

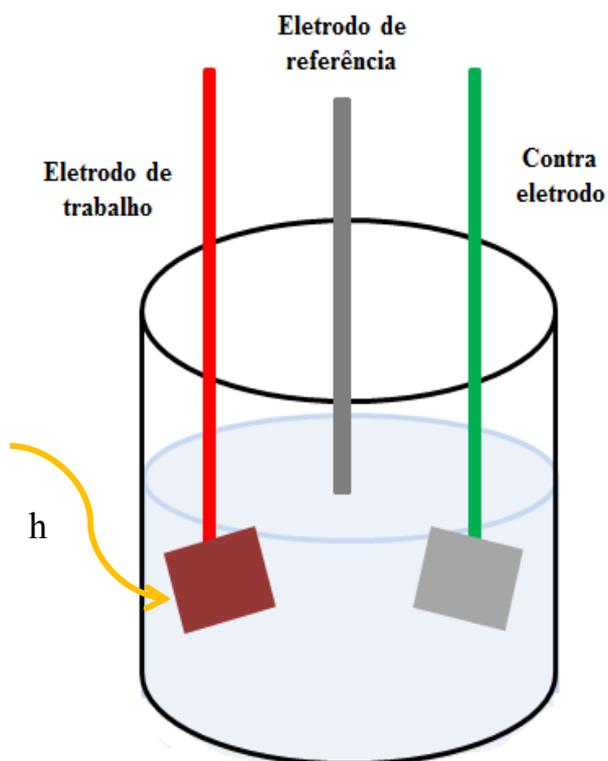
As medições fotoeletroquímicas foram realizadas com um potenciostato (AUTOLAB Potentiostato-Galvanostato PGSTAT 128 N), utilizando-se uma célula padrão de três eletrodos (eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>), fio de platina como contra-eletrodo e eletrodo de trabalho com área de irradiação de 1,1 cm<sup>2</sup> e velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup>). Como eletrólito, utilizou-se uma solução aquosa de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> (pH 14).

Os filmes com os fotocatalisadores assim preparados foram ligados a uma fita de cobre, para se medir a fotoatividade. As curvas de potencial foram medidas na ausência de luz e sob radiação de luz branca emitida por uma lâmpada LED (intensidade de luz de 5 mW cm<sup>-2</sup>;  $\lambda > 450 \text{ nm}$ ). Para se converter o potencial medido contra Ag/ ACS AgCl para RHE, utilizou-se a seguinte equação:  $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0,059\text{pH} + E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}}$ , em que  $E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}} (M_{\text{KCl}} = 3 \text{ mol L}^{-1}) = 0,197$ , a 25 °C.

Para avaliação da produção de hidrogênio a partir da amônia utilizou-se uma proporção de 1:1 de hidróxido de amônio (28% v/v):NaOH (1 mol L<sup>-1</sup>).

A Figura 6 mostra o esquema da célula eletroquímica utilizada nos testes fotoeletroquímicos.

**Figura 6 – Esquema didático da célula eletroquímica utilizada.**

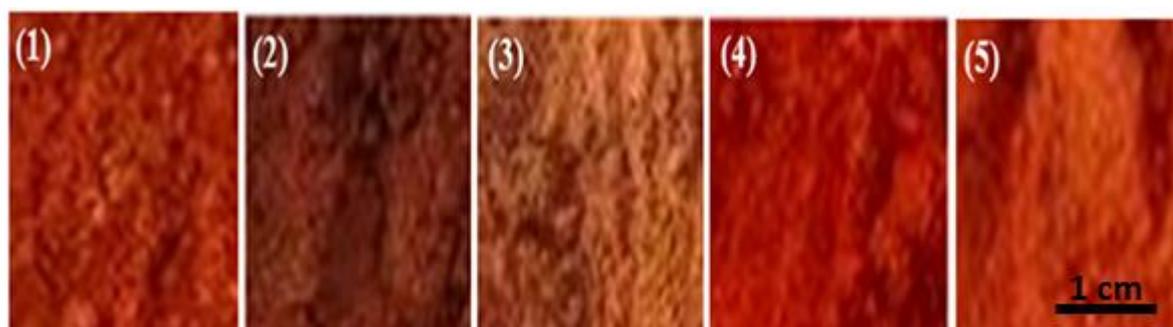


Fonte: O próprio autor.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 7 mostra imagens dos materiais preparados pelo método de coprecipitação. Percebe-se que as colorações das amostras variam de acordo com o dopante utilizado na síntese.

**Figura 7 – Amostras preparadas pelo método de coprecipitação. (1) hematita pura, (2) hematita com cobalto, (3) hematita com níquel, (4) hematita com cobre, (5) hematita com zinco.**



Fonte: O próprio autor.

### 5.1 Caracterização dos fotocatalisadores

#### 5.1.1 Análise Química

Os resultados das composições químicas obtidos das análises de fluorescência de raios X são apresentados na Tabela 1. As colunas mostram os resultados dos elementos das amostras, onde Hm são os resultados para a hematita pura; Hm-Co, para a hematita dopada com cobalto; Hm-Ni, para a hematita dopada com níquel; Hm-Cu, para a hematita dopada com cobre e Hm-Zn, para a hematita dopada com zinco.

**Tabela 1 – Composição química determinada por fluorescência de raios X para as hematitas puras e dopadas com cátions metálicos.**

	Teor do elemento/massa%				
	Hm	Hm-Co	Hm-Ni	Hm-Cu	Hm-Zn
Fe	92,4(2)	92,4(2)	86,9(2)	90,2(2)	93,0(2)
Si	7,6(1)	6,676(1)	10,13(1)	7,4(2)	5,02(1)
Ni			2,97(5)		
Cu				2,40(3)	
Co		0,924(6)			
Zn					1,98(3)

Os números entre parênteses são incertezas sobre o último dígito significativo, conforme fornecido pelo espectrômetro.

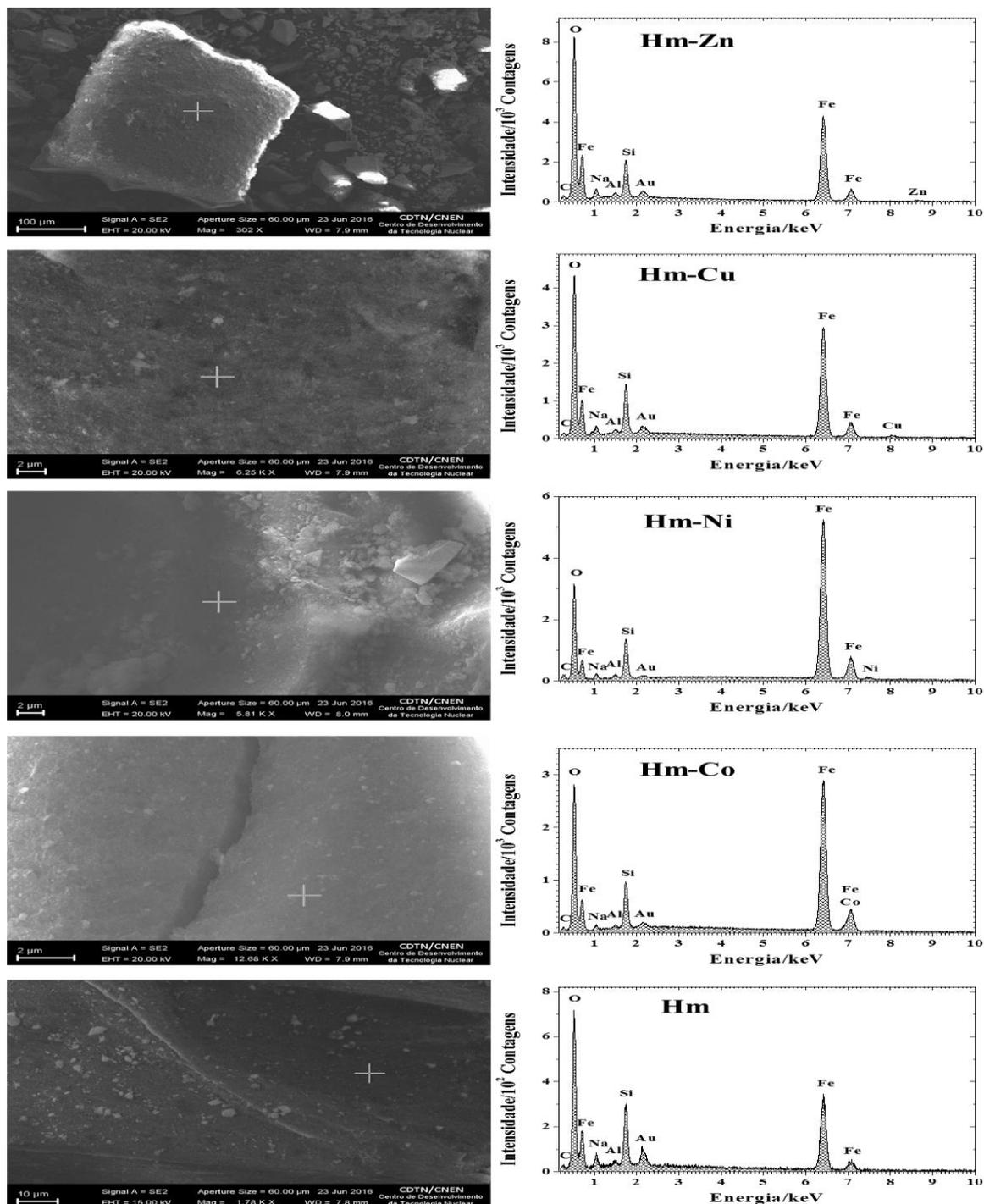
Fonte: O próprio autor.

Os teores encontrados para as amostras Hm-Ni, Hm-Cu e Hm-Zn são compatíveis com os nominais estequiometricamente planejados; os teores dos dopantes foram equivalentes ou superiores aos das dopagens propostas, indicando não ter havido perda significativa de material nas respectivas etapas de preparação. Apenas para a amostra Hm-Co a composição foi menor.

### 5.1.2 Caracterização morfológica

As amostras preparadas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS). Os resultados são apresentados na Figura 8.

Figura 8 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras de hematita pura (Hm) e das hematitas dopadas com colbalto, níquel, cobre e zinco (Hm-Co, Hm-Ni, Hm-Cu e Hm-Zn, respectivamente) e os espectros EDS correspondentes dos locais selecionados.



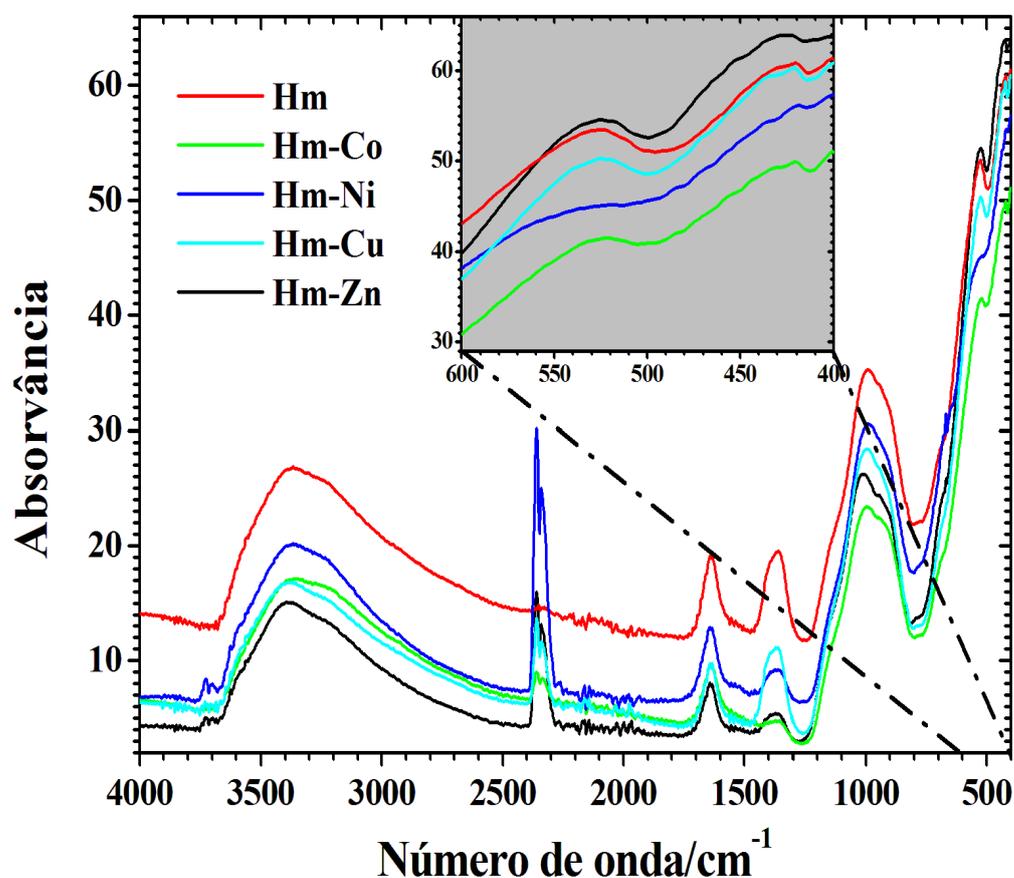
Fonte: O próprio autor.

As morfologias das partículas da hematita pura e das hematitas com dopantes são similares. Os dados de EDS evidenciam a ocorrência dos elementos metálicos dopantes (Figura 8) nos grãos selecionados das amostras. Si e eventualmente Na aparecem nas amostras, em razão, certamente, do ataque químico com NaOH nas suspensões em vidro Pyrex™, durante a síntese química. Contudo, a partir de uma análise química mais alargada, por sondagem da amostra completa com espectroscopia de fluorescência de raios X, o Na é diluído abaixo do limite de detecção analítica e praticamente não aparece, conforme verificado na Tabela 1.

### 5.1.3 Espectroscopia no infravermelho

A Figura 9 mostra os espectros de infravermelho das hematitas pura e com dopantes.

Figura 9 – Espectros de infravermelhos das amostras.



