

EFEITO DO DIOXIDO DE CARBONO SOBRE A ESTABILIDADE DA FASE $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ APLICADA NO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALITICO DO AZUL DE METILENO**Erandir Brasil da Silva e Antoninho Valentini***

Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, 60440-554 Fortaleza – CE, Brasil

Recebido em 08/04/2015; aceite em 27/08/2015; publicado na web em 26/10/2015

EFFECT OF CARBON DIOXIDE ON THE STABILITY OF THE $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ PHASE APPLIED IN THE PHOTOCATALYTIC DEGRADATION PROCESS OF METHYLENE BLUE. Solid samples containing a $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ phase were synthesized using the Pechini method. The samples were characterized using X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, differential thermal analysis, X-ray fluorescence, nitrogen adsorption/desorption isotherms, and scanning electron microscopy. The stability of the $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ phase was evaluated in the photocatalytic degradation of methylene blue (MB) in aqueous solution in the presence of bubbling gas (air, N_2 , or CO_2). The presence of CO_2 is known to suppress MB degradation. After the photocatalytic test, changes were observed in the crystalline phase of all systems. These results suggest the low stability of the $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ phase in aqueous systems and the significant effect of CO_2 on the photocatalytic activity of the $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ phase.

Keywords: carbon dioxide; photocatalysis; $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$; methylene blue.**INTRODUÇÃO**

O elevado numero de publicações de estudos relativos à fase ferrita de cálcio é um bom indicativo do interesse que muitos pesquisadores demonstram pelas suas propriedades elétrica, cristalina e magnética.¹⁻⁷ A principal metodologia de síntese de ferrita de cálcio descrita na literatura científica é a reação no estado sólido, a qual exige temperatura elevada e um longo período de sinterização.^{3,6,8,9} Alternativamente, Yang *et al.* aplicaram o método de combustão da mistura citrato-nitrato para sintetizar a fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, o que exigiu temperatura inferior.⁴

Como descrito na literatura,^{4,10-13} a ferrita de cálcio ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$) com estrutura brownmillerita é geralmente considerada como derivada da estrutura da perovskite (ABO_3), após a remoção de um sexto do oxigênio das camadas paralelas. Portanto, essa estrutura apresenta vacância de oxigênio na rede, o que tem atraído significativa atenção. A presença de tais vacâncias na rede cristalina proporciona a permeabilidade de oxigênio, além de uma boa interação com gases importantes, tais como o óxido nitroso (NO), um fato que é explorado na reação de decomposição deste gás tóxico.¹⁴ Materiais compostos majoritariamente pela fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ foram testados na reação de oxidação de monóxido de carbono (CO) na presença de oxigênio;¹⁵ foi verificado que a atividade catalítica específica é superior para as amostras que apresentaram melhor cristalização.

Considerando a aplicação do material em processos catalíticos conduzidos em meio líquido, o ferromagnetismo é uma propriedade interessante, visto que a separação do catalisador a partir da solução é facilitada.¹⁶ Porém, a brownmillerita $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ é um material anti-ferromagnético que possui um fraco componente ferromagnético,^{17,18} o qual pode ser devido à presença de fases espúrias como a magnetita (Fe_3O_4).¹⁹ No entanto, para contornar essa dificuldade e explorar a atividade catalítica da fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ em meio líquido, Bao-jin Xue *et al.*²⁰ publicaram recentemente a síntese de material composto de CaFe_2O_4 - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. O material sintetizado foi usado como catalisador, recuperável magneticamente, na reação de transesterificação.²⁰ O magnetismo do material foi intensificado por meio de redução parcial, produzindo Fe e Fe_3O_4 . Os autores destacam a ocorrência do

processo de lixiviação do cálcio no processo catalítico, sendo este, portanto, um indicativo de baixa estabilidade da fase cristalina. Por outro lado, recentemente foi publicado artigo destacando a síntese de material contendo a fase CaFe_2O_4 com cristaltos de dimensões nanométricas, sendo aplicado como fotocatalisador.²¹ Os autores destacam a propriedade do material ser magneticamente separável. Entretanto, não foram apresentados dados relativos à caracterização do material após o processo fotocatalítico.

A atividade da fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, com estrutura brownmillerita, também foi apresentada por Yang *et al.*, que demonstrou potencial aplicação em processos fotocatalíticos.⁴ No entanto, foi observada transformação estrutural da fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, a qual foi atribuída à reação fotoquímica entre o fotocatalisador e o dióxido de carbono (CO_2) produzido pela fotodegradação da molécula orgânica.⁴

Por outro lado, deve ser considerado que, em adição às vacâncias de oxigênio, a presença de óxido de cálcio sugere boa afinidade entre a fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ e CO_2 .²² Um material com estas propriedades pode reagir com CO_2 e facilmente induzir o processo de transformação estrutural da fase. No entanto, o baixo valor da energia mínima para a ocorrência da transferência de elétrons da banda de condução para a banda de valência (*bandgap*), de 2,15 eV relatado para a fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$,²³ estimula estudos relacionados a possibilidade de melhoramento da estabilidade da fase. A mudança em tal propriedade pode ser explorada por meio de variação da rota de síntese²⁰ ou com o emprego de dopantes.

Portanto, são apresentados aqui resultados relativos ao efeito da substituição parcial do ferro por cobalto sobre a estabilidade da fase em processo fotocatalítico. Para tal, foram sintetizadas amostras de ferrita de cálcio e ferrita de cálcio contendo cobalto. Todas as amostras foram testadas na decomposição fotocatalítica do azul de metileno (AM). Com o objetivo de verificar o efeito do CO_2 sobre o desempenho fotocatalítico e estabilidade da fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, a amostra de melhor desempenho na primeira etapa foi submetida a testes fotocatalíticos variando-se o gás utilizado no borbulhamento (ar, N_2 e CO_2).

PARTE EXPERIMENTAL

As amostras foram sintetizadas via método Pechini,²⁴⁻²⁶ utilizando-se $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ácido

*e-mail: valent@ufc.br

cítrico ($C_6H_8O_7$) e etileno glicol ($C_2H_6O_2$) como reagentes. Conforme apresentado anteriormente,²⁷ o ácido cítrico forma complexo com o íon metálico e a adição de etileno glicol promove a formação de poliéster. A proporção molar entre os íons de metal (Ca + Fe + Co) e o ácido cítrico (AC) foi mantida em 1:2, e a relação molar de Ca para (Fe + Co) foi mantida em 1:1. A amostra CaFe, que contém apenas óxido de cálcio e óxido de ferro, foi preparada como segue: Uma solução aquosa de AC contendo Ca^{2+} e Fe^{3+} em concentrações equimolares foi aquecida lentamente até 100 °C, sob agitação constante. Em seguida, etileno glicol (EG) foi adicionado à solução aquosa a uma razão mássica AC:EG de 2:3, e a solução foi mantida a 100 °C sob agitação durante 2 horas. Após este processo, a mistura foi calcinada a 350 °C durante 1 hora, resfriada e macerada. As amostras foram caracterizadas por meio de análise termogravimétrica (TGA) e termodiferencial (DTA).

