



Universidade de Brasília
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Modificação de Zeólita *BEA com óxido de ferro(III)

Giovana Magalhães dos Santos
Orientador: Prof. Dr. José Alves Dias

Dissertação de Mestrado

Brasília, DF

2021

Giovana Magalhães dos Santos

Modificação de Zeólita *BEA com óxido de ferro(III)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade de Brasília como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. José Alves Dias

Brasília, DF

2021

**FOLHA DE APROVAÇÃO**

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação da aluna **Giovana Magalhães dos Santos**, matrícula nº **19/0142774**, intitulada “**Modificação de Zeólita *BEA com óxido de ferro(III)**”, apresentada de maneira remota, em sessão pública transmitida via Plataforma Teams (®Microsoft), em 12 de Agosto de 2021.

Prof. Dr. José Alves Dias

Presidente da Banca

Prof. Dr. Idio Alves de Sousa Filho

Membro Titular Externo

Profa. Dra. Taís Augusto Pitta Garcia Cotta

Membro Titular IQ/UnB

Profa. Dra. Claudia Cristina Gatto

Membro Suplente

Em 12 de Agosto de 2021.

“[...] Quando o deixei, eu era apenas o aprendiz; agora eu sou o mestre.”

- Darth Vader

Agradecimentos

A minha família, por todo apoio, amor e dedicação que me proporcionam sempre. Em especial, meus pais, Verônica e Silvio, que são meus grandes amigos e estiveram dispostos a me ajudar e aconselhar ao longo dessa trajetória. Minha querida vó, Vera Lúcia, que é meu exemplo de amor, sempre me incentivando a ser uma pessoa melhor. Aos meus irmãos, Daniel e Bruno, por todo o apoio e incentivo.

Ao amor da minha vida, Enzo, por ser meu porto seguro, me incentivar, me aconselhar e sempre me amar de todo coração.

Ao meu gato, Biju Juliano, por ter aparecido de surpresa em minha vida e ter me alegrado em um momento de dificuldade. Obrigada por ser o gatinho mais perfeito do universo.

Aos professores Zeca e Sílvia, por serem profissionais exemplares. Sempre preocupados com meu bem estar, solícitos para qualquer tipo de dúvida e orientação. São professores excelentes, detentores de um enorme conhecimento, mas mesmo assim, pessoas humildes e batalhadoras. Muito obrigada por confiarem em mim e me acolherem na família LabCat, com tanto amor e carinho. Vocês são exemplos de vida e é uma honra poder trabalhar com vocês.

Aos meus queridos amigos do LabCat, que me acolheram com tanto amor e carinho, que hoje, os considero da família. Em especial, meu amigo Mateus por estar comigo, desde a graduação, compartilhando alegrias e tristezas, sempre mantendo nossa parceria e me ajudando nas dificuldades.

A minha melhor amiga, Amanda, que a 9 anos é uma das pessoas mais importantes da minha vida e que sempre esteve ao meu lado me apoiando, aconselhando e sendo a irmã que eu nunca tive, mas a vida me deu oportunidade de escolher.

Aos professores, que aceitaram o convite para participar da minha banca e puderam me auxiliar na produção de um bom trabalho.

A equipe da central analítica IQ/UnB, pelas indicações e ajudas na utilização dos equipamentos. Ao Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução do Instituto de Física da UFG, pela realização das análises de Raman, MET e MEV/EDS.

O presente trabalho foi realizado com apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Sumário

Listas de Abreviaturas e Acrônimos	viii
Lista de Tabelas	x
Listas de Figuras	xi
Resumo	xv
Abstract	xvi
Introdução e Objetivos	
Introdução.....	01
Objetivo geral.....	03
Objetivo específico.....	03
Fundamentação Teórica	
1.1 Zeólitas.....	05
1.1.1 Breve histórico das Zeólitas.....	05
1.1.2 Definição e características das Zeólitas.....	08
1.1.3 Propriedades ácidas das Zeólitas.....	11
1.1.3.1 Sítios ácidos de Brønsted.....	11
1.1.3.2 Sítios ácidos de Lewis.....	12
1.1.3.3 Influência da composição química e da estrutura nos sítios ácidos das Zeólitas.....	13
1.1.4 Zeólita *BEA.....	14
1.1.5 Modificações pós síntese em Zeólitas.....	18
1.1.5.1 Incorporação de metais de transição e seus óxidos em Zeólitas.....	18
1.2 Ferro.....	20
1.2.1 Óxido de Ferro(III).....	21
1.3 Catalisador Fe ₂ O ₃ /*BEA.....	23
Materiais e métodos	
2.1 Metodologia.....	27
2.1.1 Materiais.....	27
2.1.2 Preparo dos catalisadores.....	28
2.2 Caracterização dos catalisadores.....	30

2.2.1 Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	30
2.2.1.1 Digestão das amostras.....	30
2.2.1.2 Determinação do teor de Fe ₂ O ₃	30
2.2.2 Espectroscopia de Refletância difusa na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis DRS).....	33
2.2.2.1 Determinação do <i>band gap</i>	33
2.2.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....	33
2.2.4 Espectroscopia Raman.....	34
2.2.5 Difração de Raios X (DRX).....	34
2.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectrômetro de Energia Dispersiva de raios X (MEV/EDS).....	35
2.2.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão acoplada com Espectrômetro de Energia Dispersiva de raios X (MET/EDS).....	36
2.2.8 Análise textural.....	36
2.2.9 Investigação da acidez dos catalisadores.....	37
2.2.9.1 Adsorção gasosa de piridina (Py).....	37

Resultados e Discussão

3.1 Caracterização dos catalisadores.....	39
3.1.1 Determinação do teor de Fe ₂ O ₃	39
3.1.2 Espectroscopia de Refletância Difusa na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis DRS).....	40
3.1.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....	43
3.1.4 Espectroscopia Raman.....	45
3.1.5 Difração de Raios X (DRX).....	48
3.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectrômetro de Energia Dispersiva de raios X (MEV/EDS).....	51
3.1.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão acoplada com Espectrômetro de Energia Dispersiva de raios X (MET/EDS).....	55
3.1.8 Análise textural.....	61
3.1.9 Investigação da acidez dos catalisadores.....	64

Conclusões e Perspectivas

Conclusões.....	68
-----------------	----

Perspectivas.....	71
Referências	72
Apêndice A: Espectros de UV-Vis DRS e gráficos do cálculo da energia de <i>band gap</i> dos catalisadores.....	90
Apêndice B: Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ (77K) dos catalisadores.....	93
Apêndice C: Curvas de Análises Térmicas (TG/DTG/DTA).....	96

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

α -Fe₂O₃ – Óxido de Ferro(III), óxido férrico, Hematita;

Å – Ângstrom;

ASAP – Do inglês, *Accelerated surface area and porosimetry system* (Sistema acelerado de medição de superfície e poro);

*BEA - Zeólita Beta;

BEC – Polimorfo C, da estrutura da Zeólita *BEA;

BET – Brunauer, Emmet e Teller;

BJH – Barret, Joymer e Halenda

C% - Cristalinidade dos catalisadores, em porcentagem;

D_{hkl} – Tamanho médio de cristalito;

DRX – Difração de raios X;

DTA – Do inglês, *Differential thermal analysis* (Análise Térmica Diferencial);

DTG – Do inglês, *Derivative Thermogravimetry* (Termogravimetria Derivada);

EFAL – Do inglês, *Extra Framework Aluminum* (Espécie de alumínio fora da rede);

FAU – Zeólita Faujasita;

FER – Zeólita Ferrerita;

FT-IR – Do inglês, *Fourier-transform infrared spectroscopy* (Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier);

HBEA – Zeólita Beta na forma protônica;

hcp – Do inglês, *hexagonal close-packed* (Empacotamento hexagonal compacto);

IUPAC – Do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química Pura e Aplicada);

IZA – Do inglês, *International Zeolite Association* (Associação Internacional de Zeólitas);

JCPDS - Do inglês, *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (Comitê de Padrões de Difração de raios X de amostras em pó);

λ – Comprimento de Onda;

MET/EDS - Microscopia Eletrônica de Transmissão acoplada com Espectrômetro de Energia Dispersiva de raios X;

MEV/EDS – Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectrômetro de Energia Dispersiva de raios X;

MOR – Zeólita Mordenita;

NNN – Do inglês, *Next Nearest Neighbors* (Vizinhos seguintes mais próximos);

POA – Processos Oxidativos Avançados;

Py, C₅H₅N – Piridina;

SAB – Sítio ácido de Brønsted;

SAL – Sítio ácido de Lewis;

SBET – Área superficial específica;

SBU – Do inglês, *Structural SubUnits* (Subunidades de construção);

SDA - Do inglês, *structure directing agents* (Agentes direcionadores de estrutura);

S_{EXT} – Área externa;

S_{MICRO} – Área microporosa;

S_{MESO} – Área mesoporosa;

S_{TOT} - Área total;

TG – Termogravimetria;

TPD – Temperatura Programada de Dessorção;

TPR-H₂ - Redução à Temperatura Programada com Hidrogênio;

UV-Vis – Espectroscopia na região do Ultravioleta – Visível;

UV-Vis DRS – Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do Ultravioleta-Visível;

V_p – Volume total de poros;

V_μ - Volume de poro microporoso;

ZSM-5 – Do inglês, *Zeolite Socony Mobil 5* (Zeólita ZSM-5).