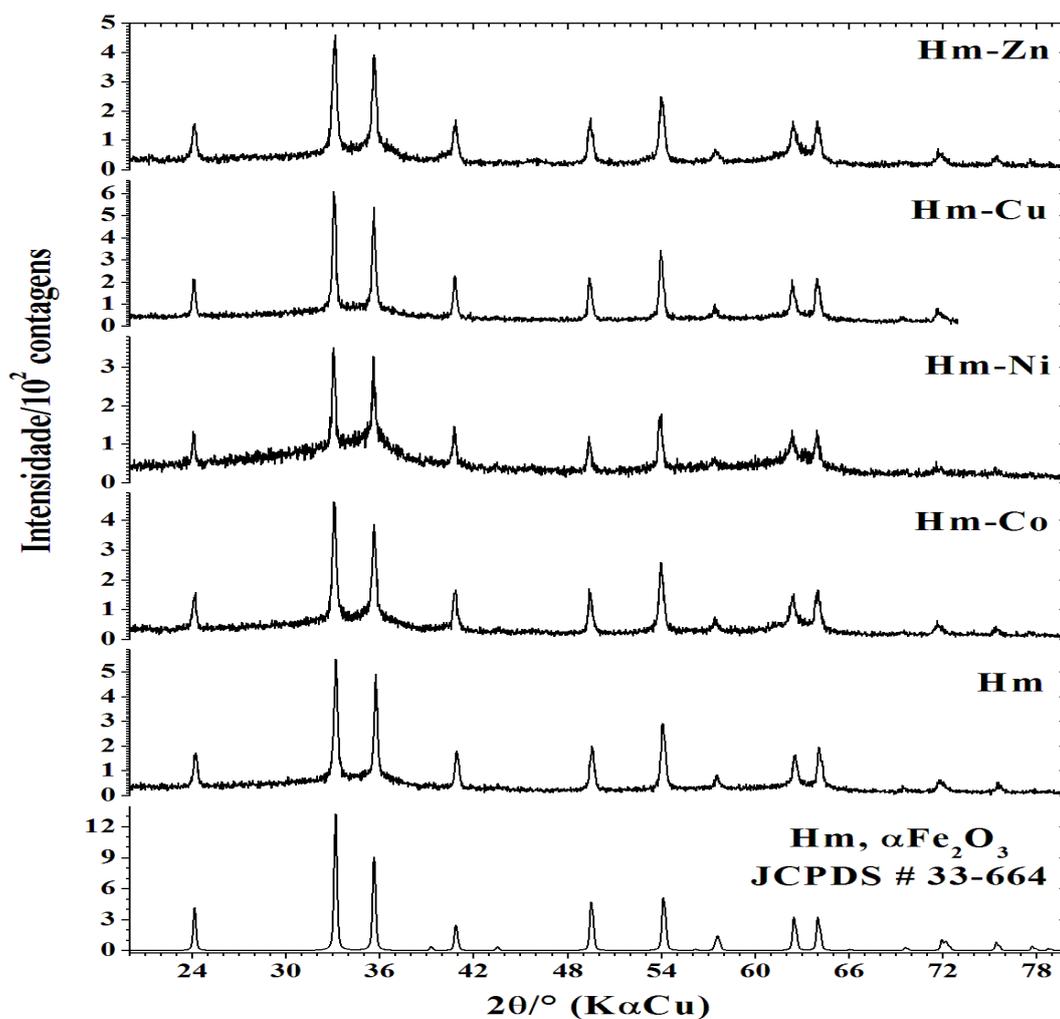
Fonte: O próprio autor.

Pode-se observar, dos espectros mostrados na Figura 9, que as bandas características da hematita ( $424$  e  $\sim 524$   $\text{cm}^{-1}$ ) aparecem tanto nas amostras da hematita pura quanto nas hematitas com os dopantes (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

#### 5.1.4 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas para as amostras preparadas são mostrados na Figura 10. Todos exibem picos de reflexão característicos que confirmam que as amostras estão cristalizadas na estrutura hexagonal trigonal da hematita  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  (JCPDS card # 33-664) sem qualquer outra fase derivada diretamente dos dopantes.

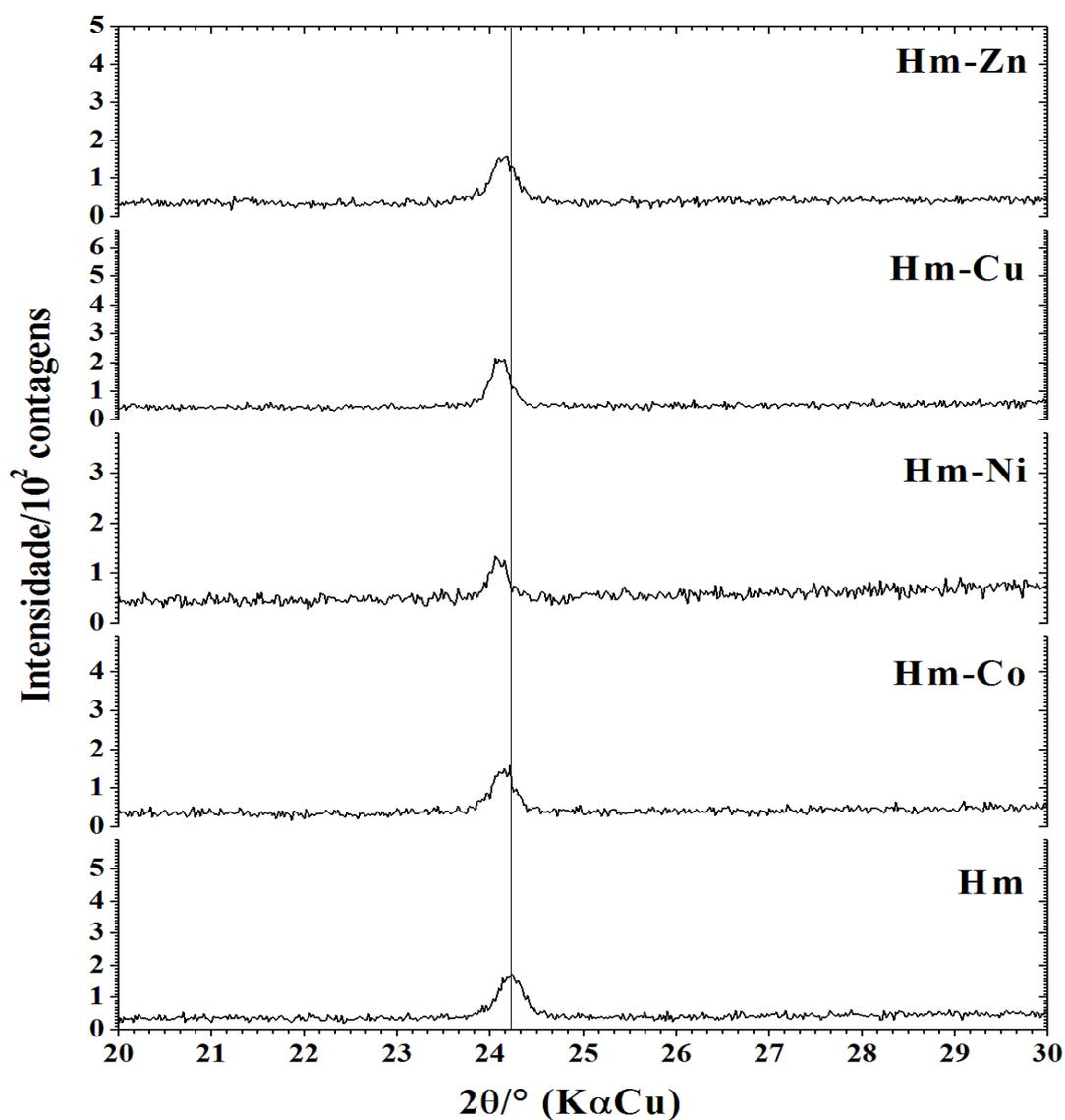
Figura 10 – Difratogramas de raios X para as amostras sintetizadas.



Fonte: O próprio autor.

A Figura 11 mostra a expansão da escala  $2\theta$  entre  $20^\circ$  e  $30^\circ$  para mostrar o deslocamento do pico de reflexão (012) de acordo com a dopagem catiônica proposta. A posição do pico (012) para as amostras com dopantes foi deslocada para esquerda, ou seja, para um ângulo inferior ao da hematita pura. O deslocamento pode ser uma evidência de que os cations foram incorporados em coordenação com o oxigênio, na estrutura cristalográfica da hematita.

**Figura 11 – Ampliação da escala  $2\theta$  entre  $20^\circ$  e  $30^\circ$  evidenciando o deslocamento do pico de reflexão (012).**



Fonte: O próprio autor.

Os tamanhos médios das partículas, para todas as amostras preparadas, foram calculados a partir de dados dos difratogramas utilizando a equação de Scherrer para partículas consideradas esféricas, dada por:

$$T = \frac{0,94\lambda}{B\cos\theta_B} \quad (1)$$

Em que:

T: tamanho médio da partícula ou cristalito.

$\lambda$ : comprimento de onda da radiação eletromagnética.

$\Theta_B$ : ângulo de difração.

B ( $2\theta$ ): largura a meia altura do pico de difração.

A Tabela 2 apresenta os tamanhos médios das partículas estimados conforme a Equação 1.

**Tabela 2 – Tamanho médio das partículas calculado utilizando a Equação de Scherrer.**

Amostra	Tamanho médio das partículas/nm
Hm	25,5
Hm-Co	24,1
Hm-Ni	21,3
Hm-Cu	25,4
Hm-Zn	21,4

Fonte: O próprio autor.

Os materiais com dopantes apresentaram menor tamanho médio de partículas, se comparados com o da hematita pura.

Com o objetivo de buscar evidências para confirmar a ocorrência das dopagens dos cátions metálicos na estrutura cristalina da hematita construiu-se um gráfico do volume da célula unitária versus o índice x na fórmula química  $\alpha\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x^{2+}\text{O}_3$ .

Para o cálculo do volume da célula unitária, as estruturas cristalinas das amostras sintetizadas foram refinadas pelo método Rietveld, com o programa de computador FULLPROF 2014™. Parte dos resultados de saída do programa está no Apêndice A; os volumes das células unitárias são mostrados na Tabela 3.

**Tabela 3 – Volumes das células unitárias obtidos após refinamento de dados dos difratogramas das amostras sintetizadas.**

Amostra	Volume da célula unitária/Å <sup>3</sup>
Hm	303,1
Hm-Co	304,1
Hm-Ni	304,3
Hm-Cu	303,4
Hm-Zn	303,5

Fonte: O próprio autor.

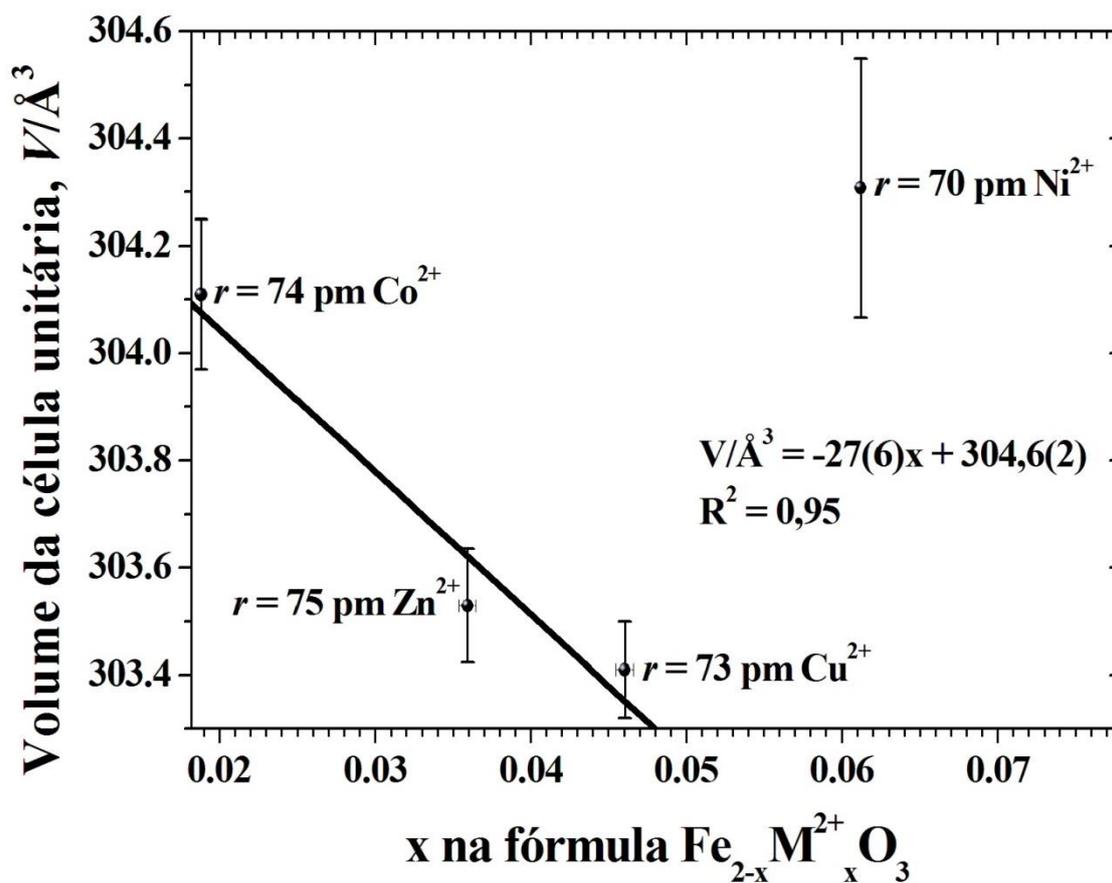
Os volumes das células unitárias aumentaram com a inserção dos cátions metálicos na estrutura da hematita (Tabela 3), em comportamento esperado, devido à diferença entre os raios iônicos dos cátions metálicos e o raio iônico do Fe<sup>3+</sup>.

O aumento do volume das células unitárias está relacionado à substituição catiônica dos íons Fe<sup>3+</sup> pelos dopantes, no poliedro de coordenação. O aumento da célula unitária é consistente com o maior raio iônico dos cátions dopantes. Da literatura científica, para a ocorrência de substituição isomórfica do cátion trivalente na estrutura da hematita, o raio iônico do dopante com até 18% diferente, maior ou menor, em relação ao raio iônico do Fe<sup>3+</sup>, pode ser tolerada; se os estados de oxidação são diferentes, a substituição ocorre em menor proporção e depende principalmente de fatores termodinâmicos (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Para cálculo do x na fórmula química  $\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x^{2+}\text{O}_3$  utilizou-se um aplicativo chamado FORMAL (FORMula ALlocator), cujo algoritmo foi disponibilizado e desenvolvido por Fabris *et al.* (1998).

A Figura 12 mostra a relação entre os volumes das células unitárias obtidos a partir do refinamento dos difratogramas e o  $x$  da fórmula química  $\alpha\text{Fe}_{2-x}^{3+}\text{M}_x^{2+}\text{O}_3$ .

**Figura 12 - Relação entre os volumes das células unitárias para os materiais com dopantes e o  $x$  na fórmula química. Raio iônico para  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $r = 65$  pm (valores de raios iônicos para configuração alto spin, em simetria de coordenação octaédrica, de acordo com Kaye e Laby (1973)).**



A barra vertical representa a incerteza medida pelo desvio padrão da média de três determinações do volume da célula unitária, para cada uma das hematitas, pura ou dopada com  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$ .

Fonte: O próprio autor.