As amostras contendo Co, CoCaFe01 e CoCaFe02, que correspondem a proporções molares de Co:Fe de 0,1:0,9 e 0,2:0,8, respectivamente, foram sintetizadas de modo semelhante.

Depois de um segundo processo de calcinação, o qual foi realizado a 700 °C durante 2 horas, as amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (SEM-FEG), sendo também testadas na degradação fotocatalítica de azul de metileno (AM).

A massa de amostra utilizada no teste fotocatalítico foi igual a 3,33 g/L com fluxo de gás (borbulhando) de 20 cm³/min. A concentração inicial de AM foi de 5,0 mg/L com pH de 6,5, a temperatura da reação foi de 28,5 °C, e foi usada uma fonte de irradiação UV de 25 W ($\lambda_{max} = 367$ nm). Durante o período de 1 hora o sistema foi mantido no escuro para atingir o equilíbrio de adsorção, em seguida a suspensão foi irradiada com luz UV. Durante todo o processo, adsorção e atividade catalítica, o sistema aberto permaneceu sob borbulhamento de gás. A concentração residual de AM (a 665 nm) foi determinada utilizando espectrofotômetro UV-Vis.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após o tratamento térmico a 350 °C em forno mufla, as amostras foram submetidas à análise térmica (TGA e DTA) e os resultados são apresentados na Figura 1a. Os eventos térmicos para a amostra CaFe

são semelhantes aos já apresentados na literatura.²⁶ A eliminação de massa perto de 100 °C é devido à água adsorvida. O segundo evento foi observado a 360 °C, o qual não é previsível, visto que a temperatura de tratamento térmico anterior foi de 350 °C. No entanto, esse processo foi realizado em um forno mufla sem fluxo de ar, o que pode resultar numa atmosfera com baixa disponibilidade de oxigênio. Assim, o evento em 360 °C é devido à queima parcial do material polimérico residual.

Na faixa de temperatura entre 450 e 550 °C são observados eventos resultantes da combustão do precursor orgânico residual. Estes eventos podem estar relacionados com a combustão incompleta dos precursores orgânicos em temperaturas inferiores, bem como a decomposição de grupos carboxila ligados a metais.²⁶

A adição de cobalto, amostras CoCaFe01 e CoCaFe02, resultou em algumas mudanças no perfil de análise térmica. Em primeiro lugar, o evento a 360 °C é menos expressivo nas amostras CoCaFe01 e CoCaFe02, o que aparentemente se deve à diminuição da quantidade de precursor orgânico residual. Uma menor quantidade de precursor orgânico residual é observada no final do perfil TG nas amostras CoCaFe01 e CoCaFe02. Enquanto a amostra CaFe apresenta eliminação total de massa de 69,5%, as amostras CoCaFe01 e CoCaFe02 mostraram perdas de 63,1% e 62,6%, respectivamente. Este comportamento sugere que o cobalto provavelmente atua como um catalisador na eliminação do precursor durante o tratamento térmico a 350 °C.²⁷

Por outro lado, as mudanças nos eventos observados no intervalo de 450 a 550 °C foram mais pronunciados. A adição de pequena quantidade de Co produziu um deslocamento para temperaturas inferiores, relativamente ao evento em 522 °C da amostra CaFe. O acréscimo do teor de Co, ou seja, a amostra CoCaFe02, resultou em apenas um evento térmico a 482 °C, o que corresponde a um deslocamento de 15 °C. Portanto, estes eventos corroboram a sugestão de que o cobalto promove a eliminação do carbono residual em temperatura inferior.

Eventos endotérmicos de baixa intensidade foram observados na faixa de temperatura de 550 a 700 °C, os quais se encontram destacados em ampliações inseridas (Figura 1a). O evento com o ponto de inflexão próximo de 650 °C é típico de decomposição de $CaCO_3$ e/ou desorção do CO_2 a partir de CaO .²⁸ Tanto o $CaCO_3$ quanto o CO_2 adsorvido podem ser formados nos eventos anteriores, devido à liberação de CO_2 . Este resultado sugere que, na amostra final, uma fração do cálcio se encontra em fase segregada (CaO). No entanto, a

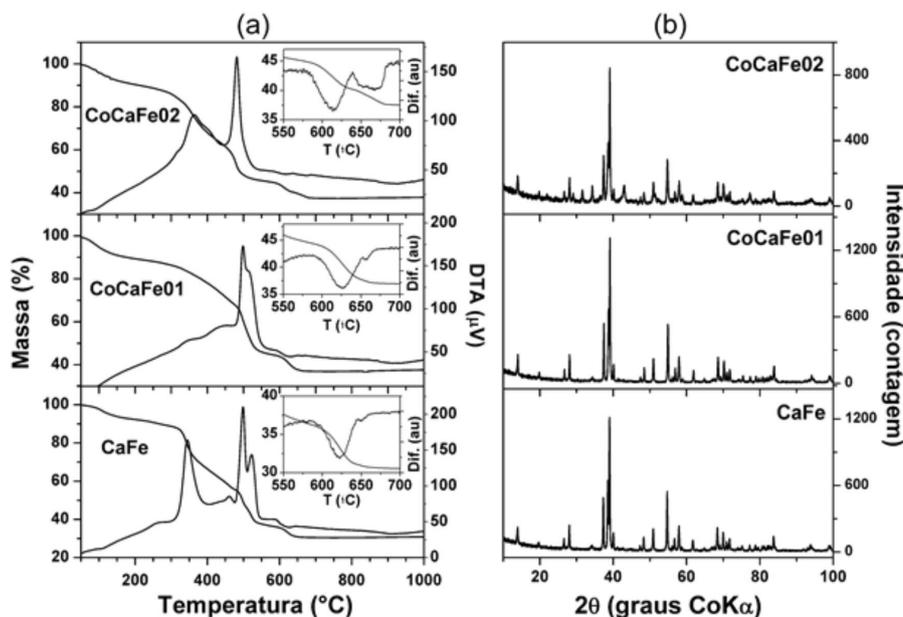


Figura 1. Curvas termogravimétricas e termodiferenciais após tratamento térmico em 300 °C (a), e difratogramas obtidos após calcinação em 700 °C (b), para as diferentes amostras

fase proposta ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) também pode adsorver CO_2 , cuja dessorção deve ocorrer próximo da temperatura de 620 °C.