Lista de Tabelas

1.1. Classificação das zeólitas conforme o diâmetro de poro (Adaptado de GIANNETTO <i>et al.</i> , 1990).....	11
3.1. Quantidades calculadas (%) de óxido de ferro(III) (Fe_2O_3) nos catalisadores.....	39
3.2. Valores de <i>band gap</i> dos catalisadores.....	42
3.3. Principais frequências identificadas nos catalisadores em relação à HBEA.....	44
3.4. Cristalinidade Relativa (%) dos catalisadores.....	50
3.5. Tamanho de cristalito dos catalisadores.....	50
3.6. Propriedades Texturais dos catalisadores.....	62
3.7. Quantidade de piridina ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) quimicamente adsorvida no catalisador obtido por TG/DTG.....	65

Listas de Figuras

1.1. Propriedade das peneiras moleculares: Zeólita A. (a) molécula linear é adsorvida pela zeólita; (b) volume excessivo da molécula impede sua entrada nos poros da zeólita (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).....	06
1.2. Estruturas rochosas das zeólitas Analcima, Natrolina e Cancrinita, respectivamente (FMF, 2021), (RRUFF, 2021).....	06
1.3. Estruturas zeolíticas, (a) Faujasita natural ou das zeólitas X e Y; (b) Zeólita A sintética; (c) Sodalita (MASCARENHAS <i>et al.</i> , 2001. Adaptado: GIANNETTO <i>et al.</i> , 1990).....	07
1.4. Troca-iônica de Na ⁺ por Cd ²⁺ , seguida da reação com H ₂ S, leva a formação de CdS nas cavidades sodalitas da Zeólita Y (MASCARENHAS <i>et al.</i> , 2001).....	08
1.5. Estrutura de algumas zeólitas, de cima para baixo: Faujasita ou zeólitas Y e X; zeólita ZSM-12; zeólita ZSM-5 ou silicalita-1; zeólita ZSM-22 (WEITKAMP, 2000).....	10
1.6. Sítio Ácido de Brønsted (VALADARES, 2020).....	12
1.7. Desidratação do SAB para formação do sítio ácido de Lewis (VALADARES, 2020).....	13
1.8. Influência da razão Si/Al na força ácida das zeólitas (MACEDO, 2007).....	14
1.9. Estrutura 3D da Zeólita *BEA: (a) ao longo do plano [010]; (b) ao longo do plano [100]; (c) ao longo do plano [001]; (BÁRCIA <i>et al.</i> , 2005).....	15
1.10. Zeólita *BEA: (a) Estrutura 3D vista ao longo do plano [010]; (b) Anel de 12 membros visto ao longo <100>; (c) Anel de 12 membros visto ao longo [001]; (d) Subunidades de construção (Adaptado de BAERLOCHER <i>et al.</i> , 2007).....	16
1.11. Zeólita BEC: (a) Estrutura 3D vista ao longo do plano [001]; (b) Anel de 12 membros visto ao longo [001]; (c) Anel de 12 membros visto ao longo [100]; (d) Subunidades de construção (Adaptado de BAERLOCHER <i>et al.</i> , 2007).....	17

1.12. Hematita: (a) Mineral hematita, encontrado na Mongólia; (b) hematita finamente dividida (em pó), (Adaptado de RRUFF, 2021).....	21
1.13. Estrutura da hematita: (a) Oxigênios em empacotamento hexagonal compacto com os cátions distribuídos nos interstícios octaédricos; (b) Vista de baixo do eixo c mostrando a distribuição dos íons de Fe sobre uma camada de oxigênio no arranjo hexagonal do octaedro; (c) Arranjo octaédrico; (d) Modelo de bola e graveto da estrutura do tipo Coríndon; (e) O ₃ -Fe-O ₃ -Fe-O ₃ tripletos (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).....	22
1.14. Perfis de TPR-H ₂ dos catalisadores <i>CoHbeta</i> e <i>FeHbeta</i> e do suporte <i>Hbeta</i> (LONGATI <i>et al.</i> , 2014).....	24
1.15. Principais estruturas de Fe em <i>FeH-ZSM-5</i> (Fe/Al = 0,15; Si/Al = 22) e sua reorganização sob vaporização à 600 °C por 4 h. Especificação de Fe após evacuação à 450 °C por 3 h (SAZAMA <i>et al.</i> , 2013).....	25
2.1. Esquema da impregnação incipiente para a síntese dos catalisadores.....	29
2.2. Curva analítica para determinação da [Fe ²⁺].....	32
2.3. Esquema do sistema de adsorção de piridina (Adaptado: MÜLLER, 2017).....	37
3.1. UV-Vis DRS experimental (preto) e deconvoluído do catalisador 40% Fe ₂ O ₃ /*BEA.....	41
3.2. Espectros de FT-IR de α-Fe ₂ O ₃ , HBEA e dos catalisadores.....	43
3.3. Espectros Raman de HBEA e dos catalisadores.....	46
3.4. DRX dos catalisadores, em que (*) indica picos referentes aos planos cristalinos do α-Fe ₂ O ₃ e (°) aos planos cristalinos da zeólita HBEA.....	49
3.5. Micrografias eletrônicas de varredura do suporte HBEA, nas aproximações: (a) 1,500 vezes; (b) 5,000 vezes; 15,000 vezes; (d) EDS da amostra.....	51
3.6. Micrografias eletrônicas de varredura do cat. 10% Fe ₂ O ₃ /*BEA, nas aproximações: (a) 1,500 vezes; (b) 5,000 vezes; 15,000 vezes; (d) EDS da amostra.....	52

1.7. Micrografias eletrônicas de varredura do cat. 20% Fe ₂ O ₃ /*BEA, nas aproximações: (a) 1,500 vezes; (b) 5,000 vezes; 15,000 vezes; (d) EDS da amostra.....	54
3.8. Micrografias eletrônicas de varredura do cat. 40% Fe ₂ O ₃ /*BEA, nas aproximações: (a) 1,500 vezes; (b) 5,000 vezes; 15,000 vezes; (d) EDS da amostra.....	55
3.9. Micrografias eletrônicas de transmissão do suporte HBEA na escala nanométrica e seu gráfico de EDS.....	56
3.10. Micrografias eletrônicas de transmissão do cat. 10% Fe ₂ O ₃ /BEA na escala nanométrica e seu gráfico de EDS.....	58
3.11. Micrografias eletrônicas de transmissão do cat. 20% Fe ₂ O ₃ /BEA na escala nanométrica e seu gráfico de EDS.....	60
3.12. Micrografias eletrônicas de transmissão do cat. 40% Fe ₂ O ₃ /BEA na escala nanométrica e seu gráfico de EDS.....	61
3.13. Percentagem relativa baseada na área total (S _{TOT}) das áreas nos catalisadores.....	62
3.14. Espectros de FT-IR HBEA + Py adsorvida e catalisadores + Py adsorvida.....	65
A.1. UV-Vis DRS experimental (preto) e deconvoluído do catalisador 10% Fe ₂ O ₃ /*BEA.....	90
A.2. UV-Vis DRS experimental (preto) e deconvoluído do catalisador 20% Fe ₂ O ₃ /*BEA.....	91
A.3. <i>Band Gap</i> do catalisador 10% Fe ₂ O ₃ /*BEA.....	91
A.4. <i>Band Gap</i> do catalisador 20% Fe ₂ O ₃ /*BEA.....	92
A.5. <i>Band Gap</i> do catalisador 40% Fe ₂ O ₃ /*BEA.....	92
B.1. Isotermas de adsorção e dessorção de Nitrogênio 77 K - Fe ₂ O ₃	93
B.2. Isotermas de adsorção e dessorção de Nitrogênio 77 K - HBEA.....	94