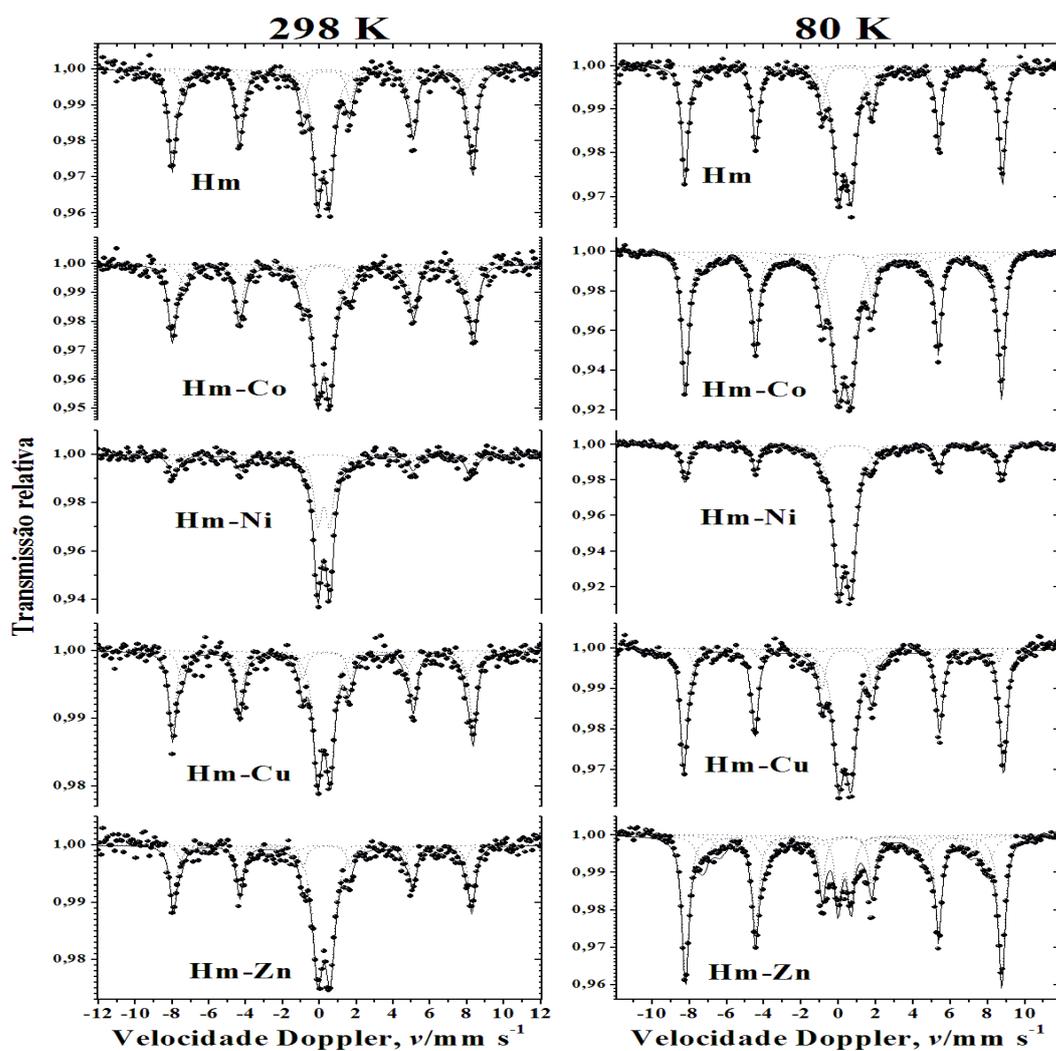
Observa-se uma relação linear entre o volume da célula e o índice  $x$  da fórmula química  $\alpha\text{Fe}_{2-x}^{3+}\text{M}_x^{2+}\text{O}_3$ , para a série de hematitas dopada com os cátions  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , e os raios iônicos correspondentes, como esperado pela regra de Vegard (VEGARD, 1921). O desvio observado para a hematita dopada  $\text{Ni}^{2+}$  pode ser relacionado a imperfeições estruturais, devidas a deformações estruturais e eventual déficit de cátion (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Apesar de a Hm-Ni não obedecer a uma relação

linear entre o parâmetro de rede e a fórmula química, o deslocamento do pico de difração (Figura 11) é ainda evidência de que ocorreu a dopagem estrutural desse íon na estrutura da hematita.

#### 5.1.4 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer ajustados nas temperaturas de 80 K e 298 K são mostrados na Figura 13.

Figura 13 - Espectros  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer registrados a 298 K e 80 K.



Fonte: O próprio autor.

Os parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos dos ajustes numéricos dos espectros registrados nas temperaturas de 298 K e 80 K são mostrados nas Tabelas 4 e 5, respectivamente.

**Tabela 4 - Parâmetros hiperfinos do ajuste numérico dos espectros Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  obtidos a 298 K.**

Amostra	Sítio do Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$2\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	$B_{hf}/\text{T}$	$RA/\%$
Hm	Hm	0,373(5)	-0,21(1)	0,46(2)**	50,64(5)	52(2)
	$\text{Fe}^{3+}$	0,330(1)	0,64(1)	0,56(2)		37(1)
	Mh	0,40(3)	0*	0,46(2)**	47,8(2)	11(1)
Hm-Co	Hm	0,386(7)	-0,20(2)	0,50(4)	50,76(8)	43(4)
	$\text{Fe}^{3+}$	0,337(4)	0,661(8)	0,59(2)		41(1)
	Mh	0,37(5)	-0,0(2)	0,6(4)	47,2(8)	16(6)
Hm-Ni	Hm	0,39(2)	-0,25(2)	0,61(7)	50,0(1)	29,6(3)
	$\text{Fe}^{3+}$	0,336(4)	0,645(5)	0,52(1)		70,4(1)
Hm-Cu	Hm	0,383(7)	-0,19(2)	0,45(3)	50,66(7)	45(4)
	$\text{Fe}^{3+}$	0,343(5)	0,671(9)	0,55(2)		39(1)
	Mh	0,36(3)	0*	0,6(1)	48,0(3)	16(4)
Hm-Zn	Hm	0,376(8)	-0,20(2)	0,44(3)**	50,29(9)	39(3)
	$\text{Fe}^{3+}$	0,345(4)	0,66(1)	0,64(2)		52(1)
	Mh	0,30(3)	0*	0,44(3)**	49,9(3)	9(2)

$\delta$  = deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha\text{Fe}$ ;  $2\varepsilon$  = deslocamento quadrupolar;  $\Delta$  = desdobramento quadrupolar;  $\Gamma$  = largura de linha a meia altura;  $B_{hf}$  = campo magnético hiperfino;  $AR$  = área subspectral relativa.

Os números entre parênteses são incertezas representadas sobre o último algarismo significativo do valor correspondente, estimadas para cada parâmetro, como resultado do ajuste de funções lorentzianas aos dados das linhas de ressonância, por algoritmo não-linear de minimização da soma dos quadrados dos desvios experimentais.

\* parâmetro fixado durante o ajuste não-linear pelo método dos mínimos quadrados.

\*\* parâmetro restringido durante o ajuste não-linear pelo método dos mínimos quadrados.

**Tabela 5 - Parâmetros hiperfinos do ajuste numérico dos espectros Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  obtidos a 80 K.**

Amostra	Sítio do Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$2\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	$B_{hf}/\text{T}$	RA/%
Hm	Hm	0,477(4)	-0,20(1)	0,39(1)**	52,73(3)	55(1)
	Fe <sup>3+</sup>	0,449(5)	0,67(1)	0,59(1)		41(1)
	Mh	0,44(5)	0*	0,39(1)**	48,5(4)	4(1)
Hm-Co	Hm	0,463(1)	-0,192(3)	0,425(5)	52,56(1)	48,8(5)
	Fe <sup>3+</sup>	0,421(3)	0,688(5)	0,725(9)		35,2(2)
	Mh	0,46(2)	0*	1,26(9)	46,4(2)	16(1)
Hm-Ni	Hm	0,477(5)	-0,21(1)	0,43(2)	52,62(5)	28,7(5)
	Fe <sup>3+</sup>	0,439(2)	0,665(4)	0,634(7)		71,3(4)
Hm-Cu	Hm	0,482(3)	-0,185(8)	0,44(1)	53,14(3)	56(2)
	Fe <sup>3+</sup>	0,445(6)	0,662(8)	0,68(2)		40(1)
	Mh	0,50(3)	0*	0,23(9)	51,0(2)	4(1)
Hm-Zn	Hm	0,480(2)	-0,191(4)	0,425(7)	52,56(2)	55,9(9)
	Fe <sup>3+</sup>	0,425(5)	0,67(1)	0,40*		12,5(2)
	Mh	0,44(1)	0*	0,82(5)**	47,3(1)	21(1)
	Mh	0,44(3)	0*	0,82(5)**	41,4(2)	10,6(8)

$\delta$  = deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha\text{Fe}$ ;  $2\varepsilon$  = deslocamento quadrupolar;  $\Delta$  = desdobramento quadrupolar;  $\Gamma$  = largura de linha a meia altura;  $B_{hf}$  = campo magnético hiperfino;  $AR$  = área subspectral relativa.

Os números entre parênteses são incertezas representadas sobre o último algarismo significativo do valor correspondente, estimadas para cada parâmetro, como resultado do ajuste de funções lorentzianas aos dados das linhas de ressonância, por algoritmo não-linear de minimização da soma dos quadrados dos desvios experimentais.

\* parâmetro fixado durante o ajuste não-linear pelo método dos mínimos quadrados.

\*\* parâmetro restringido durante o ajuste não-linear pelo método dos mínimos quadrados.

Os parâmetros espectrais, tanto a 80 K como a 298 K, confirmam que, exceto para a hematita dopada com Ni, os espectros referentes ao  $^{57}\text{Fe}$  são da estrutura hiperfina típica de hematita.

### 5.1.5 Espectroscopia de reflectância difusa no UV-vis (DRS)

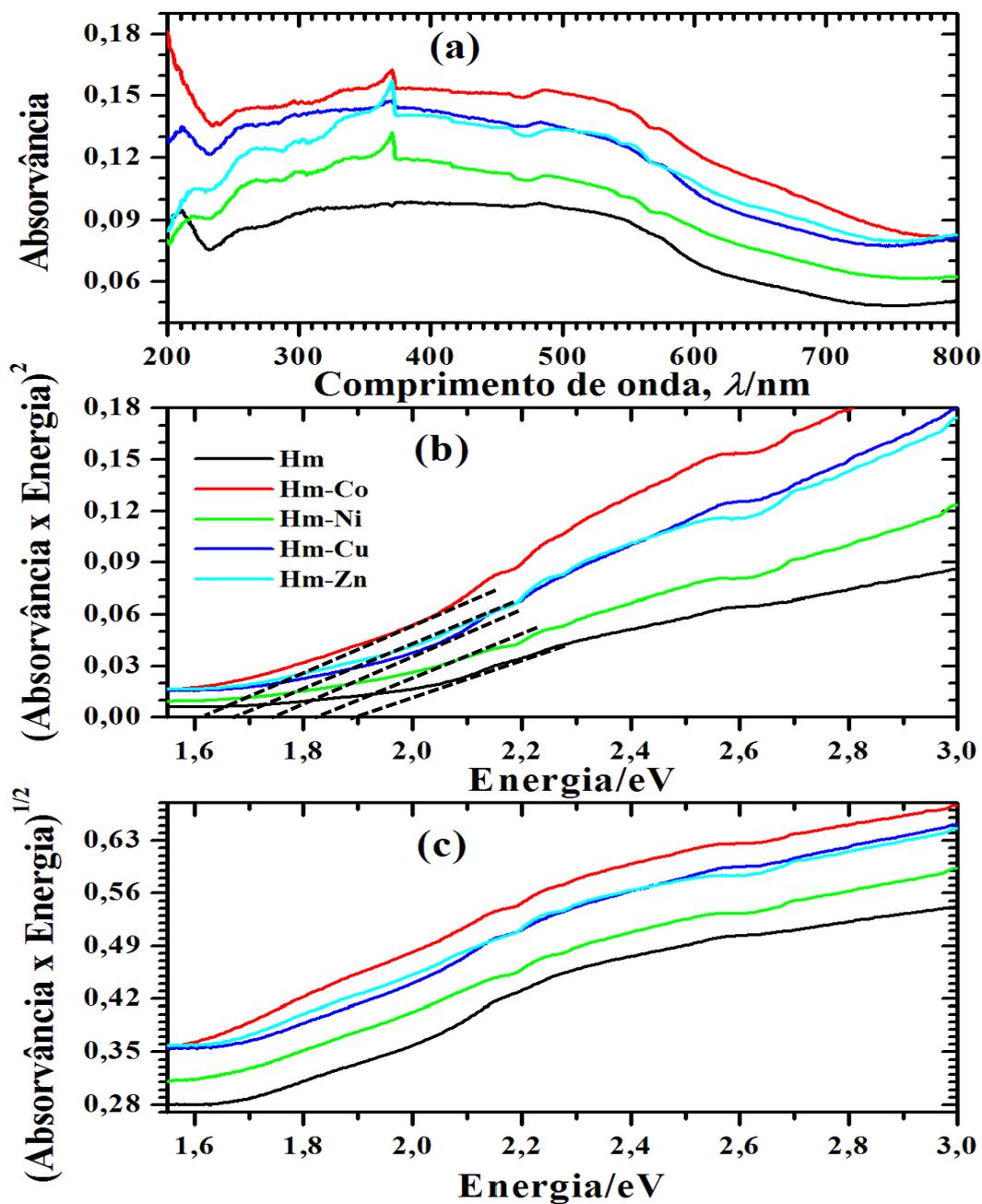
A Figura 14 (a) mostra os espectros de reflectância da hematita. Pode-se observar que esse óxido absorve radiação em uma ampla faixa do espectro visível, sendo essa característica importante para utilização da hematita nos processos fotocatalíticos com luz visível.

As energias de *band gap* óptico das amostras preparadas foram determinadas do gráfico de Tauc Figura 14 (b) obtido a partir dos espectros UV-vis (Figura 14(a)). O gráfico é derivado da relação entre o coeficiente de absorção e a energia do fóton incidente, conforme expresso na Equação 2:

$$(\alpha h\nu)^\gamma = A(h\nu - E_g), \quad (2)$$

Em que  $\alpha$  e  $A$  são o coeficiente de absorção e a constante arbitrária, respectivamente;  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência da luz no vácuo;  $E_g$  é o *band gap* de energia (óptica) das transições permitidas e  $\gamma$  é o coeficiente de potência, que é característico da transição. Neste trabalho, considerou-se a apenas a transição direta ( $\gamma = 2$ ), uma vez que os valores de *band gap* para a transição indireta foram muito baixos ( $<1,6$  eV), conforme verificado na Figura 14(c). Os valores óticos de  $E_g$  para as amostras estão disponibilizados na Tabela 6 e foram estimados das intersecções das abcissas ( $\alpha = 0$ ) da linha tangente ao ponto de inflexão das curvas na plotagem  $(\alpha h\nu)^\gamma$  contra  $h\nu$  (TAUC, 1968 apud BYSTROV, 2016). O valor de *band gap* assim estimado para hematita pura foi de aproximadamente 1,90 eV. O resultado está em concordância com outras estimativas reportadas (PHUAN *et al.*, 2017; PHUAN *et al.*, 2016). Para as hematitas com dopagem estrutural com Co, Ni, Cu ou Zn, verificou-se que os valores de *band gap* eram significativamente mais baixos do que para a hematita pura (Figura 14(b)).