Não foram observados eventos térmicos em temperaturas acima de 700 °C, o que justifica a realização do segundo tratamento térmico a 700 °C por 2 horas para formar uma fase cristalina dos óxidos e remover completamente os precursores orgânicos residuais.

Com o intuito de verificar quais fases cristalinas foram formadas devido ao tratamento térmico imposto, as amostras calcinadas a 700 °C foram submetidas ao processo de difração de raios-X (DRX), cujos resultados são apresentados na Figura 1b. Os difratogramas mostram a $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ como fase principal para todas as amostras. Esta fase corresponde à estrutura ortorrômbica com grupo espacial Pnma (ICSD 015 059, JCPDS 01-071-2264).

Os difratogramas não evidenciam qualquer alteração estrutural significativa devido à adição de pequena quantidade de Co, a qual é de 4,3% em peso para a amostra CoCaFe01. No entanto, após a realização do refinamento pelo método de Rietveld,²⁹ observa-se que os parâmetros de rede da amostra CoCaFe01 apresenta pequena modificação (Tabela 1). Enquanto os parâmetros a e c apresentam pequeno decréscimo, b sofre aumento. Ou seja, a estrutura continua sendo ortorrômbica, no entanto a célula unitária apresenta dimensões um pouco distintas. Este resultado sugere que o Co foi incorporado na estrutura da fase de ferrita de cálcio.

Como consequência do acréscimo do teor de Co, 8,6% em peso de Co para a amostra CoCaFe02, é observada uma pequena mudança no perfil de DRX (Figura 2); porém, o difratograma mostra picos referentes às fases de CaCO_3 e Co_3O_4 em adição a $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

Os dados do processo de refinamento apresentados na Tabela 1 mostram parâmetros de rede semelhantes para as fases $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ nas amostras CaFe e CoCaFe02. Este resultado indica que, pela metodologia empregada, a adição de pequena proporção de Co possibilita sua incorporação na fase de ferrita de cálcio, enquanto que uma grande quantidade de Co promove a segregação de fases, na temperatura de calcinação considerada (700 °C). Os resultados corroboram a análise de TG (Figura 1a), a qual mostra um evento mais significativo na faixa de temperatura de 550 a 700 °C para a amostra CoCaFe02, que pode ser devido à decomposição térmica de CaCO_3 .

O diâmetro médio de cristalito calculado para a fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (Tabela 1) é menor após a adição de superior teor de Co (amostra CoCaFe02). Considerando o processo de segregação de fases observado na Figura 1b e destacado na Tabela 1, a adição de maior teor de cobalto tornou o meio menos favorável à formação da fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Em tais condições é aceitável que o crescimento do cristalito da fase ferrita de cálcio seja inibido, se comparado ao sistema que não contém cobalto.

Geralmente, uma linha base no padrão de DRX com sinal de baixa intensidade relativa, como observado na Figura 1b, sugere um elevado grau de cristalização, o que normalmente reflete em valores pouco expressivos das propriedades morfológicas. Com a finalidade de determinar tais propriedades, as amostras foram submetidas à isoterma de adsorção/dessorção de N_2 (Figura 2a). As isotermas são típicas de materiais com baixa área superficial e volume de poros. Estas características estão correlacionadas com a formação de fases cristalinas, e com partículas de dimensões relativamente elevadas.

Tabela 1. Parâmetros estruturais calculados usando o método de refinamento de Rietveld

Amostra	Fase cristalina	Grupo espacial	Mol (%)	*Diâmetro de cristalito (nm)	Parâmetros de rede a, b, c (Å)
CaFe	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	Pnma	100	41(4)	5,4233; 14,7793; 5,5944
CoCaFe01	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	Pnma	100	42(5)	5,4089; 14,7942; 5,5825
CoCaFe02	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	Pnma	83	34(2)	5,4207; 14,7777; 5,5908
	CaCO_3	P63/mmc	13	27(2)	4,1220; 4,1220; 8,4823
	Co_3O_4	Fd-3 ms	4	-	8,1047; 8,1047; 8,1047

* Diâmetro médio de cristalito calculado usando a equação de Scherrer.³⁰

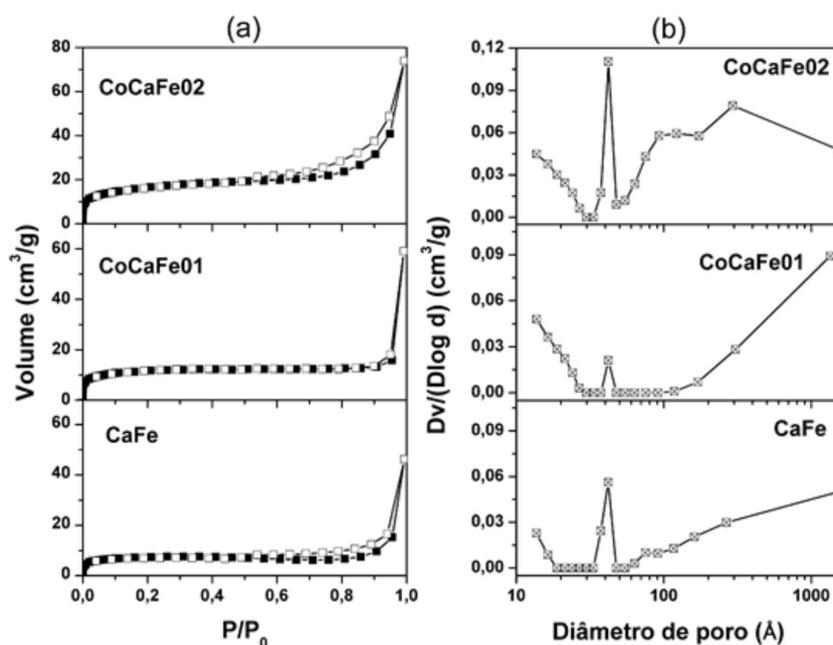


Figura 2. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (a) e distribuição de diâmetro dos poros (b) para as amostras calcinadas a 700 °C. Os símbolos cheios representam os dados de adsorção, e os símbolos abertos representam os dados de dessorção

Tal aglomeração de partículas ocorre em materiais que são sujeitos a um processo de aquecimento a temperaturas elevadas (700 °C).

O aumento notável do volume adsorvido de N₂ em elevados valores de pressão relativa (P/P₀), mostrado na Figura 2a, sugere adsorção em material não-poroso ou macroporoso. No entanto, os perfis da isoterma para P/P₀ até 0,5 apontam para a presença de pequena fração de microporos em todas as amostras. Curiosamente, as isotermas indicam a ocorrência de aumento no volume de microporos devido à adição de Co, o que é mais perceptível na isoterma da amostra CoCaFe02.