B.3. Isotermas de adsorção e dessorção de Nitrogênio 77K: 10%_Fe ₂ O ₃ /*BEA.....	94
B.4. Isotermas de adsorção e dessorção de Nitrogênio 77K: 20%_Fe ₂ O ₃ /*BEA.....	95
B.5. Isotermas de adsorção e dessorção de Nitrogênio 77K: 40%_Fe ₂ O ₃ /*BEA.....	95
C.1. Curvas de TG/DTG/DTA - HBEA.....	96
C.2. Curvas de TG/DTG/DTA - HBEA + Py adsorvida.....	96
C.3. Curvas de TG/DTG/DTA - 10%_Fe ₂ O ₃ /*BEA.....	97
C.4. Curvas de TG/DTG/DTA - 10%_Fe ₂ O ₃ /*BEA + Py adsorvida.....	97
C.5. Curvas de TG/DTG/DTA - 20%_Fe ₂ O ₃ /*BEA.....	98
C.6. Curvas de TG/DTG/DTA - 20%_Fe ₂ O ₃ /*BEA + Py adsorvida.....	98
C.7. Curvas de TG/DTG/DTA - 40%_Fe ₂ O ₃ /*BEA.....	99
C.8. Curvas de TG/DTG/DTA - 40%_Fe ₂ O ₃ /*BEA + Py adsorvida.....	99

Resumo

Em busca de novos materiais na área de catálise heterogênea, os quais apresentem alta seletividade reacional, baixo custo de produção e possam ser reutilizados em diversos ciclos reacionais, a modificação das estruturas zeolíticas pela inserção de óxidos de metais de transição, vem se mostrando como uma boa alternativa para síntese de novos catalisadores. No presente trabalho, a estrutura zeolítica *BEA foi modificada pelo processo de impregnação incipiente com diferentes percentuais (10, 20 e 40% m/m) de óxido de ferro(III), visando a caracterização estrutural, morfológica e textural desses novos materiais catalíticos. Essas caracterizações foram realizadas pelas técnicas de UV-Vis, UV-Vis DRS, FT-IR, Raman, DRX, MEV, MET, por análises texturais e térmicas, demonstrando eficiência na inserção do óxido de ferro(III) na superfície do suporte zeolítico. Além desse óxido, foram detectadas outras espécies de ferro(III) que podem interferir na boa dispersão da espécie α -Fe₂O₃ na superfície do suporte, influenciando na natureza e quantidade de sítios ácidos presentes na sua estrutura. Importantes propriedades foram observadas como a manutenção da estrutura do suporte, elevada cristalinidade relativa (95% - 70%), presença da espécie α -Fe₂O₃ (fase cristalográfica hexagonal), *band gap* na faixa de 2,0 eV. Além disso, um aumento da mesoporosidade e área externa (excetuando o catalisador de 20% Fe₂O₃/*BEA) dos catalisadores e o aumento da quantidade de sítios ácidos para o catalisador de 10% Fe₂O₃/*BEA demonstraram que a síntese desses catalisadores foi satisfatória e que esses materiais apresentam propriedades promissoras (em especial, o catalisador de 10% Fe₂O₃/*BEA) para aplicação em catálise heterogênea, como por exemplo em processos oxidativos e fotocatalíticos.

Palavras-Chave: Zeólita *BEA, óxido de ferro(III), impregnação incipiente, compósitos óxido de ferro(III)/*BEA.

Abstract

In search of new materials in the area of heterogeneous catalysis, which present high reaction selectivity, low production cost and that can be reused in several reaction cycles, the modification of zeolitic structures by the insertion of transition metal oxides has shown to be a good alternative for the synthesis of new catalysts. In the present work, the zeolitic structure *BEA was modified by the incipient impregnation process, with different percentages (10, 20 and 40 wt.%) of iron(III) oxide, for the study of structural, morphological and textural characterization of this new catalytic material. These characterizations were carried out by the techniques of UV-Vis, UV-Vis DRS, FT-IR, Raman, XRD, SEM, TEM, textural and thermal analysis, demonstrating efficiency in the insertion of iron(III) oxide on the surface of the zeolitic support. In addition to this oxide, other iron(III) species were detected that may interfere with the good dispersion of the α -Fe₂O₃ species on the surface of the support, affecting the nature and quantity of acidic sites present in its structure. Important properties were observed, such as maintenance of the support structure, high relative crystallinity (95% - 70%), presence of α -Fe₂O₃ species (hexagonal crystallographic phase), band gap in the range of 2.0 eV. Moreover, an increase in mesoporosity and external area (except for the 20% Fe₂O₃/*BEA catalyst) of the catalysts and the increase in the quantity of acidic sites for the 10% Fe₂O₃/*BEA catalyst, demonstrated that the synthesis of these catalysts has been achieved. These materials have promising properties (especially, the 10% Fe₂O₃/*BEA catalyst) for application in heterogeneous catalysis, such as in oxidative and photocatalytic processes.

Keywords: **BEA Zeolite, iron(III) oxide, incipient impregnation, composites iron(III) oxide/*BEA.*

Introdução e Objetivos

Introdução

Em busca do desenvolvimento de novos materiais catalíticos que sejam seletivos e ao mesmo tempo, evitem a formação de subprodutos tóxicos, que ocasionam graves consequências ao meio ambiente e aos seres vivos, a utilização de zeólitas vem se mostrando uma boa alternativa para diversas aplicações na catálise heterogênea (SHELDON *et al.*, 2007), (YILMAZ; MÜLLER, 2009), (KHALEQUE *et al.*, 2020). A catálise de reações de craqueamento de petróleo (HOU *et al.*, 2017), (SAMMOURY *et al.*, 2018) isomerização de xileno e outras moléculas (GIANNETTO *et al.*, 1990), (CHU *et al.*, 2017), (ESCOLA *et al.*, 2018) alquilação do benzeno (SAZAMA *et al.*, 2016), produção de gasolina a partir do metanol (BJØRGEN *et al.*, 2008), desidratação catalítica do etanol (CLEMENTE *et al.*, 2019), troca iônica em detergentes (YAMANE; NAKAZAWA, 1986), (KOOHSARYAN *et al.*, 2020) adsorção de gases e de compostos em solução (LÓPEZ-FONSECA *et al.*, 2002), (ZANIN *et al.*, 2017) são algumas das diversas aplicações possíveis para estes materiais (LUNA; SCHUCHARDT, 2001), (YILMAZ; MÜLLER, 2009), (KHALEQUE *et al.*, 2020).

Essa ampla faixa de aplicação, que as zeólitas apresentam, é consequência das propriedades físico-químicas destes materiais (GIANNETTO *et al.*, 1990). Zeólitas são constituídas por uma estrutura cristalina tridimensional, formada por tetraedros (TO₄, em que T = Si, Al, B, Ga, Fe etc.) unidos entre si, através de átomos de oxigênio, o que proporciona a formação de uma estrutura tridimensional, com cavidades e canais de tamanhos bem definidos (peneiras moleculares), (GUINET; RIBEIRO, 2004). Dessa maneira, as zeólitas apresentam alta área superficial, capacidade de adsorção, presença de sítios ácidos, resistência química em condições de elevada temperatura, seletividade de forma, seletividade de reagentes e produtos (todas relacionadas as propriedades de

peneira molecular, devido aos tamanhos dos seus canais e cavidades), além de poderem ser facilmente removidas do meio reacional (SMART; MOORE, 1992), (ČEJKA *et al.*, 2010). Estas são vantagens que as tornam atrativas para a sua utilização na área de catálise heterogênea, na busca de catalisadores mais ambientalmente amigáveis (KHALEQUE *et al.*, 2020).

Diversos estudos têm sido desenvolvidos na busca de melhorias e de novas aplicações para este grupo de materiais. A alteração estrutural pós-síntese nas zeólitas mostrou-se uma alternativa para a obtenção de materiais com melhores capacidades catalíticas (NIWA *et al.*, 2010). Neste contexto, uma frequente alteração estrutural realizada em zeólitas é o processo de impregnação incipiente, em que é possível a inserção de elementos ou espécies químicas com diferentes propriedades, na superfície zeolítica, que funciona como uma espécie de suporte (CIOLA, 1981). As vantagens desse processo consistem em sua simplicidade e eficiência, seu baixo custo de produção, baixo volume de reagentes utilizados (quando comparado ao processo de impregnação aquosa) e a estabilização, pela própria estrutura zeolítica, das espécies ativas impregnadas (PARIENTE; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, 2018). Esses fatores possibilitam a remoção desse novo material catalítico do meio reacional e diminuem as chances de lixiviação das espécies ativas em meios reacionais aquosos, o que evita a formação de subprodutos tóxicos provenientes do catalisador (MAZUR *et al.*, 2018), (PARIENTE; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, 2018), atribuindo a esse catalisador um caráter ambientalmente amigável com relação tanto a sua síntese quanto a sua aplicação (reações em meio aquoso), (PARIENTE; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, 2018), (KHALEQUE *et al.*, 2020).