Figura 14 - (a) Espectros UV-vis das amostras (b) Gráfico de  $(\text{absorv\ancia} \times \text{energia})^2$  em função da energia (c) Gráfico de  $(\text{absorv\ancia} \times \text{energia})^{1/2}$  em função da energia.



Fonte: O próprio autor.

**Tabela 6 - Estimativas das energias de *band gap* (direto) dos materiais sintetizados.**

<b>Amostra</b>	<b><i>Band gap</i></b>
Hm	1,90
Hm-Co	1,65
Hm-Ni	1,85
Hm-Cu	1,75
Hm-Zn	1,70

Fonte: O próprio autor.

### 5.1.6 BET

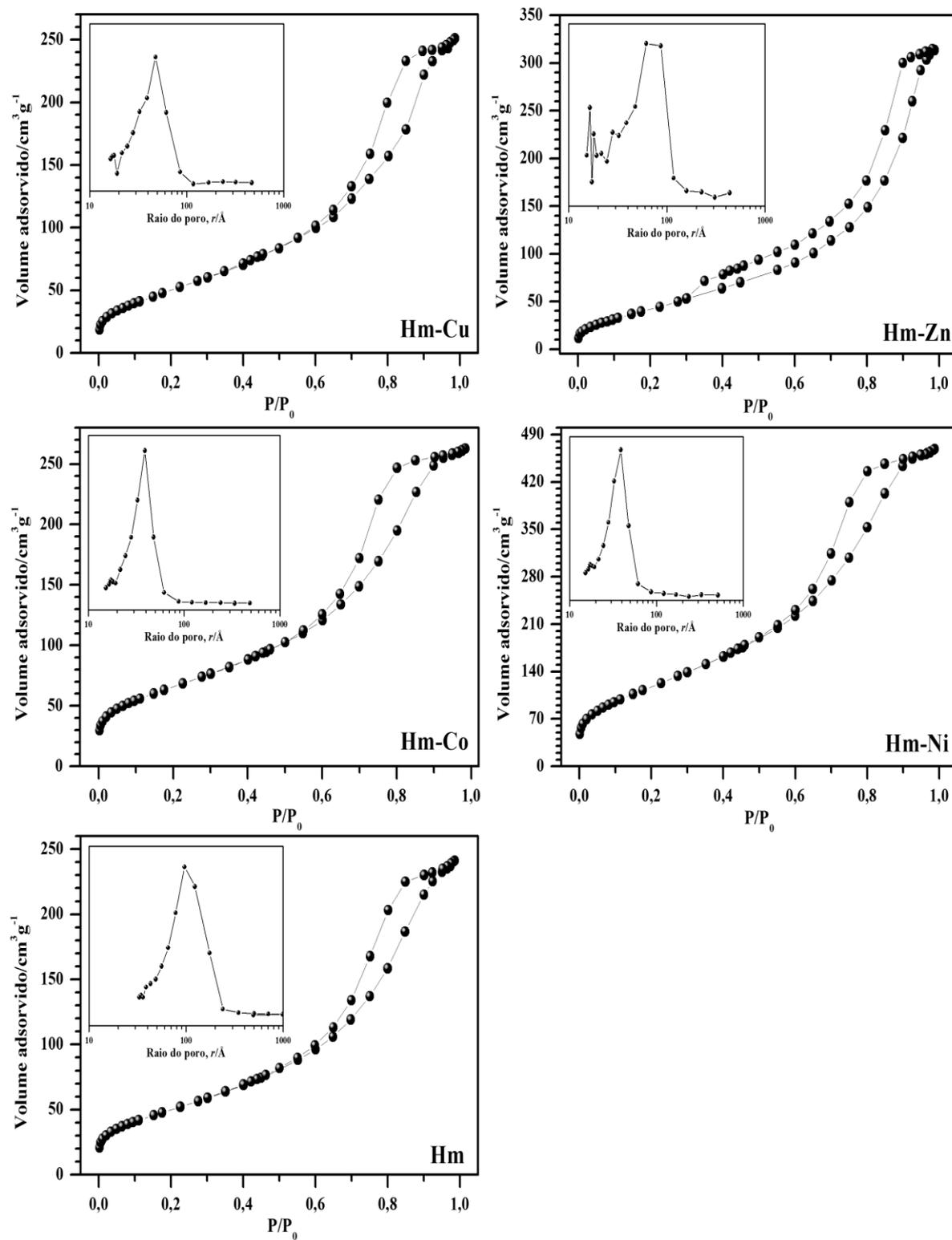
A Figura 15 fornece informações sobre as isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> para as hematitas pura e com dopantes; a Tabela 7 dispõe as informações sobre características texturais (áreas superficiais específicas e o range dos raios dos poros) dos nanomateriais preparados, obtidos através da utilização do método de BET.

**Tabela 7 - Área superficial e range dos raios dos poros dos materiais preparados.**

<b>Amostra</b>	<b>Área superficial / m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup></b>	<b>Intervalo do raio (aproximado) / Å</b>
Hm	180	30-115
Hm-Co	236	15-100
Hm-Ni	426	15-100
Hm-Cu	181	16-105
Hm- Zn	156	15-180

Fonte: O próprio autor.

**Figura 15 - Isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  para as hematitas, pura e com dopantes, inserções: distribuição do tamanho de poros.**



Fonte: O próprio autor.

As áreas superficiais dos materiais sintetizados variam entre aproximadamente 156-236 cm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (Tabela 7), exceto para a hematita dopada com níquel, para a qual a área superficial foi de 426 cm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

As isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> (Figura 15) para todas as amostras são características de isotermas do tipo IV com histerese do tipo H3, típicas de materiais mesoporosos (diâmetro entre 20 e 500 Å), de acordo com a classificação da IUPAC. As distribuições de tamanho de poros (inserções Figura 15) derivadas das isotermas de adsorção-dessorção, não são uniformes. Os raios dos poros variam de 15 a 180 Å. As probabilidades máximas para os raios porosos são centradas em aproximadamente 40 Å para Hm-Cu, 50 Å para Hm-Zn, 25 Å para a Hm-Co, 30 Å para Hm-Ni e 100 Å para Hm.

### 5.1.7 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

As análises de XPS das amostras permitem determinar a composição química e a natureza das ligações envolvidas nas hematitas com dopantes, através da medição das energias de ligação dos diferentes níveis eletrônicos dos fotoelétrons emitidos após bombardeamento por raios X. Os espectros de XPS tipo *survey* de todos os materiais encontram-se no Apêndice B.

Da observação dos espectros de XPS (ver Apêndice) B notou-se que na hematita pura foram detectados os picos dos elementos Fe e O. Nas amostras com dopantes, os picos característicos desses elementos também foram bem evidentes, no entanto, os picos dos metais dopantes foram de baixa intensidade devido, possivelmente, a baixa quantidade dos mesmos utilizada durante as sínteses desses materiais.

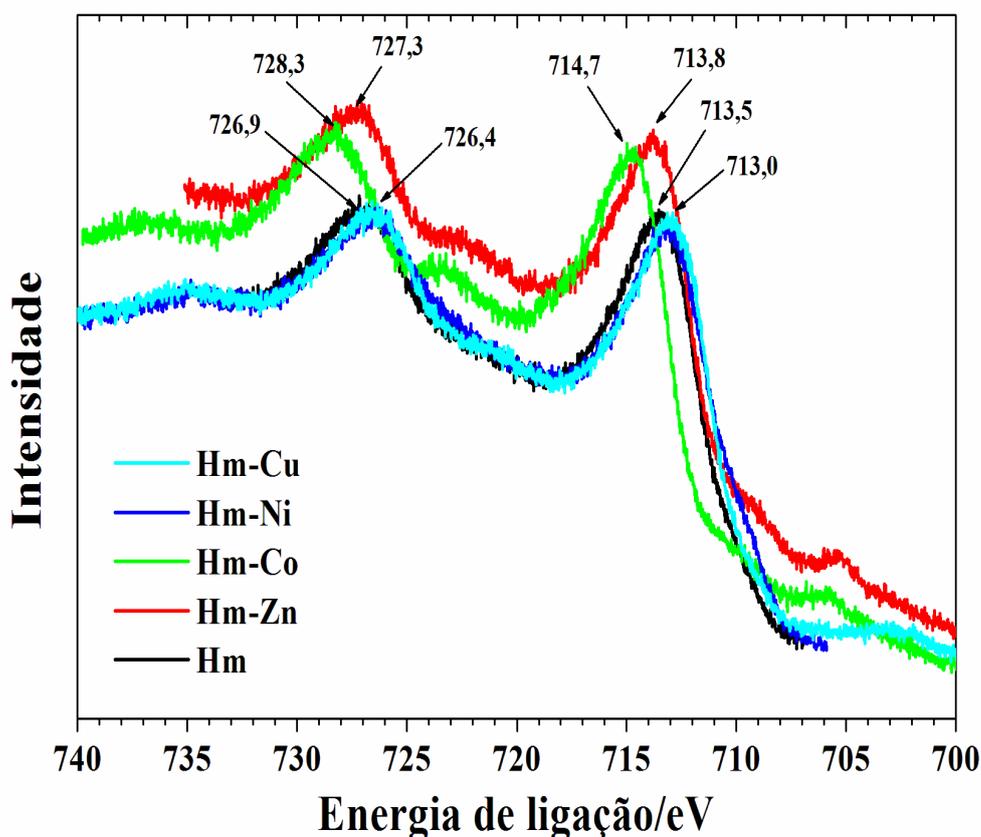
A Figura 16 mostra os espectros de energia de alta resolução para o Fe2p das amostras preparadas em laboratório. A utilização dos espectros de resolução foi feito com o objetivo de permitir a análise da natureza química das possíveis ligações presentes nas amostras.

Os espectros de Fe2p dos materiais mostram dois picos característicos das energias de ligação Fe2p<sup>3/2</sup> e 2p<sup>1/2</sup>. Na amostra de hematita pura esses picos estão em torno de 713,5 eV para Fe 2p<sup>3/2</sup> e 726,9 eV para Fe 2p<sup>1/2</sup>. Estes valores estão bem

próximos de valores tipicamente observados para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (KUMAR, et al., 2011; PHUAN, et al., 2017).

Pode-se verificar (Figura 16) que ocorreram deslocamentos dos picos de energia para menores valores nas hematitas dopadas com níquel e cobre e deslocamento para energias maiores nas dopagens com cobalto e zinco, evidenciando dessa forma mudanças nas ligações químicas das superfícies dos nanomateriais que podem está associadas a dopagem estrutural. Pode-se perceber em todos os espectros que o pico  $\text{Fe } 2p^{3/2}$  é mais estreito e com maior intensidade, tendo uma área maior do que o pico  $\text{Fe } 2p^{1/2}$ . Isto é devido ao fato de que  $2p^{3/2}$  têm quatro estados enquanto que o  $2p^{1/2}$  possuiu apenas dois estados.

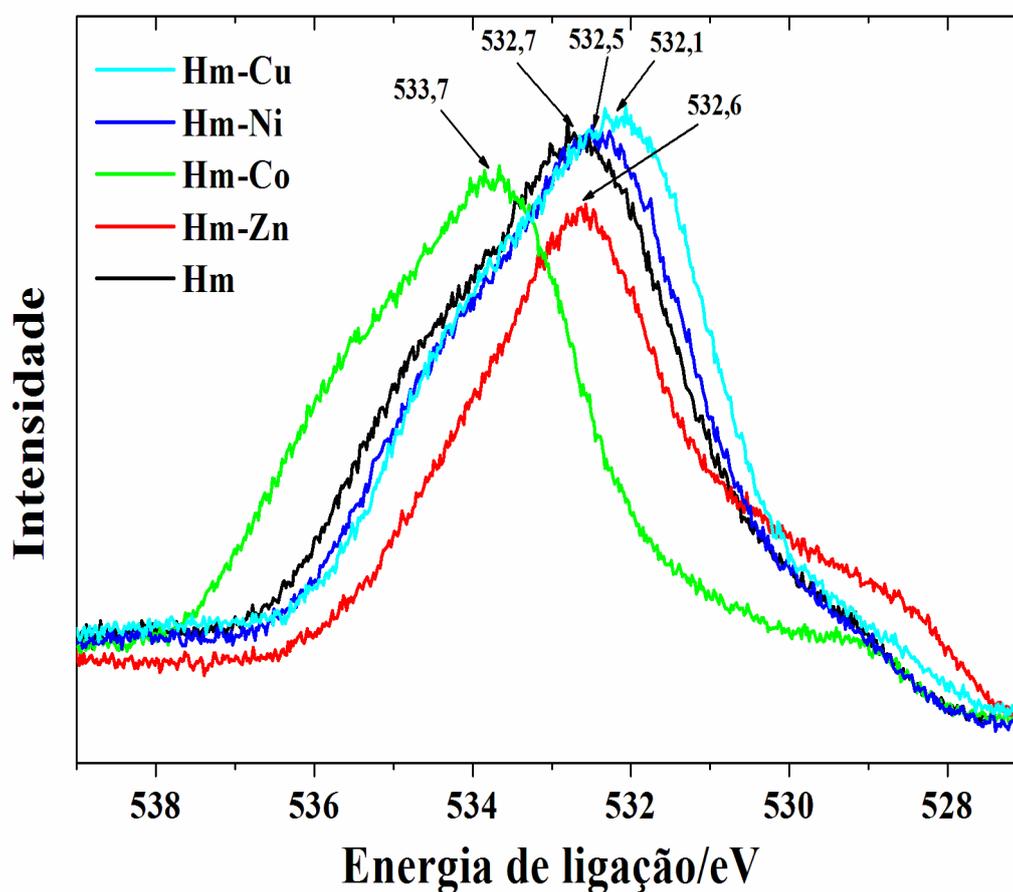
**Figura 16 - Espectros de XPS do Fe2p para hematitas, pura e com dopantes,.**



Fonte: O próprio autor.

A Figura 17 mostra os espectros de energia feitos em alta resolução para O1s das amostras sintetizadas. Conforme pode ser verificado a amostra de hematita pura apresenta o pico de energia O1s localizado em 532,7 eV e a maioria das amostras com dopantes apresentaram as posições deste pico de maior intensidade próximos ao da hematita pura, com exceção da dopagem com cobalto que teve seu pico deslocado para aproximadamente 533,7 eV.