A Figura 2 mostra que enquanto as isotermas das amostras CaFe e CoCaFe02 sugerem uma mistura de isotermas do tipo I e III e histerese H3, de acordo com a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), a amostra CoCaFe01 sugere uma mistura de tipo I e II.³¹ Naturalmente, essas alterações são também observadas na curva de distribuição de diâmetro de poro (Figura 2b), na qual todos os perfis sugerem a presença de micro e macroporos, com uma baixa quantidade na faixa de mesoporos (20 a 500 Å), principalmente para a amostra CoCaFe02.

A Tabela 2 resume as propriedades morfológicas das amostras mostradas na Figura 2, bem como a composição elementar determinada utilizando fluorescência de raios-X. Foi observado aumento linear no valor da área superficial (método BET),³² devido à quantidade de Co adicionado. Comportamento semelhante é observado para o volume de poros. Esses dados corroboram os resultados de DRX, que apontam para a segregação de fase devido à adição Co. A separação de fases pode resultar em um processo de sinterização menos expressivo, que pode produzir uma amostra com porosidade e área superficial superior.³³

Tabela 2. Propriedades texturais determinadas a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio e, composição elementar determinada usando fluorescência de raios-X

Amostra	S (m ² /g)	V# (cm ³ /g)	Composição elementar (%m)		
			Fe	Ca	Co
CaFe	24	0,006	66,8	33,0	-
CoCaFe01	41	0,011	60,0	31,8	8,0
CoCaFe02	57	0,025	53,7	30,0	16,0

Volume de poros em P/P₀ igual a 0,995.

As propriedades morfológicas das amostras também foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), e as imagens são mostradas na Figura 3. Apesar da diferença de ampliação entre as amostras, 59,5, 44,9 e 64,4 (mil vezes), as imagens possibilitam distinguir morfológicamente as amostras. A imagem da amostra CaFe evidencia uma rede estrutural formada pelo entrelaçamento de aglomerados sinterizados. A amostra CoCaFe01, que tem uma pequena quantidade de Co adicionado, mostra uma rede semelhante; no entanto, os poros são maiores do que na amostra CaFe.

Por outro lado, a imagem da amostra CoCaFe02, que tem maior teor de Co, mostra uma distribuição porosa menos regular e/ou um aumento na aglomeração irregular, assim como quantidade maior de partículas segregadas.

Esta observação confirma os resultados de DRX (Figura 1b), que mostraram a presença das fases de CaCO₃ e Co₃O₄, além de Ca₂Fe₂O₅ na amostra CoCaFe02. Os diâmetros de poros observados utilizando MEV são maiores do que aqueles determinados por meio das isotermas de adsorção/dessorção de N₂, porém, a mudança morfológica devido à adição de Co segue o mesmo comportamento para ambas as técnicas.

Com o objetivo de obter informação relacionada com o efeito da adição de Co sobre a estabilidade de fase Ca₂Fe₂O₅ em meio aquoso,

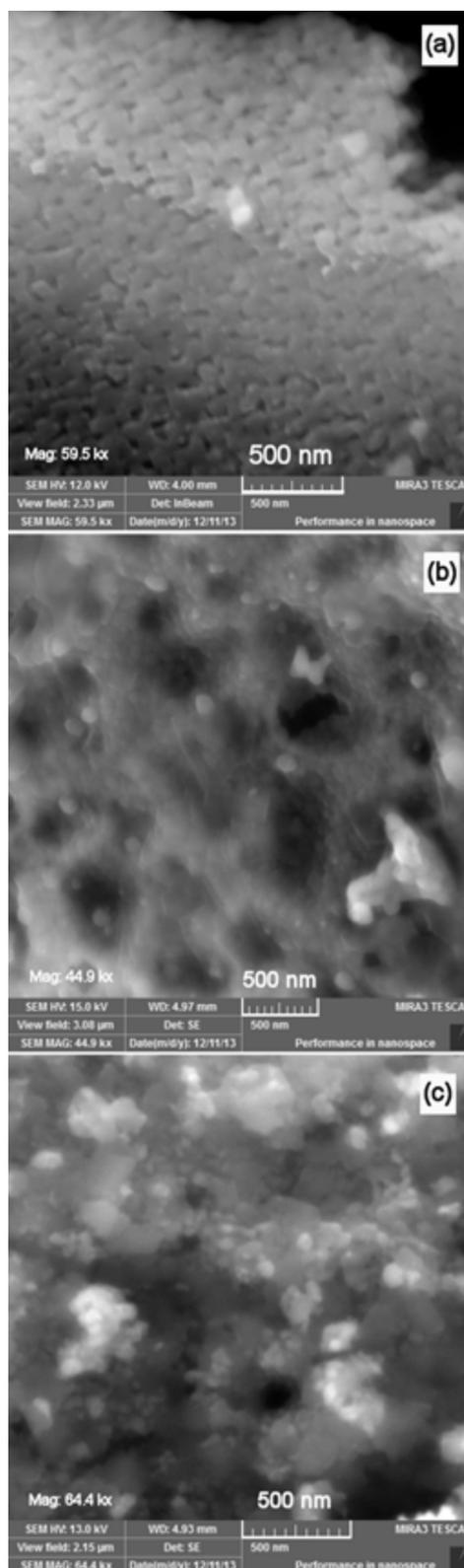


Figura 3. Microscopia eletrônica de varredura das amostras calcinadas a 700 °C: (a) CaFe, (b) CoCaFe01, e (c) CoCaFe02

o teste fotocatalítico foi realizado para todas as amostras. Para evitar ou minimizar a excitação direta do AM foi utilizada uma fonte de luz com comprimento de onda (λ) de 367 nm.³⁴ A Figura 4 mostra o desempenho fotocatalítico das amostras na degradação do AM, sob borbulhamento de ar. Encontra-se exposto também a contribuição da fonte de luz ultravioleta ($\lambda = 367$ nm), sem catalisador, a qual não

é significativa. Antes do ensaio catalítico a mistura foi mantida no escuro durante 60 minutos (sob borbulhamento de gás) para assegurar a estabilização do processo de adsorção, cujos valores foram inferiores a 4%. Em tais condições de reação, o melhor desempenho é apresentado pela amostra CaFe, com 32% de degradação do AM depois de 300 min, que é um valor baixo.^{35,36} No entanto, o objetivo do presente trabalho consiste em investigar a estabilidade da fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ no meio aquoso e o efeito da adição de Co nas propriedades da amostra. Portanto, uma baixa taxa de degradação do AM não afeta o objetivo do trabalho.