Dentre a classe dos materiais zeolíticos, a zeólita *BEA por ser uma zeólita com poros relativamente grandes, área superficial elevada, apresentar sítios ácidos, alta capacidade de adsorção e estabilidade de estrutura, vem se mostrando uma boa alternativa para ser utilizada como suporte na síntese de novos catalisadores (SHANG-BIN *et al.*, 1991), (MARTÍNEZ-FRANCO *et al.*, 2016), (SAZAMA *et al.*, 2016). Através do processo de impregnação incipiente é possível inserir elementos como, Fe ou mesmo óxidos de ferro, os quais, uma vez dispersos ao longo da estrutura zeolítica, proporcionarão novas propriedades químicas e físicas ao material, como capacidade redox (ZHENG *et al.*, 2015) e aumento da mesoporosidade do material (YANG *et al.*, 2019). Esses novos elementos, terão suas cargas estabilizadas pela própria estrutura zeolítica, o que evitaria sua possível lixiviação em meios reacionais, além do fato que a estrutura de canais e cavidades da zeólita *BEA poderá exercer sua seletividade de forma,

reagente e produto (propriedade de peneira molecular), auxiliando nos processos de degradação de moléculas orgânicas e gases poluentes (YANG *et al.*, 2019). Essas vantagens, tornam esse catalisador (Fe_2O_3 /*BEA) uma boa alternativa em diversas reações, como: decomposição de gases poluentes (LIU *et al.*, 2012), (OGURA *et al.*, 2014), (MARTÍN *et al.*, 2017), (CAMPISI *et al.*, 2019), (LIU *et al.*, 2019), reações de benzilação de Friedel-Crafts (CHOUDHARY *et al.*, 2002) e isomerização (STEKROVA *et al.*, 2015), processos oxidativos e fotocatalíticos (CORMA; GARCIA, 2004), (XU *et al.*, 2012) (MURCIA-LÓPEZ *et al.*, 2017). Dessa maneira, este trabalho teve como intuito o estudo da síntese e caracterização de catalisadores Fe_2O_3 /*BEA com diferentes quantidades mássicas de óxido de ferro(III).

O presente estudo foi dividido em quatro partes. A primeira parte, refere-se a uma fundamentação teórica, considerando os aspectos relevantes para a compreensão e embasamento do trabalho. A segunda parte, descreve toda a parte experimental do estudo. Desde os principais materiais utilizados na síntese dos catalisadores, assim como a metodologia empregada para a síntese e para os estudos de caracterização estrutural e textural destes materiais. A terceira parte apresenta os resultados obtidos na caracterização dos catalisadores, assim como uma discussão sobre os principais pontos indicados nos resultados. E por fim, a quarta parte, apresenta as principais conclusões e perspectivas futuras deste estudo. Neste trabalho, também, constam as seções de referências e apêndices, que apresentam algumas informações complementares ao referido estudo.

Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho consiste na síntese e caracterização de catalisadores de óxido de ferro(III), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, suportados em zeólita *BEA para aplicação em processos de catálise heterogênea como por exemplo, processos oxidativos e fotocatalíticos.

Objetivos Específicos

- Impregnar a zeólita *BEA com diferentes proporções em massa de óxido de ferro(III);

- Realizar as caracterizações estruturais, texturais, morfológicas e de acidez dos catalisadores através das técnicas de difração de raios X de pó (DRX), espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis), espectroscopia de refletância difusa no UV-Vis (UV-Vis DRS), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia Raman, microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e transmissão (MET) acopladas com espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS), análise textural e estudo das propriedades ácidas via adsorção de piridina (análises térmicas e espectroscopia no infravermelho);
- Verificar a potencialidade dos catalisadores sintetizados para uma futura aplicação em catálise.

Fundamentação Teórica

1.1 Zeólitas

1.1.1 Breve histórico das Zeólitas

O primeiro relato, que se tem notícia a respeito do termo zeólitas foi do mineralogista sueco *Axel Fredrik Crönsted* no ano de 1756. Ele reportou a descoberta de uma nova classe de minerais naturais que ao serem aquecidos pela chama de um maçarico perdiam água. Por isso, o nome zeólita, do grego *zein* (ferver) e *lithos* (pedra), (TURRO, 1986), (GUISNET; RIBEIRO, 2004), (MOSHOESHOE *et al.*, 2017), (SRIVASTAVA, 2018).

Desde a sua descoberta até meados dos anos 30, as zeólitas tiveram significantes avanços em seus estudos, nos quais foram descritos novas espécies e propriedades singulares como desidratação reversível, capacidade adsortiva, troca iônica e a existência de porosidade (GIANNETTO *et al.*, 1990), (HEANEY *et al.*, 1994), (GUISNET; RIBEIRO, 2004). Esta última propriedade possibilita que os poros da zeólita funcionem de forma seletiva na entrada e saída de moléculas. Dessa maneira, esses materiais funcionam como uma espécie de peneira molecular, conceito criado em 1932, permitindo a passagem de moléculas de dimensões inferiores ao seu diâmetro de poro, como indicado na Figura 1.1 (LUNA; SCHUCHARDT, 2001), (ČEJKA *et al.*, 2007).

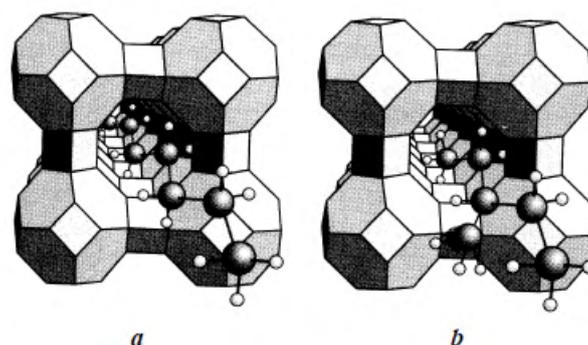


Figura 1.1. Propriedade das peneiras moleculares: Zeólita A. (a) molécula linear é adsorvida pela zeólita; (b) volume excessivo da molécula impede sua entrada nos poros da zeólita (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Além disso, ainda nos anos 30, os pesquisadores *Taylor e Pauling* através das técnicas de cristalografia de raios X, elucidaram as estruturas das zeólitas analcima, natrolina e cancrinita (Figura 1.2), (HEANEY *et al.*, 1994), (RICHARDS, 2006). Esta descoberta possibilitou o entendimento e previsão das estruturas zeolíticas, algo que foi de grande importância para o desenvolvimento do estudo da síntese desses materiais ao longo dos anos. Os trabalhos pioneiros de *Richard M. Barrer e Donald W. Breck* também possibilitaram que esses materiais começassem a ser estudados na área de catálise (ČEJKA, *et al.*, 2007).



Figura 1.2. Estruturas rochosas das zeólitas Analcima, Natrolina e Cancrinita, respectivamente (FMF, 2021), (RRUFF, 2021).

Foram aperfeiçoadas propriedades como acidez e hidrofobicidade, em comparação a zeólitas naturais, que apresentavam limitações em sua utilização relacionadas a impurezas e defeitos na estrutura (HEANEY *et al.*, 1994), (GUINET; RIBEIRO, 2004), (BRAGA; MORGON, 2007). Além da possibilidade de melhorar as estruturas das zeólitas com análogos naturais, também se tornou possível a criação de zeólitas sintéticas (A, X, Y etc. – Figura 1.3), (BRAGA; MORGON, 2007). Dessa

maneira, foi viável a utilização desses materiais em aplicações específicas - na catálise de reações de craqueamento de petróleo (HOU *et al.*, 2017), (SAMMOURY *et al.*, 2018) isomerização de xileno e outras moléculas (GIANNETTO *et al.*, 1990), (CHU *et al.*, 2017), (ESCOLA *et al.*, 2018), alquilação do benzeno (SAZAMA *et al.*, 2016), produção de gasolina a partir do metanol (BJØRGEN *et al.*, 2008), desidratação catalítica do etanol (CLEMENTE *et al.*, 2019), troca iônica em detergentes (YAMANE; NAKAZAWA, 1986), (KOOHSARYAN *et al.*, 2020) adsorção de gases e de compostos em solução (LÓPEZ-FONSECA *et al.*, 2002), (ZANIN *et al.*, 2017) – tornando-os uma das classes de catalisadores mais utilizados na indústria (CORMA, 1997), (LUNA; SCHUCHARDT, 2001), (YILMAZ; MÜLLER, 2009), (KHALEQUE *et al.*, 2020).