**Figura 17 - Espectros de XPS do O1s para as hematitas, pura e com dopantes.**

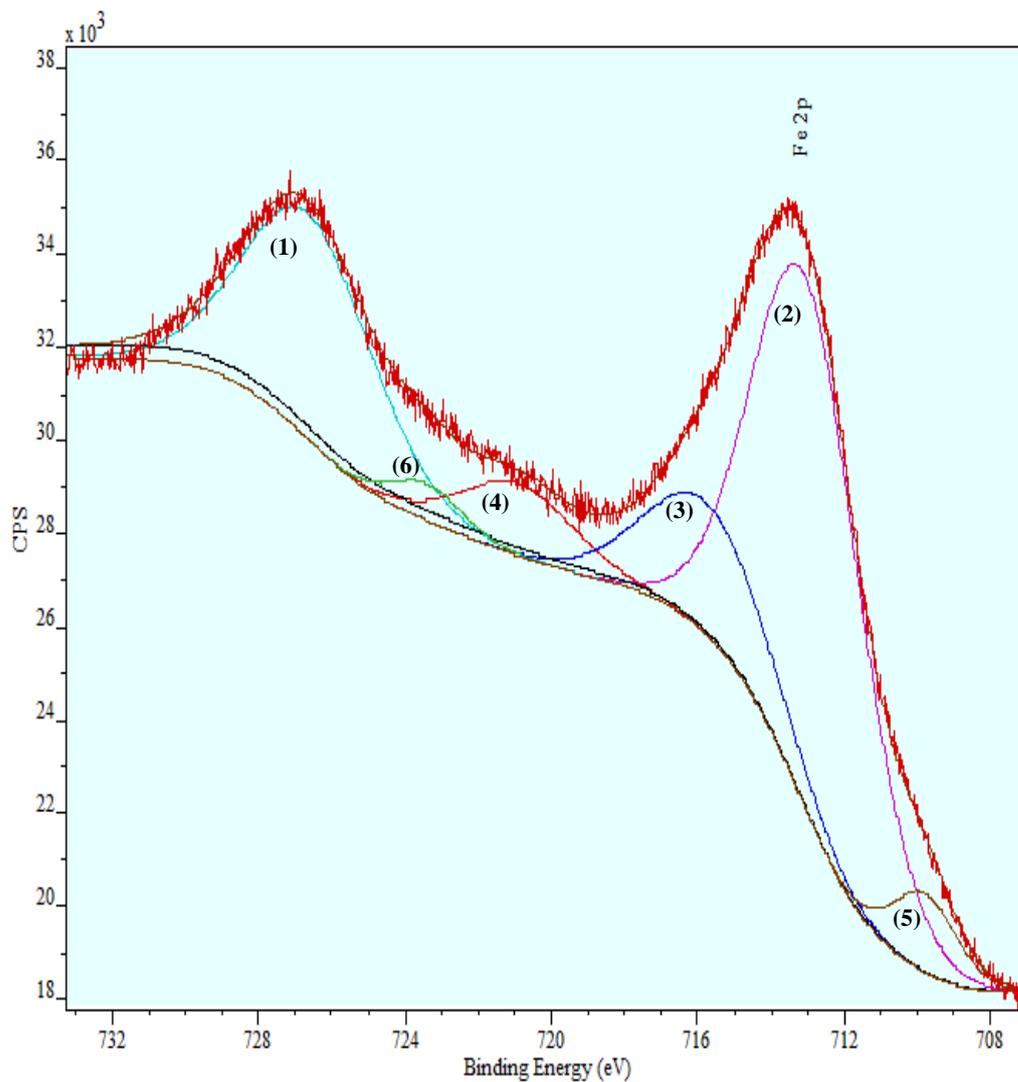


Fonte: O próprio autor.

Para identificação das ligações presentes na superfície da hematita pura realizou-se ajustes nos espectros de alta performance para o Fe2p e O1s.

A Figura 18 mostra a deconvolução do espectro de alta resolução do pico Fe2p para a hematita pura. Para criação das regiões de quantificação foi utilizado o programa CasaXPS e os ajustes foram realizados utilizando componentes em forma de gaussiana/lorentziniana para criação das regiões de quantificação.

**Figura 18 - Deconvolução do Fe2p para quantificação das regiões do espectro para a Hm.**



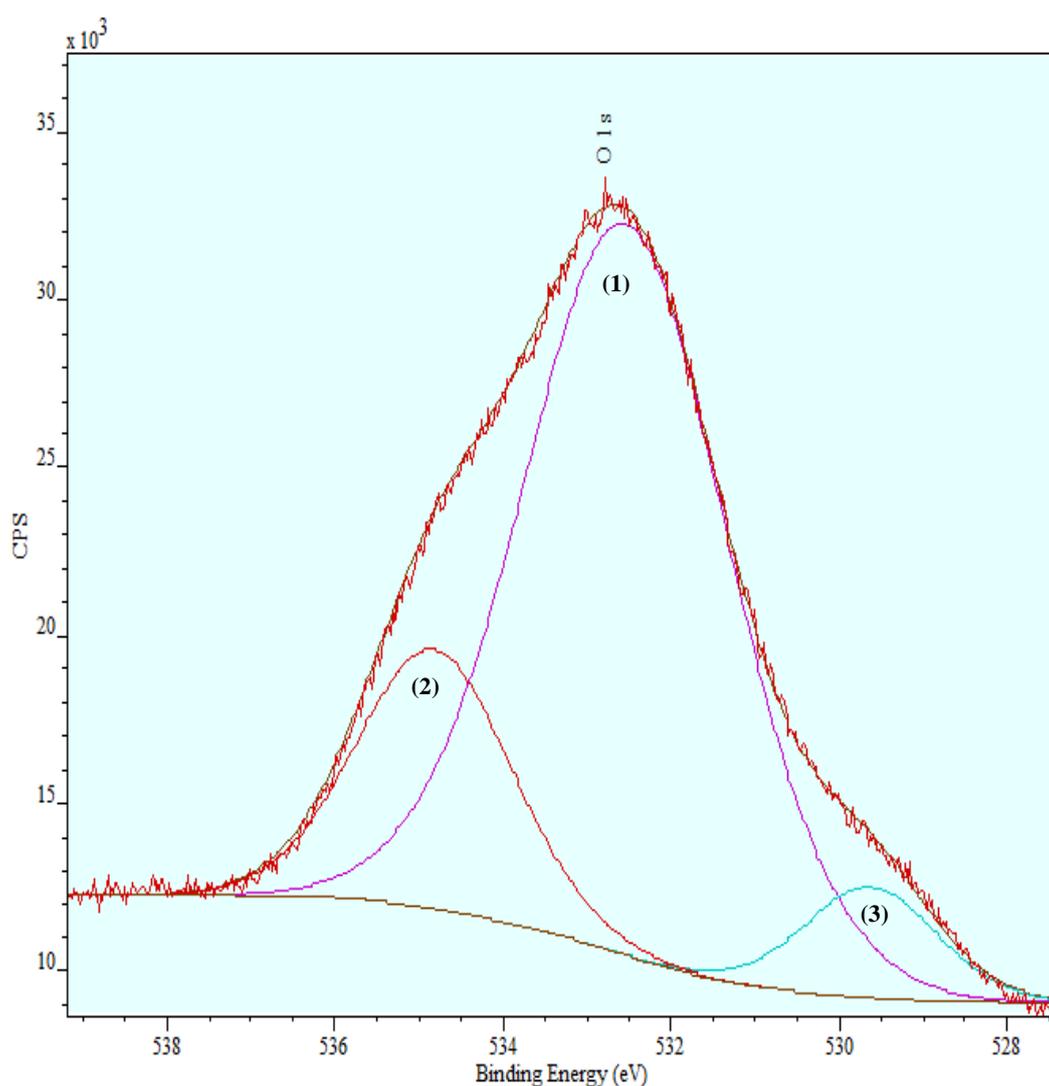
Fonte: O próprio autor.

A região de alta resolução para o pico Fe2p foi ajustada em 6 outras regiões, com picos localizados em aproximadamente: 727,04 eV (1), 713,40 eV (2), 716,33 eV (3), 721,11 eV(4), 709,89 eV (5) e 723,54 eV (6).

Os picos das regiões (1) e (2) são característicos do  $\text{Fe}2p^{1/2}$  e  $\text{Fe}2p^{3/2}$  respectivamente. Essas duas regiões formam o duplete característico que indica a presença de  $\text{Fe}^{3+}$  com uma energia de afastamento de 13,64 (delta) entre os dois orbitais e a região 4 está associada a satélites (PRADHAN, 2013 apud LEE, 2017).

A Figura 19 mostra a deconvolução do espectro de alta resolução do O1s medidos para a hematita pura

**Figura 19 - Deconvolução do O1s para quantificação das regiões do espectro para a Hm.**



Fonte: O próprio autor.

A região assimétrica do pico O1s da hematita pura foi ajustada em três componentes principais. A componente (1) centrada em 532,58 eV, a segunda

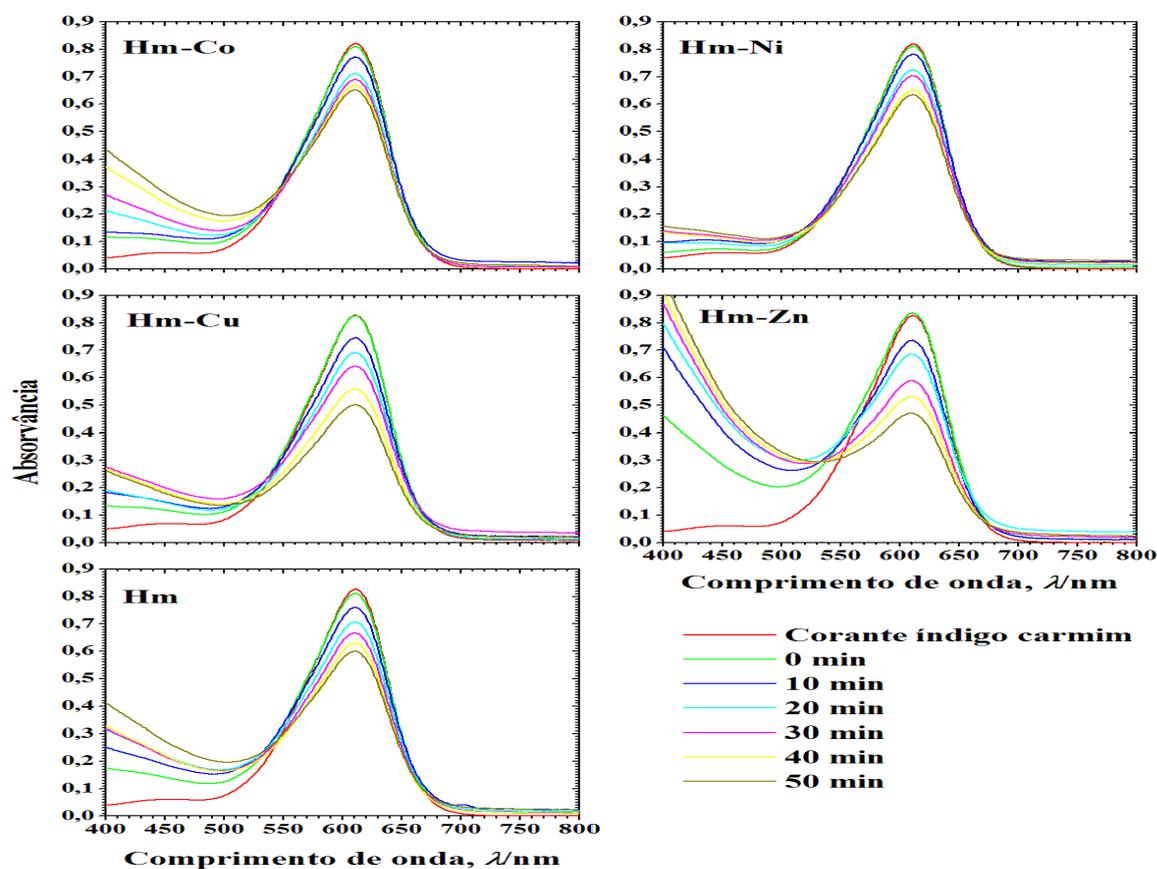
componente (2) centrada em 534,86 eV e a terceira componente (3) centrada em 529,62 eV. Alguns trabalhos associam a componente 1 a ligação entre ferro e oxigênio (Fe-O), a segunda corresponde possivelmente a  $O^{2-}$  presente na rede do óxido de ferro (ARONNIEMI; SAINIO; LAHTINEN, 2007).

## 5.2 Testes fotocatalíticos de degradação do corante e produção de hidrogênio

### 5.2.1 Degradação do corante índigo de carmim

A atividade fotocatalítica dos materiais preparados foi avaliada seguindo a decomposição do corante índigo carmim em água sob luz visível. A Figura 20 mostra os espectros de absorvância óptica entre 400 e 800 nm, para o sistema resultante da degradação fotoquímica deste corante, para todas as amostras.

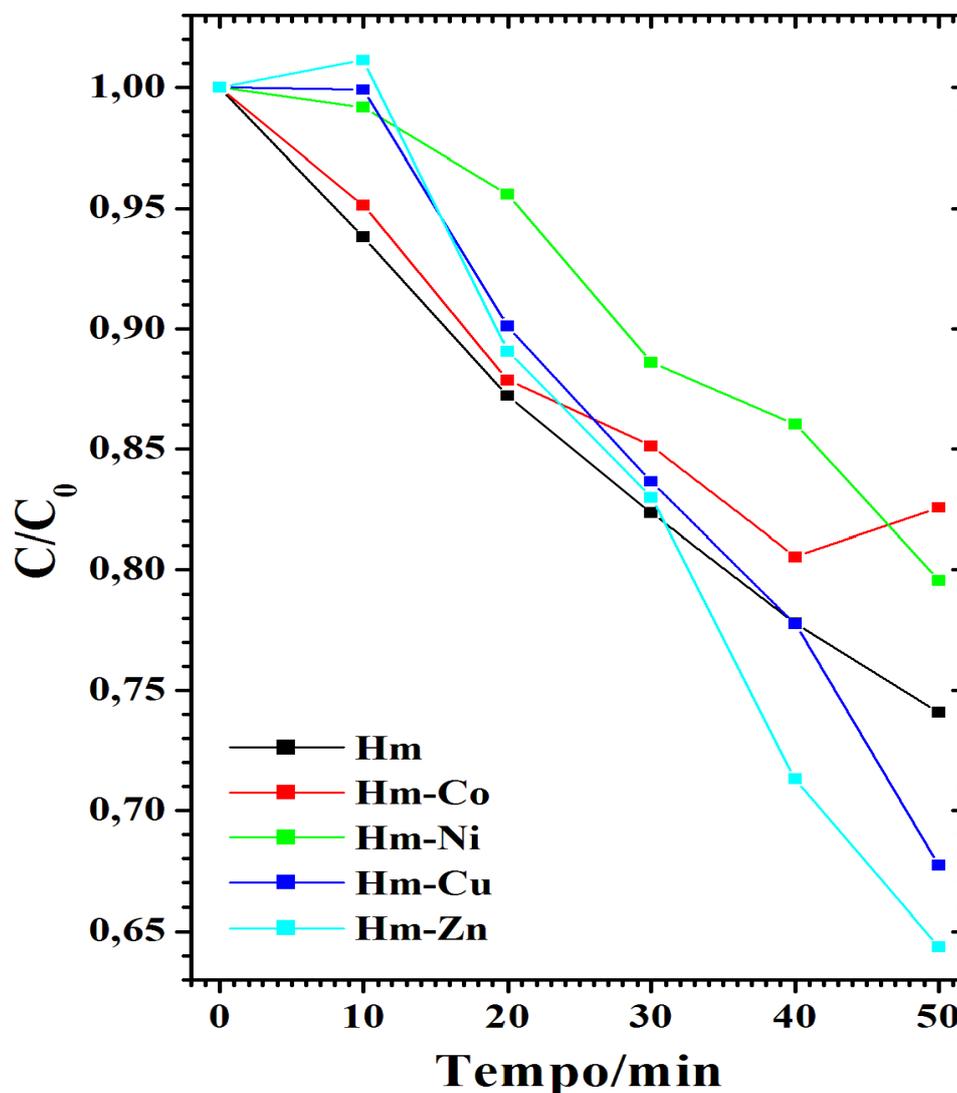
Figura 20 - Espectros UV-vis do corante índigo carmim durante a fotocatalise.