Os dados apresentados na Figura 4 mostram que a adição de Co possui efeito negativo sobre o desempenho catalítico, o qual foi mais pronunciado com a adição de uma pequena quantidade de Co (CoCaFe01). É interessante lembrar que os resultados observados na DRX sugerem a incorporação de Co na fase de ferrita de cálcio na amostra CoCaFe01. Portanto, a Figura 4 sugere que a incorporação de Co diminui a estabilidade da fase, resultando no inferior desempenho fotocatalítico. Os diâmetros de poros maiores nas amostras CoCaFe01 e CoCaFe02, resultados obtidos por adsorção de N_2 , também deve ser considerado, visto que a ação química pode ser facilitada. Se ocorrer uma alteração química na superfície da amostra, a interação do substrato (adsorção) é afetada. Esta mudança química foi mencionada por Yang *et al.*,⁴ sendo observada a formação da fase de CaCO_3 . Deste modo, um diâmetro de poro maior pode facilitar a cinética do processo de mudança de fase.

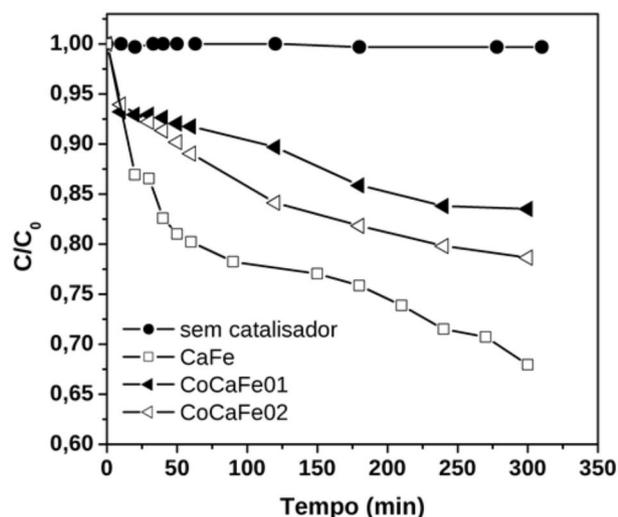


Figura 4. Degradação fotocatalítica do AM promovida pelas diferentes amostras sob fluxo (borbulhamento) de ar ($20 \text{ cm}^3/\text{min}$). Amostras calcinadas a 700°C

Por outro lado, se o sítio fotocatalítico for derivado do octaedro FeO_6 , como sugerido por Yang *et al.*,⁴ um desempenho catalítico inferior para o CoCaFe01 é consistente com os dados de DRX. Visto que a substituição do Fe por Co ocorre também na posição octaédrica, pode haver um número relativamente menor de sítios FeO_6 na estrutura cristalina, relativa à amostra CoCaFe01.

É interessante notar a diminuição acentuada da relação C/C_0 no início do processo de irradiação (10 a 20 min), o que é mais significativo para a amostra CaFe; após a íngreme degradação inicial do AM esta torna-se moderada para todas as amostras. Comportamento semelhante foi descrito por Yogi *et al.*,³⁵ que atribuiu à formação do leuco azul de metileno (LAM), uma forma reduzida do AM. O LAM seria formado devido à reação do elétron foto excitado na banda de condução com o AM. No entanto, nossos dados não apontam para a formação de LAM em solução.

O procedimento experimental usado neste trabalho, aplicação em sistema aquoso com um fluxo de ar atmosférico (borbulhando) durante o ensaio catalítico, pode favorecer a interação entre o CO_2 e o óxido de cálcio a partir do catalisador. Esta interação pode resultar na mudança de fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ com formação de CaCO_3 . Para verificar esta mudança de fase, as amostras foram submetidas à DRX após o processo catalítico. Os difratogramas são apresentados na Figura 5 e alguns dados de DRX estão resumidos na Tabela 3. Não foi observada a fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ em nenhuma das amostras após o teste fotocatalítico, porém o CaCO_3 foi identificado como a principal fase em todas as amostras.

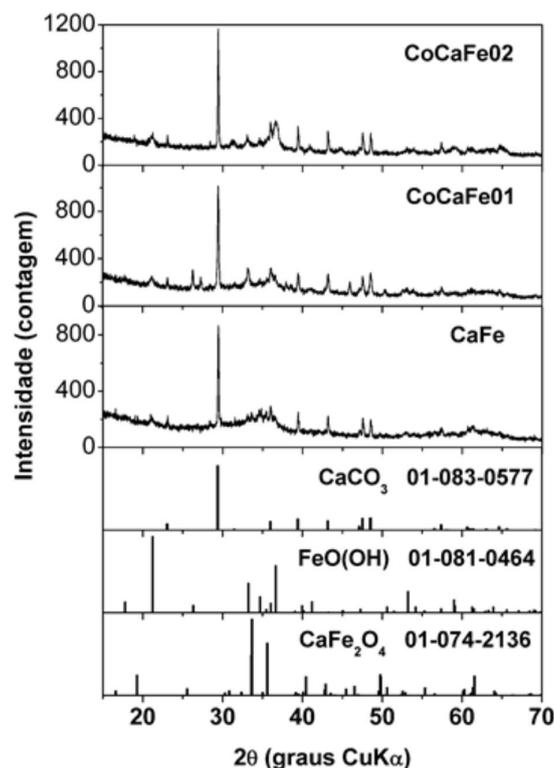


Figura 5. Difratograma das amostras (CaFe, CoCaFe01 e CoCaFe02) após o processo catalítico conduzido sob fluxo de ar

Apesar das semelhanças entre os difratogramas, os resultados apresentados na Tabela 3 destacam que a adição de Co afeta a fase final formada. Enquanto a amostra CaFe apresenta as fases CaCO_3 (calcita), FeO(OH) e CaFe_2O_4 , a amostra CoCaFe01 apresentou a formação de uma segunda fase de carbonato de cálcio com estrutura de aragonita. A amostra CoCaFe02 apresentou também a fase cristalina do óxido de cobalto, a qual foi detectada mesmo antes do teste fotocatalítico.

Tabela 3. Dados de DRX para as amostras após o teste fotocatalítico sob fluxo de ar

Amostra	Fase cristalina	Grupo espacial	Mol (%)	C^* (nm)
CaFe	CaCO_3	R-3c	80	96(12)
	FeO(OH)	Pbnm	12	87(11)
	CaFe_2O_4	Pbnm	8	
CoCaFe01	CaCO_3	R-3c	44	45(8)
	CaCO_3	Pmnc	39	46(14)
	FeO(OH)	Pbnm	16	124(43)
CoCaFe02	CaCO_3	R-3c	75	104(14)
	Co_3O_4	Fd-3m	2	9(1)
	FeO(OH)	Pbnm	23	18(2)

* Diâmetro médio de cristalito calculado usando a equação de Scherrer.³⁰

A inferior intensidade dos picos de difração das amostras após o processo catalítico (Figura 5) em relação às amostras anteriormente aos testes catalíticos (Figura 1b) é notável. O pico de reflexão em $2\theta = 29,5^\circ$ é característico da fase cristalina de CaCO_3 com grupo espacial R3-c. Ao comparar com os padrões adicionados na Figura 5, os resultados de DRX sugerem que CaCO_3 é a fase principal, o que indica que o ferro se encontra majoritariamente como material amorfo.