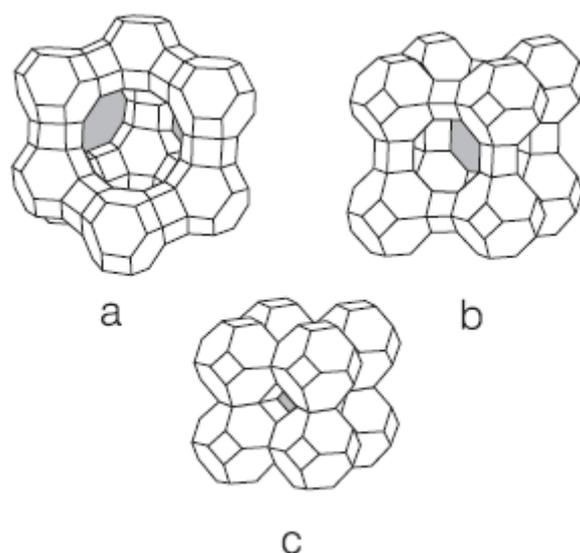


Figura 1.3. Estruturas zeolíticas, (a) Faujasita natural ou das zeólitas X e Y; (b) Zeólita A sintética; (c) Sodalita (MASCARENHAS *et al.*, 2001. Adaptado: GIANNETTO *et al.*, 1990).

Desde o início dos estudos dessa classe de materiais já foram descobertos diversos tipos de estruturas zeolíticas. Segundo o *Atlas of Zeolite Framework Types*, feito pela Comissão de Estrutura da Associação Internacional de Zeólitas foram relatadas até setembro de 2020, a existência de 253 tipos de estruturas zeolíticas (IZA, 2021).

1.1.2 Definição e características das Zeólitas

Atualmente, as zeólitas são definidas como uma estrutura de rede tridimensional (*framework*) cristalina, constituída por tetraedros do tipo TO_4 ($T = Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co$ etc.) que estão unidos entre si através de átomos de oxigênio comuns, formando as subunidades de construção (SBU, sigla em inglês) que compõem a estrutura zeolítica (MOSHOESHOE *et al.*, 2017). Esse esqueleto cristalino apresenta densidade estrutural entre 12,1 e 20,6 átomos T coordenados tetraedricamente a cada 1000 \AA^3 ($T/1000 \text{ \AA}^3$), (GIANNETTO *et al.*, 1990). Dessa maneira, essa estrutura possui canais e cavidades de dimensões moleculares em que podem ser encontrados cátions de compensação (contra íons – Figura 1.4), moléculas de água, sais etc. Como a microporosidade destes materiais é aberta, a estrutura permite que haja a transferência entre o espaço cristalino e o meio externo que é limitado pelo tamanho do diâmetro de poro das estruturas zeolíticas (GUISNET; RIBEIRO, 2004), (SRIVASTAVA, 2018). Essa definição é mais abrangente que a definição antiga em que as zeólitas eram classificadas apenas como aluminossilicatos cristalinos (LUNA; SCHUCHARDT, 2001), visto que agora essa classe de compostos engloba um grande número de minerais naturais e sintéticos com diferentes elementos químicos (GIANNETTO *et al.*, 1990).

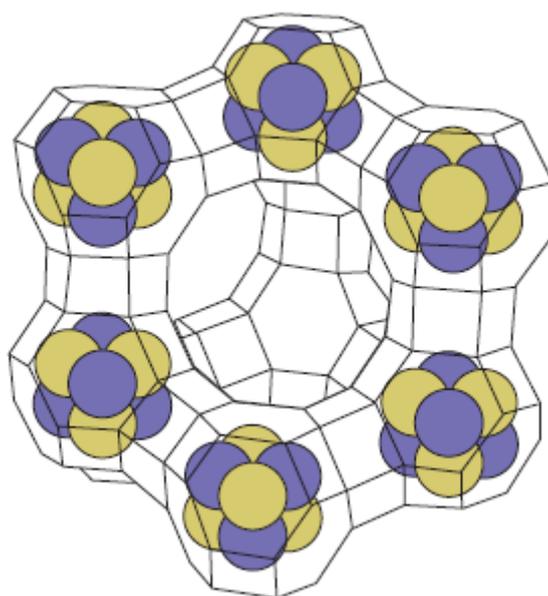


Figura 1.4. Troca-iônica de Na^+ por Cd^{2+} , seguida da reação com H_2S , leva a formação de CdS nas cavidades sodalitas da Zeólita Y (MASCARENHAS *et al.*, 2001).

Nesse sentido, as zeólitas podem ser representadas pela fórmula geral:



Em que **M** é um cátion de valência **n** ($x > 0$); **T** (**T**₍₁₎, **T**₍₂₎...) é o elemento do esqueleto cristalino e **A** representa moléculas diversas, como a água ($z > 0$), (GIANNETTO *et al.*, 1990).

Quando se considera a fórmula geral para zeólitas mais comuns, como a Zeólita Y, Zeólita *BEA etc., **T** representa os elementos silício (Si) e alumínio (Al):



Em que **M** continua sendo um cátion de valência **n**; **m** é o número de moléculas de água e a soma de **x** e **y** indica o número de tetraedros por célula unitária (GIANNETTO *et al.*, 1990), (BRAGA; MORGON, 2007).

Como citado anteriormente, a estrutura tridimensional cristalina das zeólitas é constituída pela união dos tetraedros que formam as subunidades de construção, (BRAGA; MORGON, 2007), (MOSHOESHOE *et al.*, 2017). Essas SBU, possivelmente, tornam-se precursoras para o crescimento de cristais, como por exemplo, a subunidade pentasil é precursora na formação da estrutura tridimensional cristalina da zeólita ZSM-5, como demonstrando na Figura 1.5 (BRAGA; MORGON, 2007). Essa estrutura final, assim como as demais estruturas tridimensionais das zeólitas em geral, apresentam a formação de muitos canais e cavidades (HEANEY *et al.*, 1994). Esse fato, contribui tanto para o efeito de peneira molecular (GUINNET; RIBEIRO, 2004), devido à alta porosidade obtida, quanto para a elevada área superficial, processos de troca iônica e desidratação reversível - devido a presença de íons e moléculas de água que se movimentam por esses canais e cavidades e facilitam esses processos - são algumas das características desse grupo de materiais (GIANNETTO *et al.*, 1990), (MOSHOESHOE *et al.*, 2017).

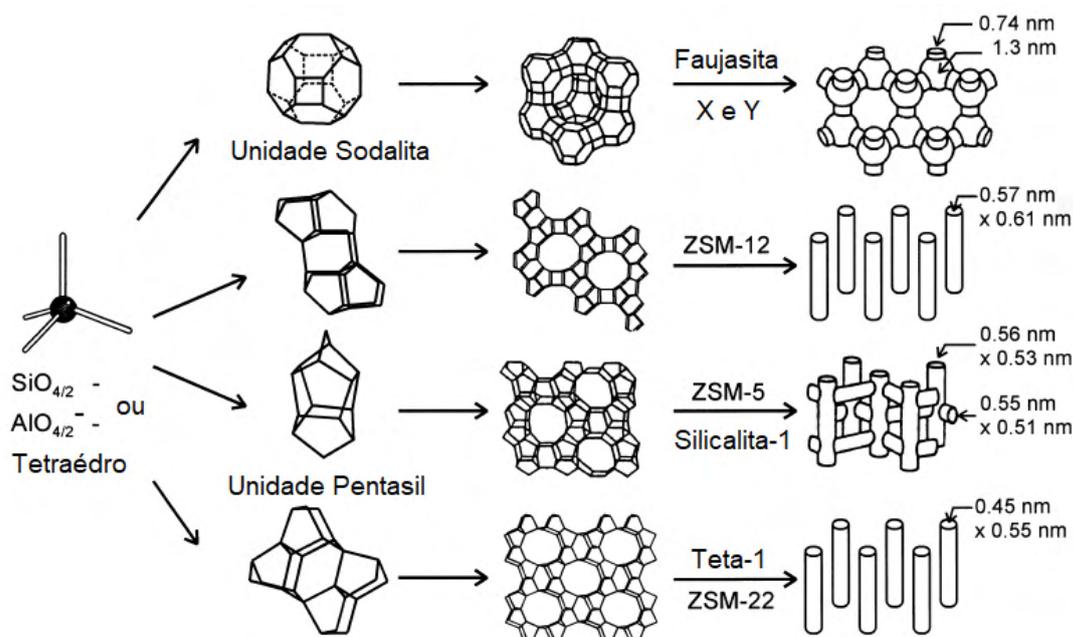


Figura 1.5. Estrutura de algumas zeólitas, de cima para baixo: Faujasita ou zeólitas Y e X; zeólita ZSM-12; zeólita ZSM-5 ou silicalita-1; zeólita ZSM-22 (WEITKAMP, 2000).