Fonte: O próprio autor.

A Figura 21 mostra a comparação da degradação do corante índigo carmin para os materiais sintetizados em novas coordenadas.

**Figura 21 - Comparação das atividades fotocatalíticas dos materiais preparados.**



Fonte: O próprio autor.

Os resultados mostrados nas Figuras 20 e 21 indicam que as atividades de degradação fotoquímica são maiores para as hematitas dopadas com Cu e Zn, enquanto para as hematitas dopadas com Co e Ni, não foi observado efeito fotocatalítico significativo.

Os dados da Figura 21 revelam a redução na coloração da solução de índigo de carmin associada apenas a adsorção de corante na superfície dos semicondutores. Pode-

se observar que para a hematita dopada com cobalto e níquel ocorreu adsorção de corante nas superfícies desses materiais, o mesmo efeito não foi observado para a hematita dopada com cobre e zinco.

A partir do terceiro ponto é possível acompanhar o efeito fotocatalítico dos materiais na degradação da molécula-modelo. A inserção dos dopantes cobre e zinco na estrutura da hematita aumentou o efeito fotocatalítico desse material na degradação do índigo carmin, ao contrário do que ocorreu para a dopagem com cobalto e níquel. Após 40 min de reação, na presença de luz, a hematita dopada com cobre reduziu em 32% a coloração da solução de índigo carmin e a hematita dopada com zinco reduziu em 38 % comparativamente à concentração inicial.

Bonfim *et al.*, (2003) propuseram um mecanismo catalítico para explicar o processo de desidrogenação do etilbenzeno utilizando a hematita dopada com Zn como fotocatalisador. Eles acreditam que os íons de zinco têm um menor potencial eletrostático em comparação com os íons de ferro tornando a rede cristalina do material dopado menos rígida, aumentando a mobilidade da espécie e melhorando, dessa forma, a atividade fotocatalítica.

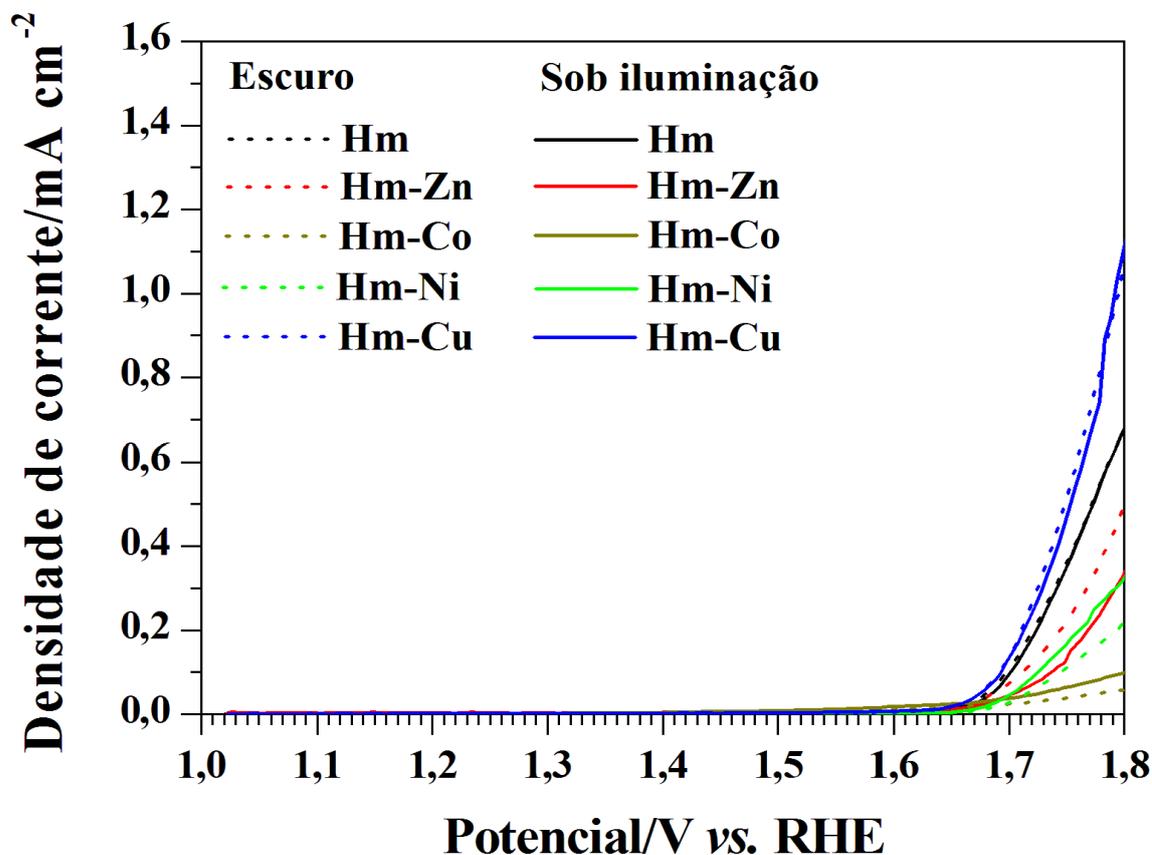
Outro estudo para avaliação da atividade fotocatalítica de materiais dopados foi realizado por Rocha *et al.*, (2014) que relataram o efeito dos íons de cobre sobre a atividade fotocatalítica de um semicondutor com base em  $\text{TiO}_2$  e hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Seus resultados mostraram que o dopante de cobre tende a aumentar a atividade de degradação do corante azul de metileno, e este aumento está relacionado às espécies  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$  que atuam como centros doadores e aceitadores de elétrons, respectivamente.

### 5.2.2 Evolução de hidrogênio

Para acompanhamento da produção de hidrogênio utilizou-se a corrente que fluiu através da célula fotoeletroquímica, tendo em vista que a corrente fotogerada é proporcional a taxa de produção de hidrogênio.

A Figura 22 fornece as informações da densidade de corrente versus o potencial aplicado (J vs V) para as amostras de hematita pura e dopadas utilizadas na produção de hidrogênio a partir da água.

Figura 22 - Curvas das densidades de correntes geradas na presença e na ausência de luz para as hematitas, pura e com dopantes, para fragmentação da água.



Fonte: O próprio autor.

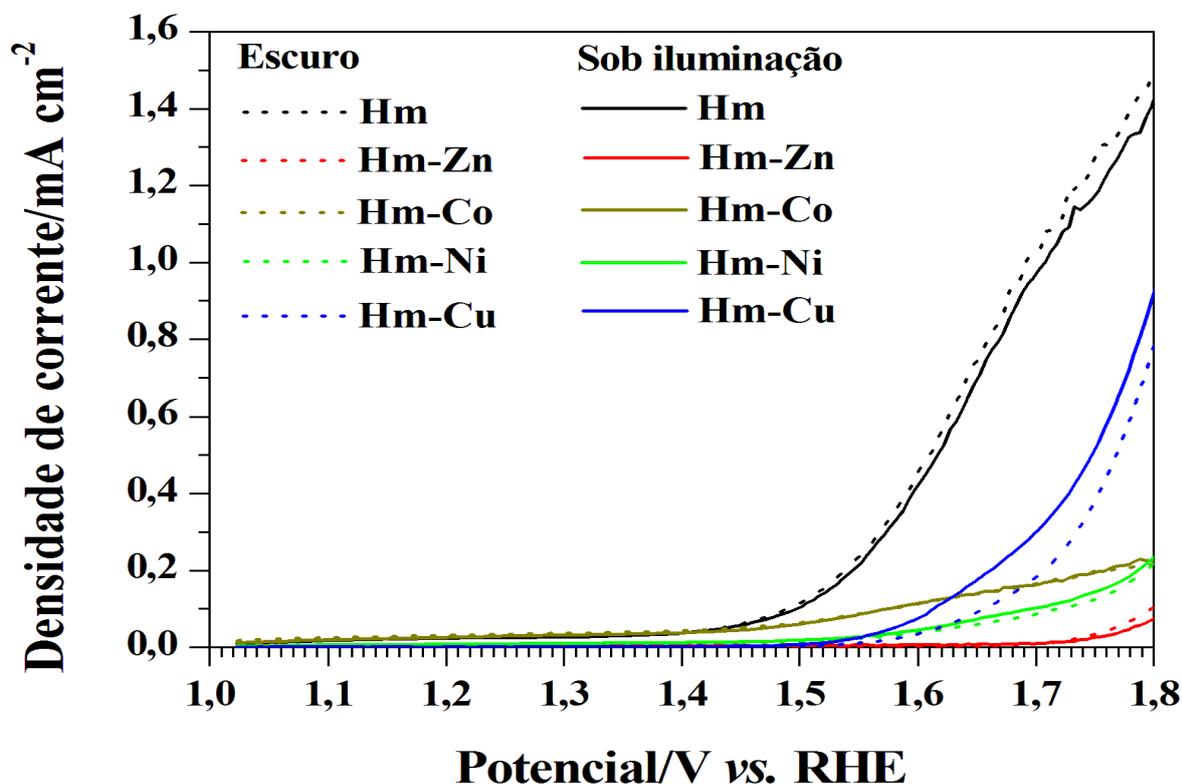
Todos os materiais sintetizados apresentaram geração de corrente acima do potencial de 1,65 V vs RHE. Pode-se verificar que, as respostas de J-V para as amostras de hematita pura e dopada com cobre não mostraram qualquer evidência de aumento da atividade fotoeletroquímica quando na presença de luz. A amostra dopada com zinco apresentou menor densidade de corrente quando na presença de luz, enquanto que as amostras dopadas com cobalto e níquel aumentaram a densidade de corrente na presença de luz, ou seja, apresentaram um pequeno aumento na sua atividade fotoeletroquímica. Das amostras sintetizada a dopada com cobre foi a que apresentou maior densidade de corrente, no entanto, a mesma não apresentou nenhuma variação na geração de corrente na presença de luz. A inserção dos metais na hematita não alterou suficientemente sua energia de banda para permite seu uso na fragmentação molecular da água.

Comparando os resultados das densidades de corrente para a dopagem da hematita com cobalto, níquel e cobre com o trabalho de Lervolino e colaboradores

(2017), que prepararam materiais utilizando o método de eletrodeposição, pôde-se verificar que os resultados foram concordantes para a hematita dopada com níquel, no entanto, no trabalho destes pesquisadores, ao contrário do que foi observado neste trabalho, as hematitas modificadas com cobre e cobalto apresentaram menor densidade de corrente na presença de luz. Tsege e colaboradores (2016) realizaram a avaliação da atividade fotoeletroquímica de nanoestruturas de hematita dopadas com diferentes concentrações de cobre (0,5, 3 e 5%) preparadas através do método hidrotermal. A inserção do metal na hematita aumentou a atividade PEC das amostras para todas as proporções preparadas. A comparação desses resultados sugere que a síntese dos materiais e o método de deposição exercem um papel significativo na avaliação do efeito provocado pela modificação do material na sua atividade fotocatalítica.

A Figura 23 mostra os resultados da densidade de corrente versus o potencial aplicado para conseqüente acompanhamento da produção de hidrogênio a partir de uma solução contendo amônia.