Após o teste catalítico, as amostras também foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observar possíveis alterações morfológicas. Os resultados apresentados nas Figuras 6a e 6b mostram aglomerados facetados na amostra CaFe. Para verificar a composição dessas estruturas, foi realizada espectroscopia de energia dispersiva (EDS) da superfície da amostra, com monitoramento dos teores de Ca e Fe, conforme a linha indicada na Figura 6b.

As Figuras 6e e 6f mostram as composições relativas de Ca e Fe, respectivamente, ao longo da linha indicada na Figura 6b. O teor de Fe nas partículas facetadas da amostra CaFe é extremamente pequeno, enquanto a porcentagem de Ca é elevada. Os aglomerados facetados são compostos essencialmente de Ca, e com base nos resultados de EDS (Tabela 4) é possível confirmar que as partículas são CaCO_3 , conforme presença mostrada por XRD (Figura 5 e Tabela 3). A

porção granular em torno dos cristais tem um elevado teor de Fe, o que é provavelmente devido a hidróxido de ferro e/ou óxido de ferro a partir da fração amorfa.

Tabela 4. Dados de análise de EDS das estruturas observadas na amostra CaFe

Elementos	Mássica %	Atômica %	Composto	Fórmula
Carbono	18,695	26,916	68,500	CO_2
Cálcio	21,596	9,318	30,217	CaO
Ferro	0,997	0,309	1,283	FeO
Oxigênio	58,711	63,458	-	-

Voltagem (kV) = 15,0, Tempo de aquisição = 15 s.

As imagens das Figuras 6c e 6d mostram a aparência morfológica das amostras CoCaFe01 e CoCaFe02, respectivamente. Porém, as porções digitalizadas não mostram a mesma estrutura geométrica como a amostra CaFe. A amostra CoCaFe01 apresenta aspecto esponjoso, enquanto a amostra CoCaFe02 exhibe elevada aglomeração, o que impede a distinção de estruturas específicas na porção analisada. Resumidamente, as amostras CoCaFe01 e CoCaFe02 apresentam estruturas mal organizadas.

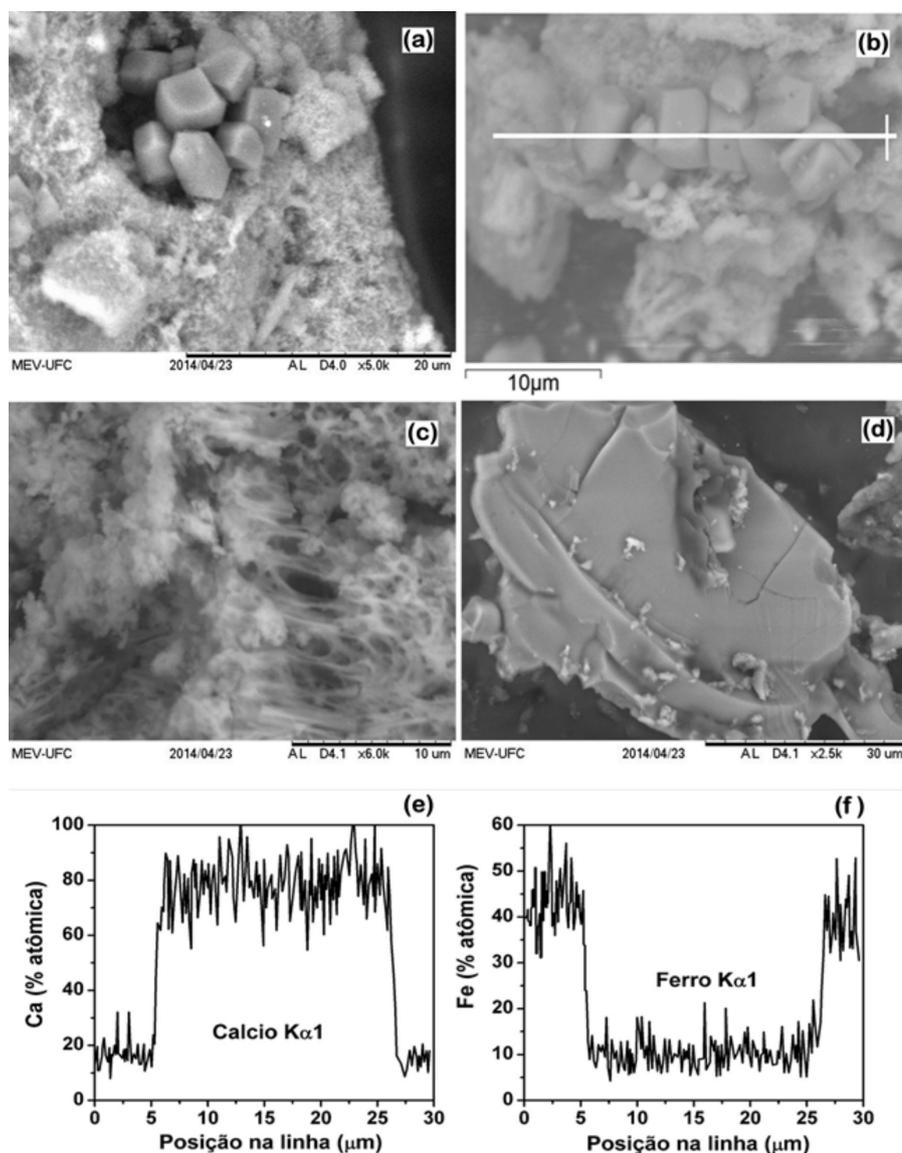


Figura 6. Microscopia Eletrônica de varredura das amostras após o teste fotocatalítico. (a) CaFe, (b) CaFe com linha de varredura de EDS, (c) CoCaFe01, (d) CoCaFe02, (e) fração de Ca, e (f) fração de Fe