Existem algumas classificações importantes para o entendimento das estruturas das zeólitas. A primeira dessas classificações, é a recomendada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC – sigla em inglês) e pela Associação Internacional de zeólitas (IZA – sigla em inglês) que indica a utilização de um código mnemônico de três letras para se referir a uma estrutura zeolítica em específico, independente da composição elementar. Esse código pode ter relação com o nome da estrutura da zeólita, como por exemplo, FER (Zeólita Ferrerita), MOR (Zeólita Mordenita), FAU (Zeólita Faujasita) etc. Ou pode ter relação com a empresa que desenvolveu a estrutura zeolítica, como é o exemplo da ZSM-5, desenvolvida pela *Zeolite Socony Mobil*. Caso haja alguma ressalva na estrutura, como por exemplo, a indicação de uma estrutura com polimorfismo devido ao intercrescimento de cristais, usa-se um asterisco (*) como no caso *BEA (Zeólita Beta), (BAERLOCHER *et al.*, 2007).

A segunda classificação é conforme a porosidade das estruturas zeolíticas pois, as interações tridimensionais ocasionam diferentes estruturas cristalinas com tamanhos de poros bem definidos (Tabela 1.1), (GIANNETTO *et al.*, 1990), (CORMA, 1997). Outra classificação com relação ao tamanho de poro, segundo a IUPAC, considera que para materiais cujo o diâmetro de poro tem tamanho maior do que 50 nm, classificam-se como materiais macroporosos, para materiais mesoporosos o diâmetro de poro deve estar entre

2 e 50 nm e para materiais microporosos, este diâmetro de poro deve ser menor que 2 nm (IUPAC, 1994).

Tabela 1.1. Classificação das zeólitas conforme o diâmetro de poro (Adaptado de GIANNETTO *et al.*, 1990).

Zeólita	Diâmetro de poro	Exemplos
<i>Poro extragrande</i>	$9 < \theta$	MCM-9, VPI-5
<i>Poro grande</i>	$6 < \theta < 9$	Y, β , Ω
<i>Poro mediano</i>	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
<i>Poro pequeno</i>	$3 < \theta < 5$	Erionita, A

1.1.3 Propriedades ácidas das Zeólitas

1.1.3.1 Sítios ácidos de Brønsted

Considerando as zeólitas mais comuns, o número de átomos de alumínio e silício estão diretamente relacionados com as propriedades ácidas da estrutura (GUISNET; RIBEIRO, 2004). Essa razão Si/Al é importante pois, se considerarmos que a unidade SiO₂ apresenta uma carga neutra e quando é substituído por um átomo trivalente, como o Al³⁺, na estrutura zeolítica de unidade tetraédrica MO₄, esta passa a apresentar uma carga negativa Al³⁺/2O⁻² (GUISNET; RIBEIRO, 2004), (MOSHOESHOE *et al.*, 2017). Dessa maneira, como as estruturas das zeólitas são formadas por diversos desses tetraedros, esta substituição isomórfica gera uma rede de cargas negativas que são balanceadas pela presença de contra íons, como H⁺, NH₄⁺, Na⁺ etc. (MOSHOESHOE *et al.*, 2017), como indicado na Figura 1.6, em que a carga negativa apresentada próxima ao Al representa a carga formal gerada da interação da estrutura desse aluminossilicato e sua compensação é realizada pela presença do próton H⁺ ligado ao oxigênio ponte da ligação Si-O-Al (VALADARES, 2020). Estes cátions são móveis e frequentemente estão envolvidos nos processos de troca iônica destes materiais (BRAGA; MORGON, 2007).

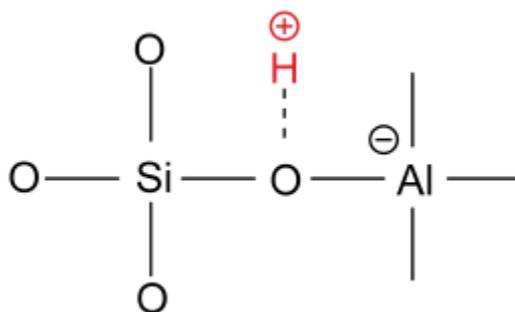


Figura 1.6. Sítio Ácido de Brønsted (VALADARES, 2020).

Os sítios ácidos de Brønsted (SAB) são formados pela ligação Si-O-Al, em que correspondem ao próton de compensação que está ligado ao átomo de oxigênio, nessas estruturas zeolíticas (MOSHOESHOE *et al.*, 2017). Estes prótons formam grupos hidroxila que agem como ácidos fortes de Brønsted na superfície destes materiais (PIETERSE, 1999), (GUISNET; RIBEIRO, 2004). Alguns SAB com força ácida menor também podem ocorrer na estrutura zeolítica e são provenientes de espécies silanóis (DRAGO, 1994). Estes sítios ácidos, em geral, terão sua força dependente da composição química e da estrutura de cada tipo de zeólita (PIETERSE, 1999).

1.1.3.2 Sítios ácidos de Lewis

Os sítios ácidos de Lewis (SAL) podem corresponder à formação de agregados de óxidos ou íons dentro dos poros das estruturas zeolíticas, como as espécies de alumina ou sílica-alumina formadas no processo de extração de alumínio da rede ou pelos íons metálicos que são trocados pelos prótons de SAB, como indicado na Figura 1.7 (PIETERSE, 1999), (VALADARES, 2020). A natureza do íon metálico irá influenciar na força desses sítios, visto que estes cátions e os átomos de oxigênio adjacentes da rede zeolítica agem como ácido-base de Lewis, podendo polarizar ligações em moléculas reagentes. Os SAL que normalmente apresentam uma força ácida maior, do que SAL de contra íons metálicos, são representados por agregados de óxidos de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_2^+$, AlO^+ e $\text{Al}(\text{OH})_3$) fora da rede (EFAL, do inglês *extra framework aluminum*), com o alumínio coordenado pentavalente ou hexavalente (coordenação proveniente da expansão do seu número de ligações, de 4 para 5 ou 6, completando sua coordenação com grupamentos -OH). No entanto, essas espécies EFAL podem bloquear sítios ativos por

troca iônica com o próton ou mesmo bloquear o acesso aos microporos, gerando espécies oligoméricas volumosas (PIETERSE, 1999), (GUINET; RIBEIRO, 2004), (MOSHOESHOE *et al.*, 2017). Elas, também, podem aumentar a acidez de um SAB devido a efeitos de polarização, de forma que influenciam diretamente no comportamento catalítico das zeólitas (PIETERSE, 1999).

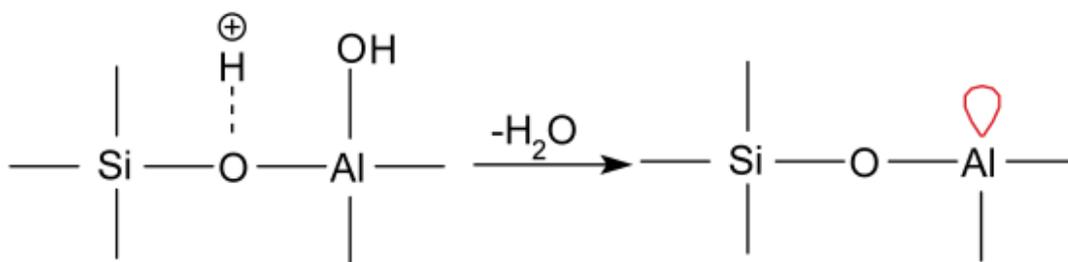


Figura 1.7. Desidratação do SAB para formação do sítio ácido de Lewis (VALADARES, 2020).

1.1.3.3 Influência da composição química e da estrutura nos sítios ácidos das Zeólitas

Com base nas informações do item 1.1.3.1, a estrutura de uma zeólita protônica apresenta um próton como cátion de compensação para cada Al^{3+} presente na rede. Dessa maneira, o número total de SAB presentes na rede zeolítica depende da razão Si/Al da mesma. Porém, devido à instabilidade da ligação Al-O-Al, somente metade dos átomos de silício podem ser substituídos por átomos de alumínio, segundo a regra de *Loewenstein*, pois, esta afirma que os átomos de Al não podem ser adjacentes (PIETERSE, 1999), (GUINET; RIBEIRO, 2004). Dessa forma, as estruturas zeolíticas apresentam um sítio de Al cercado por quatro átomos de Si como vizinhos próximos e vários átomos de Al como vizinhos seguintes mais próximos (NNN, do inglês *next nearest neighbors*), como indicado na Figura 1.8 (PIETERSE, 1999), (MACEDO, 2007). Nesse sentido, estudos demonstraram através de simulações computacionais, que os efeitos de variação da força ácida pela substituição de átomos de Si ou Al em sítios NNN na estrutura zeolítica estavam relacionados com efeitos eletrostáticos, ao invés de efeitos eletrônicos, como era pensado anteriormente (TERAISHI; AKANUMA, 1997).