**Figura 23 - Curvas das densidades de correntes geradas na presença e na ausência de luz para as hematitas, pura e com dopantes, para fragmentação da amônia.**



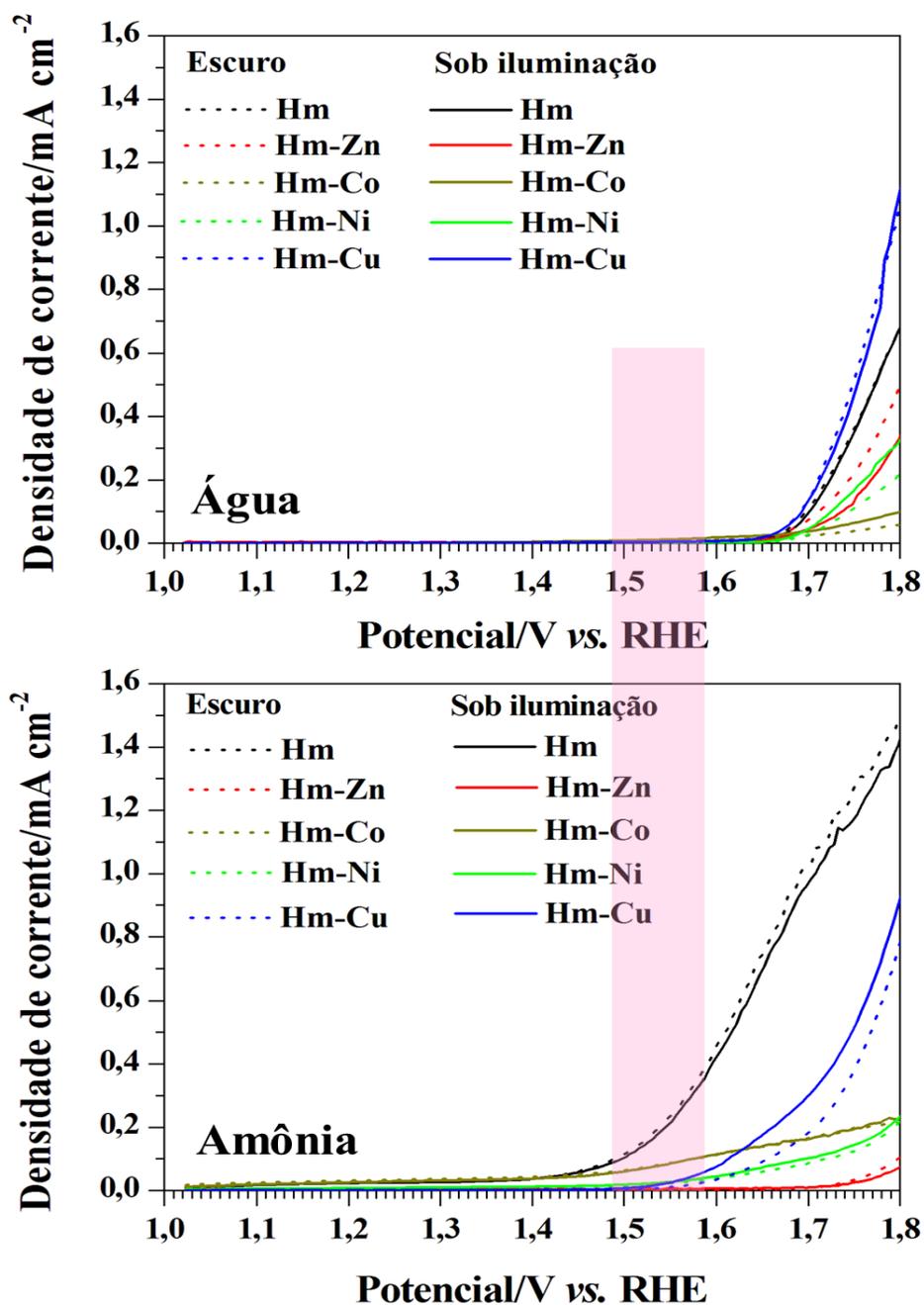
A hematita pura foi o material que apresentou maior densidade de corrente no teste utilizando a amônia. A dopagem estrutural dos cátions metálicos não aumentou a densidade de corrente e conseqüente produção de hidrogênio para os testes realizados com estes materiais. Da análise da Figura 23 percebe-se também que para a hematita pura, dopada com cobalto, níquel e zinco a luz não produziu alteração significativa na geração de corrente. Já nos testes com a amostra dopada com cobre percebeu-se um pequeno aumento na densidade de corrente. Dessa forma, dos materiais testados com dopantes, a hematita dopada com cobre foi a que apresentou melhor atividade PEC, no entanto a corrente gerada ainda foi menor do que a gerada pela hematita pura.

Estudos sobre a produção de hidrogênio a partir da amônia, utilizando processos fotoeletroquímicos, são relativamente recentes, a maioria dos trabalhos publicados aborda a produção da amônia a partir dos gases hidrogênio e nitrogênio.

A Figura 24 mostra a comparação dos resultados da densidade de corrente versus o potencial aplicado para conseqüente acompanhamento da produção de hidrogênio a partir da fragmentação da água e da amônia.

Comparando a evolução de hidrogênio a partir da oxidação da água e da amônia percebe-se que a geração de corrente para oxidação da solução contendo amônia acontece em um menor potencial, aproximadamente 1,48 V vs RHE, enquanto que, para oxidação da água a geração de corrente acontece acima de 1,65 V vs RHE. Comparando os resultados mostrados na Figura perceber-se que a geração de corrente é relativamente superior para hematita pura na oxidação da amônia, no entanto, a incidência de luz não altera a atividade do material.

Figura 24 - Comparação das curvas das densidades de correntes geradas na presença e na ausência de luz para as hematitas, pura e com dopantes, para fragmentação da água e da amônia.



Fonte: O próprio autor.

## 6. CONCLUSÕES

As nanopartículas de hematita pura e dopadas com os cátions metálicos (Co, Ni, Cu ou Zn) foram sintetizadas pelo método de coprecipitação.

As diferentes técnicas de caracterizações utilizadas permitiram a identificação da estrutura cristalográfica da hematita e das alterações na estrutura associadas à inserção dos dopantes. A técnica de difração de raios-X, em especial, ofereceu evidências experimentais da incorporação dos cátions metálicos na estrutura de coordenação dos óxidos.

Os melhores resultados dos testes fotocatalíticos para degradação do corante índigo de carmim foram obtidos para a hematita dopada com cobre ou zinco; as taxas mais altas de degradação foram obtidas com a hematita-Zn. Os dois materiais, hematita-Cu e hematita-Zn, apresentaram características fotocatalíticas mais promissoras, dentre as hematitas, pura e dopadas com colbalto, níquel, cobre ou zinco, e remetem o problema ao maior desenvolvimento de materiais adequados à degradação de substratos orgânicos em água. Novas sínteses e testes devem ainda ser realizados para chegar-se ao desempenho químico ótimo dos fotocatalisadores, sobretudo por variação da proporção estequiométrica Fe:cátion dopante.

Os testes de produção de hidrogênio, utilizando-se as hematitas em células fotoeletroquímicas e em filmes dos fotocatalisadores como ânodos, nas condições de preparação dos semicondutores e da reação fotoquímica, produziram apenas resultados indicativos da potencialidade dos materiais para a fotólise da água. De fato, a maioria dos materiais não promoveu significativa atividade fotoeletroquímica, por incidência de luz visível; apenas a hematita-Co apresentou um discreto aumento da densidade de corrente e consequente pequeno aumento da produção de hidrogênio, evidenciando que a dopagem não alterou ainda suficientemente a estrutura de banda do semicondutor. Novas sínteses têm de ser realizadas com outros metais dopantes, em outras proporções estequiométricas, para possibilitar a adequação da energia de banda da hematita para fragmentação molecular da água, como pela diminuição da taxa de recombinação elétron-buraco e aumento da condutividade eletrônica.

Dos testes com a amônia, os resultados de evolução de hidrogênio foram bem mais efetivos do que os conseguidos com a água: as densidades de correntes foram maiores e o potencial em que ocorreu a geração de corrente foi menor. Dos materiais

preparados, apenas a hematita dopada com cobre apresentou aumento da densidade de corrente, sob luz. Ainda assim, os valores de densidade de corrente com os óxidos dopados foram inferiores aos gerados pela hematita pura. Os testes com a amônia demonstraram que a hematita apresenta limitações que precisam ser contornadas, tanto para degradação da água como de outros compostos, como a amônia.

O presente trabalho mostrou, para os efeitos a que foi planejado, que os materiais são tecnologicamente interessantes para (i) limpeza ambiental, por degradação de substratos orgânicos em solução aquosa, como de efluentes de indústria química de biocombustíveis, e (ii) produção de hidrogênio molecular gasoso, pela fragmentação fotocatalítica da água ou da amônia, como de chorumes de biodigestores ou de planta industrial de escala maior. Os chorumes ou outros rejeitos líquidos são efluentes ordinariamente drenados diretamente no ambiente natural.

O arranjo tecnológico ora proposto, para conciliar a limpeza ambiental e a geração de energia renovável, por aproveitamento de rejeitos industriais de biocombustíveis, inspira fortemente a busca de mais adequações dos materiais semicondutores, na sequência dos presentes resultados.

## 7. REFERÊNCIAS

ARONNIEMI, M. *et al.* XPS study on the correlation between chemical state and oxygen-sensing properties of an iron oxide thin film. **Applied Surface Science**, 253, p. 9476-9482, 2007.

BOMFIM, H.E.L.; OLIVEIRA, A.C.; RANGEL, M.C.: Effect of zinco on the catalytic activity oh hematite in ethylbenzene dehydrogenation. **React. Kinet. Catal. Lett.**, 80, p. 359-364, 2003

BYSTROV, V.S. *et al.* Oxygen vacancies, the optical band gap ( $E_g$ ) and photocatalysis of hydroxyapatite: Comparing modelling with measured data. **Appl. Catal. B Environ**, 196, p. 100-107, 2016.

CAO, Z, ET AL. Synthesis and characterization of Sn-doped hematite as visible light photocatalyst. **Mater. Research Bull**, 77, P. 41-47, 2016.

CARMINATI, S.; SOUZA, F.; NOGUEIRA A.F. Enhancing Hematite Photoanode Activity for Water Oxidation by Incorporation of Reduced Graphene Oxide. **ChemPhysChem**, 17, p. 170-177, 2016.

CHINTALA, V.; SUBRAMANIAN, K. A comprehensive review on utilization of hydrogen in a compression ignition engine under dual fuel mode. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 70, p. 472-491, 2017.

CLARK III, W. W. ; RIFKIN, J. A green hydrogen economy. **Energy policy**,17, 2630-2639, 2006.

CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U, The **Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.

DI LACONI, C. *et al.* Effective treatment of stabilized municipal landfill leachates. **Chemical Engineering Journal**, 168, p. 1085-1092, 2011.

ESPINDOLA, J.S. **Produção Fotocatalítica de hidrogênio a partir de soluções de etanol em água**. Dissertação de mestrado, PPGEQ-UFRGS, Rio Grande do Sul, 2010.

FABRIS, J.D.; COEY, J.M.D.; MUSSEL, W. da N. Magnetic soils from mafic lithodomain in Brazil. **Hyperfine Interaction**, 113, p. 249-258, 1998.

FIOREZE, M; SANTOS, E.P. Dos; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista do Centro do Ciências Naturais e Exatas – UFSM**, 18, p. 79-91, 2014.

FOX, M.A.; DULAY, M.T. Heterogeneous Photocatalysis. **Chem. Rev.**, 83, p. 341-357, 1995.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, **Nature**, 238, p. 37-38, 1972.

GUO, X; WANG, L; TAN, Y. Hematite nanorods Co-doped with Ru cations with different valence states as high performance photoanodes for water splitting. **Nano Energy**, 16, p. 320-328, 2015.

HOFFMANN, M.R. *et al.* Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chem. Rev** 95, p. 69-96, 1995.

JCPDS–Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Mineral Powder Diffraction Files Data Book, Swarthmore, Pennsylvania, 1980.

KANGAS, J. *et al.* Ammonia, hydrogen sulphide and methyl mercaptides in finnish municipal sewage plants and pumping stations. **The Science of the Total Environment**, 57, p. 49-55, 1986.

KAYE, G.W.C; LABY, T.H. **Tables of Physical and Chemical Constants and some Mathematical Functions**. Longman, London and New York, 1973.

KRONAWITTER, X.C. *et al.* A perspective on solar-driven water splitting with all-oxide hetero-nanostructures. **Energy Environ. Sci**, 4, p. 3889-3899, 2011.

KUMAR, P. *et al.* Electrodeposited zirconium-doped  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  thin film for photoelectrochemical water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, 36, p. 2777-2784, 2011.

LEE, C.-Y. *et al.* Si-doped  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanotubular/nanoporous layers for enhanced photoelectrochemical water splitting. **Electrochem. Communi**, 44, p. 308-311, 2013.

LEE, J.; PARK, H.; CHOI, W. Seletive photocatalytic oxidation of  $\text{NH}_3$  to  $\text{N}_2$  on platinized  $\text{TiO}_2$  in Water. **Enviroment Science and Technology**, 36, p. 5462-5468, 2002.

LEE, J-G. *et al.* Stable High-Capacity Lithium Ion Battery Anodes Produced by Supersonic Spray Deposition of Hematite Nanoparticles and Self-Healing Reduced Graphene Oxide. **Electrochimica Acta**, 228, p. 604-610, 2017.

LERVOLINO, G. *et al.* Photocurrent increase by metal modification of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photoanodes and its effect on photoelectrocatalytic hydrogen production by degradation of organic substances. **Applied Surface Science**, 400, p.176-183, 2017.

LI, W.X. Photocatalysis of Oxide Semiconductors. **Journal of the Australian Ceramic Society**, 49, p. 41-46, 2013.

LIU, H.; WANG, H.; QIN, H. Characteristics of hydrogen and biofloculant production by a transposon-mutagenized strain of *Pantoea agglomerans* BH18. **International Journal of Hydrogen Energy**, 48, p. 22786-22792, 2016.

LUBBERDING, H. J. *et al.* Release and conversion of ammonia in bioreactor landfill simulators. **Journal of Environmental Management**, 95, p. 144-148, 2012.

NAKAMURAR.; KAMIYA, K.; HASHIMOTO, K. Direct electron-transfer conduits constructed at the interface between multicopper oxidase and nanocrystalline semiconductive Fe oxides. **Chemical Physics Letters**, 498, p. 307-311, 2010.

NIKOLAIDIS, P.; POULLIKKAS, A. A comparative overview of hydrogen production processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 67, p. 597-611, 2017.

NOGUEIRA, R. F. P. *et al.* Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, 30, p. 400-408, 2007.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W.F. A Fotocatálise Heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, 21, p. 69-72, 1998.

OLIVEIRA, L.C.; FABRIS, J.D.; PEREIRA, M.C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Quím. Nova**, 36, p. 123-130, 2013.

PALLOZZI, V. *et al.* Performance evaluation at different process parameters of an innovative prototype of biomass gasification system aimed to hydrogen production. **Energy Conversion and Management**, 130, p. 34-43, 2016.

PAULINO, P.N. **Fotorredução Catalítica de CO<sub>2</sub> para Geração de Produtos de Alto Teor Energético**. Dissertação de mestrado, PPGEQ/COPPE, Rio de Janeiro, 2011.

PAWAN, R.C. *et al.* Photoelectrochemical properties and photodegradation of organic pollutants using hematite hybrids modified by gold nanoparticles and graphitic carbon nitride. **Applied Catalysis B: Environmental**, 176-177, p. 654-666, 2015.

PHUAN, Y.W. *et al.* In situ Ni-doping during cathodic electrodeposition of hematite for excellent photoelectrochemical performance of nanostructured nickel oxide-hematite p-n junction photoanode. **Applied Surface Science**, 392, p. 144-152, 2017.

PHUAN, Y.W. *et al.* Understanding the synergistic between optimum dopant loading and charge transfer kinetics in platinum-mediated nanostructured hematite thin films. **J. Taiwan Institute Chem. Eng.**, 66, p. 249-257, 2016.

PRADHAN, G.K.; PADHI, D.K.; PARIDA, K.M. Fabrication of  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  Nanorod/RGO Composite: A Novel Hybrid Photocatalyst for Phenol Degradation. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 18, p. 9101-9110, 2013.

RAI, S. *et al.* CNT based photoelectrodes for PEC generation of hydrogen: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 1-13, 2016.

RAMAGE, M. **The Hydrogen Economy**. The National Academies Press, 257, 2004.

REZENDE, C.C. *et al.* Synthesis and characterization of iron/niobium composites: Catalyst for dye wastewater treatments. **Catalysis Communications**, 25, p. 209-213, 2012.