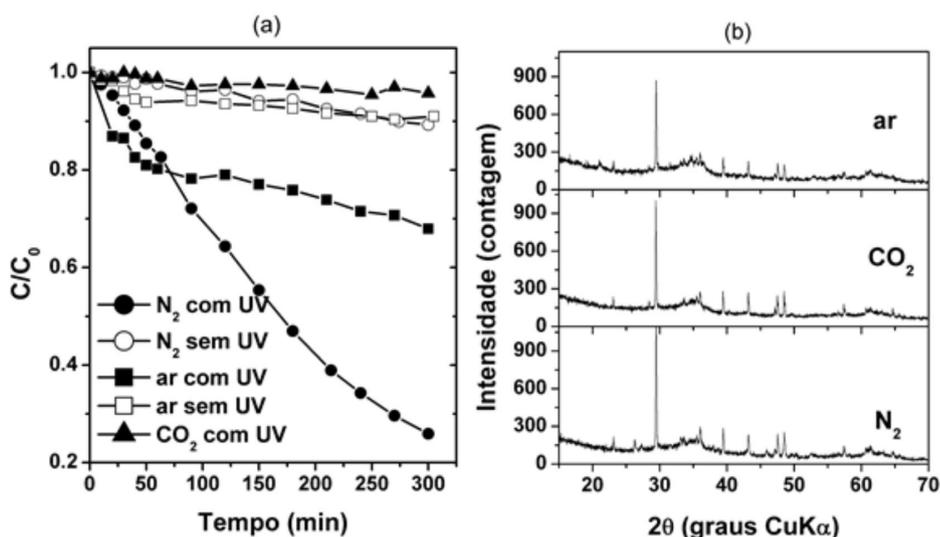


Figura 7. Degradação fotocatalítica do AM obtida com a amostra CaFe (a), e difratogramas da amostra CaFe após o processo fotocatalítico (b). Testes conduzidos sob borbulhamento de diferentes gases, fluxo = $20 \text{ cm}^3/\text{min}$. E amostra calcinada a 700°C

Em contraste com trabalho anterior,⁴ os dados aqui apresentados não mostram a presença da fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ após o teste catalítico. Portanto, sugere-se que a fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ interage facilmente com dióxido de carbono na presença de água para produzir CaCO_3 e FeO(OH) . A interação entre CO_2 e ferrita de cálcio pode ocorrer de tal modo que afeta o desempenho fotocatalítico. Deve ser destacado que os dados apresentados na Figura 4 foram obtidos a partir do teste realizado utilizando fluxo de ar atmosférico, o qual contém baixa concentração de CO_2 . Portanto, para verificar o efeito do CO_2 sobre o desempenho fotocatalítico e estabilidade de fase, a amostra CaFe foi submetida a teste fotocatalítico sob fluxo de N_2 (borbulhando) e também sob o fluxo de CO_2 (borbulhando). Os resultados destes testes são apresentados na Figura 7, e para fins de comparação, os dados do teste sob fluxo de ar são novamente apresentados.

Tanto sob borbulhamento do gás N_2 ou do gás CO_2 , não é observada a diminuição acentuada da razão C/C_0 nos primeiros 10 minutos de irradiação, descartando-se assim a possível formação de LAM.

Geralmente, acredita-se que a oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos envolve a produção de radicais, tais como hidroxila (OH^\bullet) e superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$).³⁵ Em outras palavras, o processo é iniciado quando um fóton com energia suficiente interage com o sólido (catalisador) e promove um elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron / buraco (e^-/h^+). O par e^-/h^+ pode recombinar ou reagir com substâncias, isto é, um doador de elétron (OH) ou aceitador (O_2), adsorvido na sua superfície. Os produtos destas reações são os radicais OH^\bullet e $\text{O}_2^{\bullet-}$, que são capazes de oxidar compostos orgânicos; adicionalmente, o par elétron/buraco fotogerado também pode reagir diretamente com o composto orgânico adsorvido na superfície do catalisador.³⁴⁻³⁷

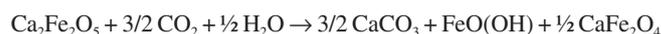
Portanto, considerando a presença ou ausência de oxigênio (O_2) disperso no meio reacional, se o catalisador em estudo produzir radicais superóxido, possivelmente a taxa de degradação do AM seria superior sob borbulhamento de ar atmosférico. No entanto, a Figura 7a mostra inferior taxa de degradação do AM no teste realizado sob fluxo de ar, se comparado com o ensaio realizado sob fluxo de N_2 . Portanto, se o par elétron / buraco (e^-/h^+) é formado no material aplicado, os resultados sugerem que a degradação do AM é promovida principalmente pelo radical OH^\bullet e/ou por reação direta entre o AM e o par elétron/buraco fotogerado.³⁴

Curiosamente, quando o gás CO_2 é borbulhado na solução, em substituição ao ar ou N_2 , a degradação do AM atinge uma fração inferior à obtida quando o teste foi realizado sob borbulhamento

de ar ou N_2 , mesmo sem irradiação UV. Portanto, o efeito do CO_2 é claro e significativo.

Após o teste catalítico sob irradiação UV, as amostras foram submetidas à DRX para verificar se o efeito do CO_2 exerce influência sobre a fase final obtida. Os resultados apresentados na Figura 7b mostram que CaCO_3 (calcita) é a fase principal em todas as amostras. Os difratogramas indicam a presença da fase CaFe_2O_4 ; no entanto, em baixa fração.

Os resultados apresentados nas Figuras 7a e 7b mostram que, independente da degradação do AM, a estrutura da fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ é completamente destruída em meio aquoso e na presença de CO_2 . Considerando-se as fases detectadas após o processo catalítico e tendo em mente que uma fração da amostra é amorfa, os resultados sugerem a seguinte reação:



Os resultados do processo fotocatalítico aqui apresentado sugerem que o CO_2 é fornecido de diferentes maneiras para a reação acima. Sob fluxo de N_2 , o CO_2 é fornecido pela degradação do AM. Sob fluxo de ar, o CO_2 é fornecido pela degradação do AM, mas também por estar presente na mistura gasosa. Quando sob borbulhamento do gás CO_2 puro, possivelmente ocorre elevada solubilização do CO_2 na solução aquosa, e este excesso de CO_2 no meio facilita a reação entre o CO_2 e o sólido.

Portanto, a atividade fotocatalítica da fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ é significativamente afetada pela presença de CO_2 , o que é uma consequência da instabilidade da fase, a qual pode ser devida às vacâncias de oxigênio da rede cristalina. É importante salientar que, durante o tempo de adsorção no escuro antes do ensaio catalítico, os gases foram borbulhados através das soluções de amostra. Adicionalmente, para os testes conduzidos na ausência de irradiação UV, as conversões de AM apresentaram valores similares para os diferentes gases, tal como mostrado na Figura 7a.