Outros fatores que influenciam na capacidade ácida dos sítios, tem relação com os átomos ligados a grupamentos (OH) em espécies zeolíticas, nas quais a acidez dos

sítios tem relação com a eletronegatividade do átomo ligado ao oxigênio – o grupamento Si-(OH)-Ga apresenta um sítio menos ácido que o grupamento Si-(OH)-Al (eletronegatividade do Ga = 1,6 e do Al = 1,5). Além disso, os ângulos de ligação de Al-(OH)-Si, também, influenciam na força ácida dos sítios – a energia de desprotonação da ponte Al-(OH)-Si diminui com o aumento do ângulo T-O-T, aumentando a acidez (CORMA, 1995) - assim como a densidade de Al, a taxa de permuta protônica e as interações entre os sítios de Brønsted e de Lewis (PIETERSE, 1999), (GUINET; RIBEIRO, 2004).

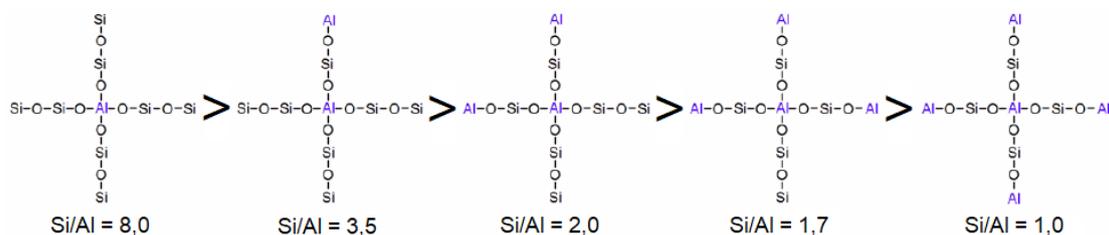


Figura 1.8. Influência da razão Si/Al na força ácida das zeólitas (MACEDO, 2007).

Como explicado anteriormente, a força dos sítios ácidos tem dependência direta com a razão Si/Al nas estruturas zeolíticas. Dessa forma, zeólitas com alta razão Si/Al são de grande interesse em aplicações de catálise ácida pela sua alta seletividade, caráter hidrofóbico e resistência a tratamentos térmicos e químicos (GIANNETTO *et al.*, 1990), (PIETERSE, 1999), (ČEJKA, *et al.*, 2007).

1.1.4 Zeólita *BEA

Como citado anteriormente, no item 1.1.2, seguindo as regras da IZA, a zeólita beta é identificada com o código de três letras maiúsculas e é necessário a adição de um asterisco em seu código, por essa estrutura apresentar polimorfismo, devido ao intercrescimento de cristais, sendo designada como *BEA (BAERLOCHER *et al.*, 2007), (SAZAMA *et al.*, 2016).

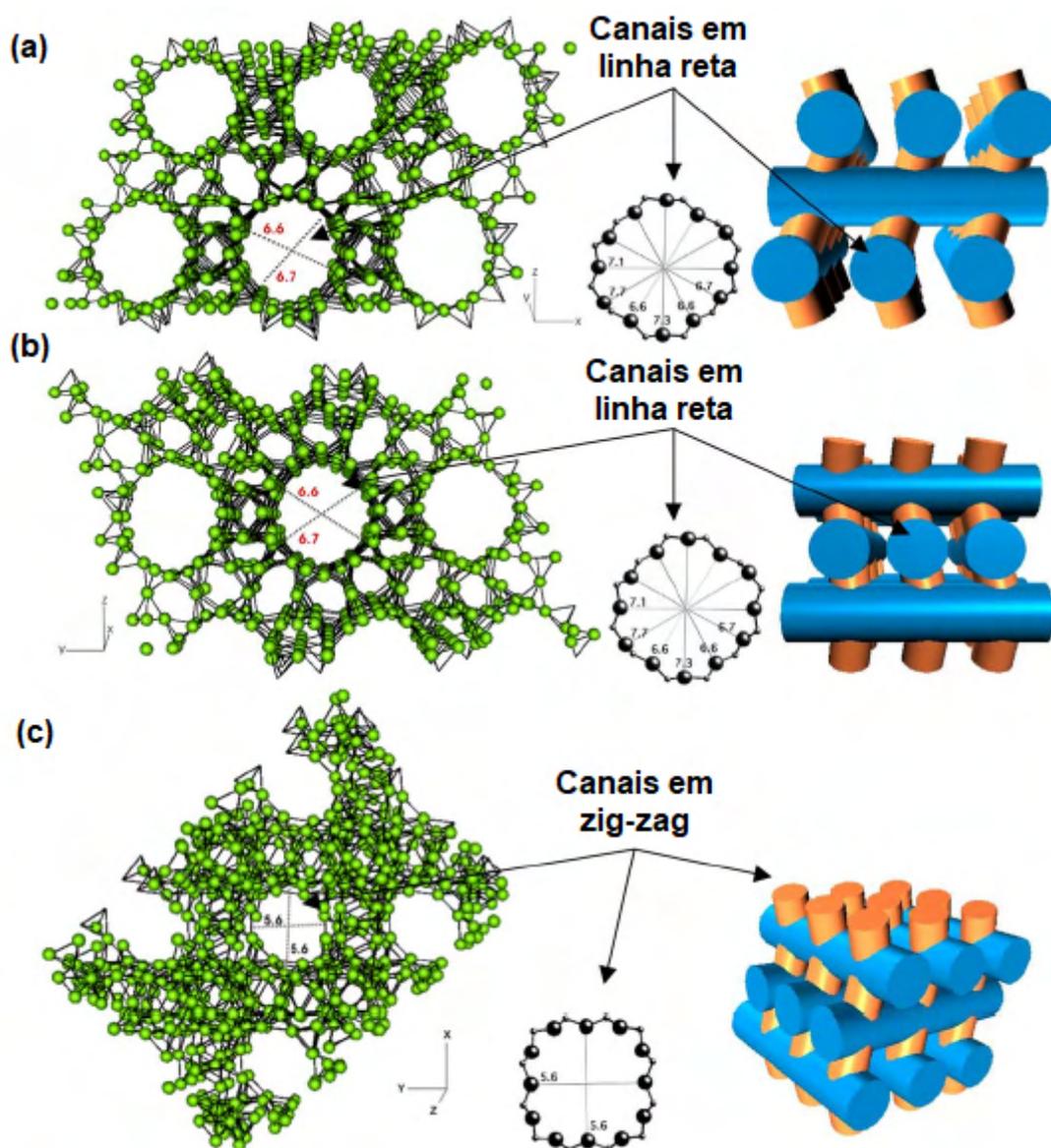


Figura 1.9. Estrutura 3D da Zeólita *BEA: (a) ao longo do plano [010]; (b) ao longo do plano [100]; (c) ao longo do plano [001]; (BÁRCIA *et al.*, 2005).

Esta estrutura zeolítica foi sintetizada pela primeira vez em 1967 pela empresa petroquímica *Mobil Oil Corporation*, a partir de um gel de aluminossilicato com cátions de tetraetilamônio e sódio como agentes direcionadores de estrutura (BÁRCIA *et al.*, 2005), (QUINTERO *et al.*, 2012). Sua formação ocorre pelo crescimento defeituoso de dois polimorfos, A e B, normalmente nas proporções 60:40 (CORMA *et al.*, 2001). Esses polimorfos apresentam canais de anéis de 12 tetraedros que se interceptam em três dimensões, sendo um canal sinusoidal (“zig-zag”) paralelo ao eixo C, com abertura de

5,6 x 5,6 Å e outros dois em linha reta com abertura de 6,6 x 6,7 Å, como indicado nas Figuras 1.9 e 1.10 (BÁRCIA *et al.*, 2005), (PETUSHKOV *et al.*, 2011), (WU *et al.*, 2014).