ROCHA, V.M.S. *et al.* Effect of copper on the photocatalytic activity of semiconductor-based titanium dioxide (anatase) and hematite ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). **Materials Sci. Eng. B.**, 185, p. 13-20, 2014.

SCHERRER, P.; NACHRICHTEN, G. (1918). Apud: PATTERSON, A.L.: The Scherrer formula for X-ray particle size determination. **Phys. Rev**, 56, p. 978-982, 1939.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R.M. **Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2000.

SILVA, A.C. **Fotocatalisadores heterogêneos magnéticos baseados em óxidos de ferro para produção de hidrogênio via fotólise da água ou para oxidação de compostos orgânicos**. Tese de Doutorado, UFMG, Minas Gerais, 2013.

STOLL, T.; ZAFEIROPOULOS, G.; TSAMPAS, M.N. Solar fuel production in a novel polymeric electrolyte membrane photoelectrochemical (PEM-PEC) cell with a web of titania nanotube arrays as photoanode and gaseous reactants. **International Journal of Hydrogen Energy**, 41, p. 17807-17817, 2016.

TAMIRAT, A.G. *et al.* Efficient photoelectrochemical water splitting using three dimensional urchin-like hematite nanostructure modified with reduced graphene oxide. **J. Power Sources**, 287, p. 119-128, 2015.

TAUC, J.: Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Mater. Res. Bull.*, 3, p. 37-45, 1968 . Apud: BYSTROV, V.S. *et al.* Oxygen vacancies, the optical band gap ( $E_g$ ) and photocatalysis of hydroxyapatite: Comparing modelling with measured data. **Appl. Catal. B Environ**, 196, p. 100-107, 2016.

TSEGE, E.L. *et al.* Cu-doped flower-like hematite nanostructures for efficient water splitting applications. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 98, p. 283-289, 2016.

VEGARD, L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumerfullung der Atome. **K. Kristallogr**, 67, p. 148-162, 1921.

WANG , H. *et al.* Photocatalytic oxidation of aqueous ammonia using atomic single layer graphitic-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. **Environmental Science and Technology**, 48, p. 11984-11990, 2014.

WEEDA, M.; BALL, M. The hydrogen economy – Vision or reality? **International Journal of Hydrogen Energy**, 40, p. 7903-7919, 2015.

WU, Q. *et al.* Ultrathin hematite film for photoelectrochemical water splitting enhanced with reducing graphene oxide. **Int. J. Hydrogen Energy**, 40, p. 6763-6770, 2015.

XU, C. *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic activity of Co-doped ZnO Powders. **Journal of Alloys and Compounds**, 497, p. 373-376, 2010.

XU, D. *et al.* Zn-Co layered double hydroxide modified hematite photoanode for enhanced photoelectrochemical water splitting. **Applied Surface Science**, 358, p. 436-442, 2015.

YANG, Z. *et al.* Degradation of organic pollutants in near-neutral pH solution by Fe-C micro-electrolysis system. **Chemical Engineering Journal**, 315, p. 403-414, 2017.

ZHANG, S. *et al.* Achieving ethanol-type fermentation for hydrogen production in a granular sludge system by aeration. **Bioresource Technology**, 224, p. 349-357, 2017.

**APÊNDICE A: DADOS DO REFINAMENTO UTILIZANDO O PROGRAMA  
FULLPROF 2014™**

- **Hematite pura**

=> Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.): 3.41

-----  
BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern # 1  
-----

=> Phase: 1     Refinement of the hematite structure  
=> Bragg R-factor: 37.4     Vol: 303.047( 0.113)     Fract(%): 100.00( 1.80)  
=> Rf-factor= 24.3     ATZ:     958.146     Brindley: 1.0000

- **Hematite dopada com cobalto**

=> Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.): 3.68

-----  
BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern # 1  
-----

=> Phase: 1     Refinement of the hematite structure  
=> Bragg R-factor: 34.1     Vol: 304.110( 0.140)     Fract(%): 100.00( 2.09)  
=> Rf-factor= 24.6     ATZ:     958.146     Brindley: 1.0000

- **Hematite dopada com níquel**

=> Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.): 4.30

-----  
BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern # 1  
-----

=> Phase: 1 Refinement of the hematite structure

=> Bragg R-factor: 25.6 Vol: 304.308( 0.241) Fract(%): 100.00( 2.72)

=> Rf-factor= 17.7 ATZ: 958.146 Brindley: 1.0000

- **Hematite dopada com cobre**

=> Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.): 3.49

-----  
BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern # 1  
-----

=> Phase: 1 Refinement of the hematite structure

=> Bragg R-factor: 22.2 Vol: 303.410( 0.090) Fract(%): 100.00( 1.84)

=> Rf-factor= 19.5 ATZ: 958.146 Brindley: 1.0000

**Hematite dopada com zinco**

=> Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.): 2.97

-----  
BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern # 1  
-----

=> Phase: 1      Refinement of the hematite structure

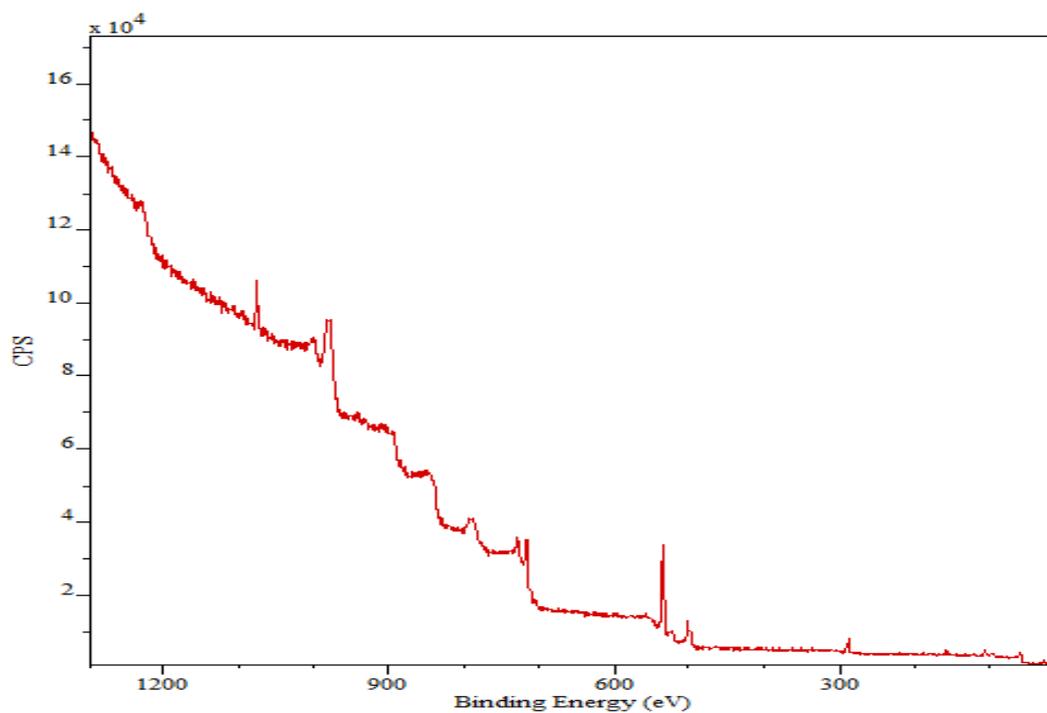
=> Bragg R-factor: 23.1      Vol: 303.529( 0.106)      Fract(%): 100.00( 1.67)

=> Rf-factor= 15.0      ATZ: 958.146      Brindley: 1.0000

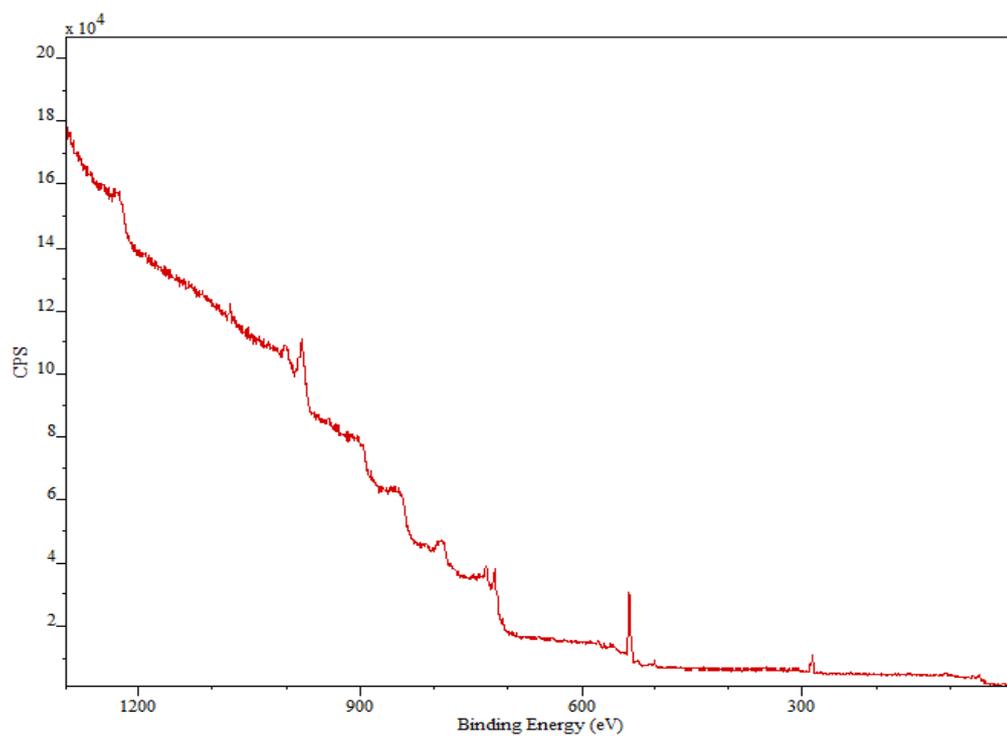


## APÊNDICE B: ESPECTROS DE XPS TIPO *SURVEY* DAS AMOSTRAS PREPARADAS

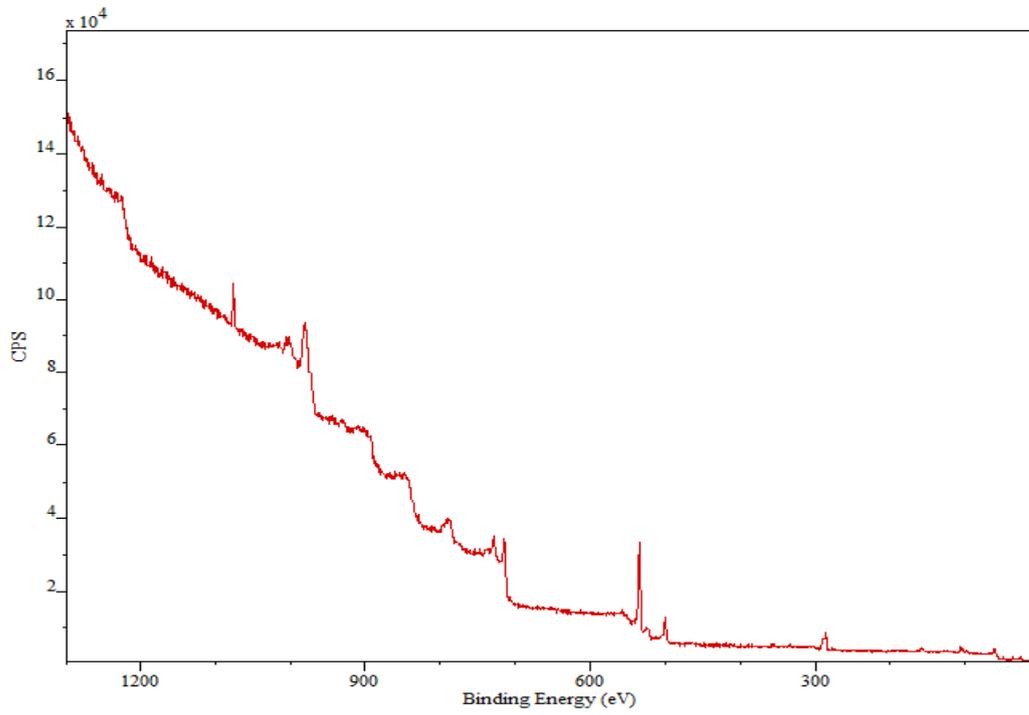
- Hematita pura



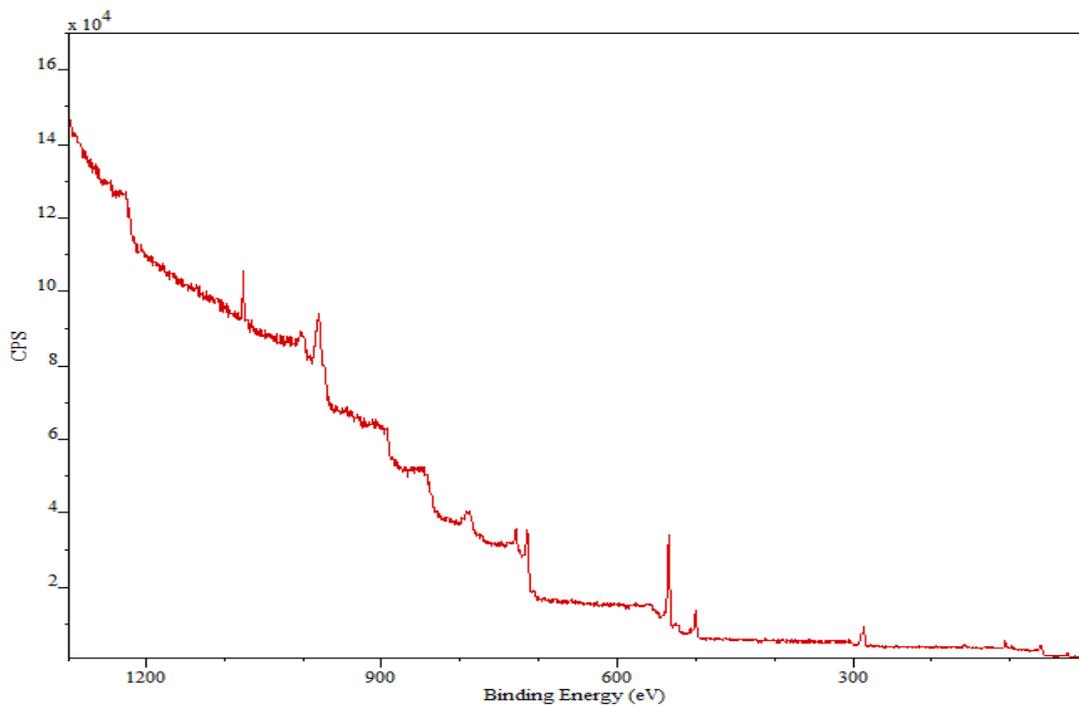
- Hematita com cobalto



- Hematita com níquel



- Hematita com cobre



- Hematita com zinco