Com base no presente estudo, não estão disponibilizados dados suficientes para suportar a proposta de um mecanismo para o processo. No entanto, os dados apresentados sugerem a ocorrência de reação entre o sólido e o composto orgânico em solução aquosa, a qual é promovida pela irradiação UV. Porém, tal reação química leva à destruição da fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. A adição de CO_2 revela a instabilidade da fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ no meio aquoso, por meio da reação entre $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ e CO_2 , que pode ser facilitada pelas vacâncias de oxigênio na rede

cristalina, visto ser esta uma propriedade do material que tem incentivado estudos relativos a sua atividade catalítica.^{14,15}

CONCLUSÃO

A fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ foi sintetizada com sucesso utilizando o método Pechini; no entanto, a substituição de ferro por cobalto, na estrutura cristalina, ocorre apenas em baixa fração para a temperatura aplicada. A adição de uma grande quantidade de cobalto na composição de partida promove a segregação de fases. Os resultados da caracterização mostram que a fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ não apresenta estabilidade sob condições fotocatalíticas. A degradação do azul de metileno é significativamente afetada pela presença de CO_2 , o que se acredita ser devido à instabilidade da fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ em sistemas aquosos. Substituindo ferro pelo cobalto não melhora a estabilidade de fase, mas diminui a conversão de azul de metileno, o que sugere que o ferro tem um papel na degradação de azul de metileno.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Ministério de Ciência e Tecnologia – MCT, ao Conselho Nacional para o Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo suporte, e ao Dr. J. M. Sasaki (Laboratório de Raios X) pelas medidas de DRX.

REFERÊNCIAS

1. Krüger, H.; Kahlenberg, V.; Petříček, V.; Phillip, F.; Wertl, W.; *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 1515.
2. Asenath-Smith, E.; Lokuhewa, I. N.; Misture, S. T.; Edwards, D. D.; *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 1670.
3. Li, Q.; Sun, L.; Huo, L.; Zhao, H.; Grenier, J. C.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 9151.
4. Yang, Y.; Cao, Z.; Jiang, Y.; Liu, L.; Sun, Y.; *Mater. Sci. Eng., B* **2006**, *132*, 311.
5. Shaula, A. L.; Pivak, Y. V.; Waerenborgh, J. C.; Gaczyński, P.; Yaremchenko, A. A.; Kharton, V. V.; *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 2923.
6. Grenier, J. C.; Pouchard, M.; *Mater. Res. Bull.* **1973**, *8*, 1413.
7. Grenier, J. C.; Pouchard, M.; Hagenmuller, P.; *Mater. Res. Bull.* **1976**, *2*, 721.
8. Li, Q.; Sun, L.; Zeng, X.; Zhao, H.; Huo, L.; Grenier, J. C.; Bassat, J. M.; Mauvy, F.; *J. Power Sources* **2013**, *238*, 11.
9. Berastegui, P.; Eriksson, S. G.; Hull, S.; *Mater. Res. Bull.* **1999**, *34*, 303.
10. Waerenborgh, J. C.; Tsipis, E. V.; Auckett, J. E.; Ling, C. D.; Kharton, V. V.; *J. Solid State Chem.* **2013**, *205*, 5.
11. Silva, C. C.; Sombra, A. S. B.; *Mater. Sci. Appl.* **2011**, *2*, 1349.
12. Grosvenor, A. P.; Ramezanipour, F.; Derakhshan, S.; Maunders, C.; Botton, G. A.; Greedan, J. E.; *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 9213.
13. Berastegui, P.; Eriksson, S. G.; Hull, S.; *Mater. Res. Bull.* **1999**, *34*, 303.
14. Shin, S.; Hatakeyama, Y.; Ogawa, K.; Shimomura, K.; *Mater. Res. Bull.* **1979**, *14*, 133.
15. Isupova, L. A.; Tsybulya, S. V.; Kryukova, G. N.; Budneva, A. A.; Paukshtis, E. A.; Litvak, G. S.; Ivanov, V. P.; Kolomiichuk, V. N.; Pavlyukhin, Y. T.; Sadykov, V. A.; *Kinet. Catal.* **2002**, *43*, 122.
16. Zhu, X.; Wang, H.; Cong, Y.; Yang, W.; *Catal. Lett.* **2006**, *111*, 179.
17. Marchukov, P.; Geick, R.; Brotzeller, C.; Treutmann, W.; Rudashevsky, E. G.; Balbashov, A. M.; *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 13538.
18. Auckett, J. E.; McIntyre, G. J.; Avdeev, M.; Bruyn, H. D.; Tan, T. T.; Li, S.; Ling, C. D.; *J. Appl. Cryst.* **2015**, *48*, 273.
19. Azzoni, C. B.; Mozzati, M. C.; Massarotti, V.; Capsoni, D.; Bini, M.; *Solid State Sci.* **2007**, *9*, 515.
20. Xue, B.; Luo, J.; Zhang, F.; Fang, Z.; *Energy* **2014**, *68*, 584.
21. Zhang, Z.; Wang, W.; *Mater. Lett.* **2014**, *133*, 212.
22. Shaula, A. L.; Pivak, Y. V.; Waerenborgh, J. C.; Gaczyński, P.; Yaremchenko, A. A.; Kharton, V. V.; *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 2923.
23. Ikawa, J.; Komai, S.; Hirabayashi, D.; Ya'ning, F.; Lei, M.; Suzuki, K.; *Proceedings of International Symposium on EcoTopia Science* **2007**, *ISETS07*, 959.
24. Pechini, M. P.; *US pat.* **3,330,697** **1967**.
25. Braga, T. P.; Sales, B. M. C.; Pinheiro, A. N.; Herrera, W. T.; Baggio-Saitovitch, E.; Valentini, A.; *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 1383.
26. Candeia, R. A.; Bernardi, M. I. B.; Longo, E.; Santos, I. M. G.; Souza, A. G.; *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 569.
27. Carreño, N. L. V.; Leite, E. R.; Santos, L. P. S.; Lisboa-Filho, P. N.; Longo, E.; Araújo, G. C. L.; Barison, A.; Ferreira, A. G.; Valentini, A.; Probst, L. F. D.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 935.
28. Santos, R. C. R.; Vieira, R. B.; Valentini, A.; *J. Catal.* **2014**, *2014*, 1.
29. Rietveld, H. M.; *Acta Cryst.* **1967**, *22*, 151.
30. Patterson, A.; *Phys. Rev.* **1939**, *56*, 978.
31. Balbuena P. B.; Gubbins, K. E.; *Langmuir* **1993**, *9*, 1801.
32. Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1723.
33. Souza, N. A.; Silva, E. B.; Jardim, P. M.; Sasaki, J. M.; *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 4743.
34. Yan, X.; Ohno, T.; Nishijima, K.; Abe, R.; Ohtani, B.; *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *429*, 606.
35. Yogi, C.; Kojima, K.; Takai, T.; Wada, N.; *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 821.
36. Houas, A.; Lachheb, H.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C.; Herrmann, J.-M.; *Appl. Catal., B* **2001**, *31*, 145.
37. Wilhelm, P.; Stephan, D.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2007**, *185*, 19.