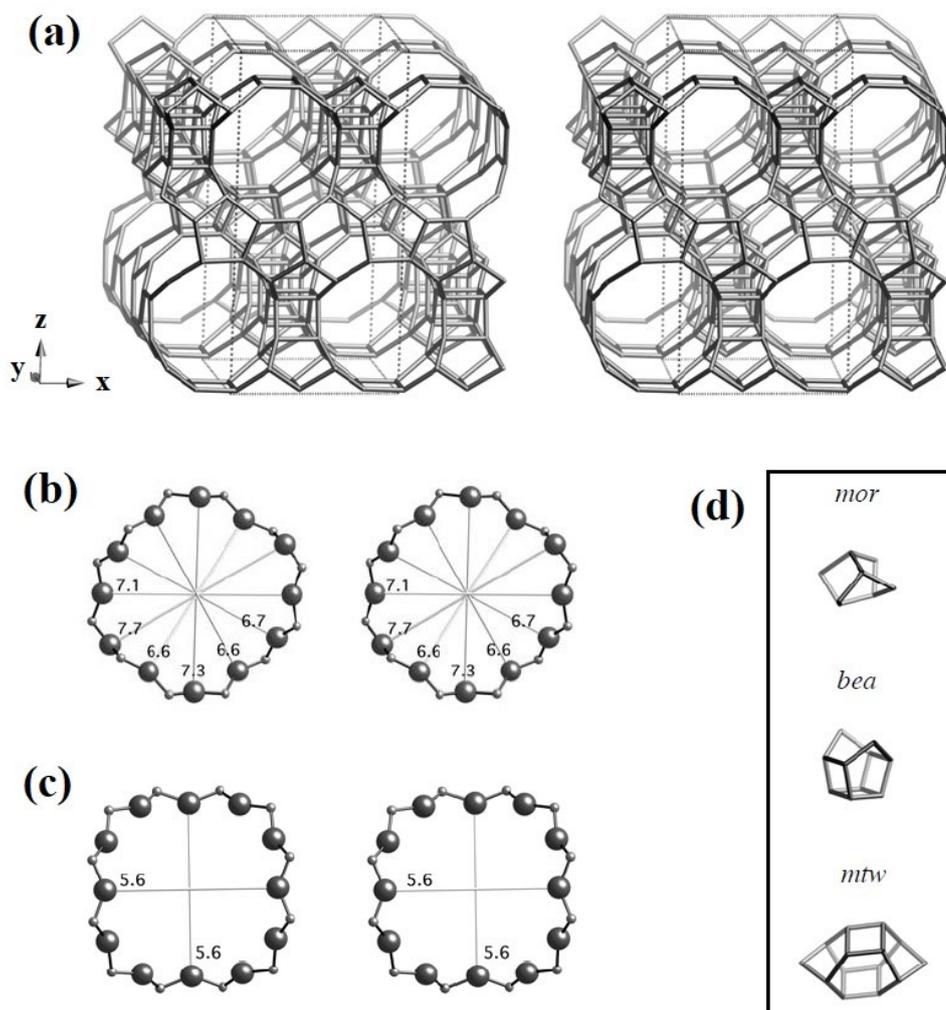


Figura 1.10. Zeólita *BEA: (a) Estrutura 3D vista ao longo do plano [010]; (b) Anel de 12 membros visto ao longo <100>; (c) Anel de 12 membros visto ao longo [001]; (d) Subunidades de construção (Adaptado de BAERLOCHER *et al.*, 2007).

Há, também, a proposta teórica de um terceiro polimorfo, o polimorfo C (BEC), que seria gerado pelo cisalhamento, sob as camadas de construção, da estrutura do polimorfo A (CORMA *et al.*, 2001). Este polimorfo C apresenta uma estrutura tridimensional mais aberta, em que os três canais do anel de 12 membros são lineares, apresentando tamanhos de cavidades de 7,5 x 6,3 Å e 6,9 x 6,0 Å, indicado na Figura 1.11. Além disso, ele contém cavidades duplas formadas por anéis de 4 membros por cela unitária, por unidade de construção secundária, o que o difere dos polimorfos A e B que não possuem essa característica (CORMA *et al.*, 2001), (WU *et al.*, 2014). Esta estrutura

BEC, que antes era apenas uma proposta teórica, foi sintetizada com sucesso nos anos 2000, como germanato puro (CONRADSSON *et al.*, 2000) ou sílico-germanato (CORMA *et al.*, 2001) – pois, a ligação Ge-O-Ge apresenta um ângulo menor do que a ligação Si-O-Si, tornando-a mais adequada para a estabilização das cavidades duplas de 4 membros - utilizando diversos direcionadores de estrutura orgânica (SDA, do inglês, *structure directing agents*). Dessa maneira, essa nova estrutura zeolítica sintetizada (BEC) ainda está sendo estudada, para elucidação de suas características (WU *et al.*, 2014) e já foi adicionada na lista de novos códigos da Comissão de Estrutura da Associação Internacional de Zeólitas (IZA, 2021).

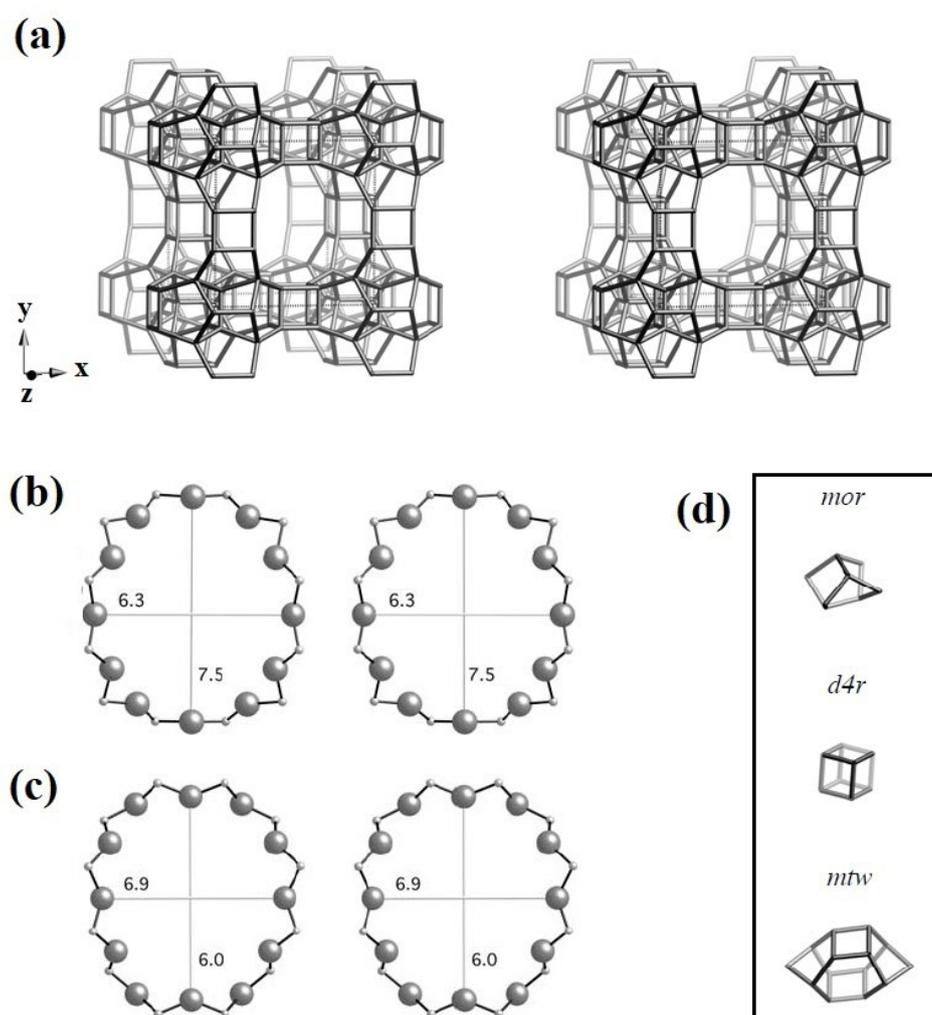


Figura 1.11. Zeólita BEC: (a) Estrutura 3D vista ao longo do plano [001]; (b) Anel de 12 membros visto ao longo [001]; (c) Anel de 12 membros visto ao longo [100]; (d) Subunidades de construção (Adaptado de BAERLOCHER *et al.*, 2007).

Devido as características intrínsecas da estrutura da zeólita *BEA como, sistemas tridimensionais cristalinos de poros relativamente grandes, elevada razão Si/Al (> 11 até

100), grande área superficial (em média, 600 m²/g), estabilidade térmica e hidrotérmica a altas temperaturas - em torno de 760 °C sem perda de cristalinidade e até 1000 °C com relativa perda de cristalinidade (SHANG-BIN *et al.*, 1991), (JON *et al.*, 2006) - presença de sítios ácidos, capacidade de troca-iônica e de adsorção; este catalisador sólido apresenta-se como uma boa alternativa para a utilização em catálise heterogênea (QUINTERO *et al.*, 2012), (SAZAMA *et al.*, 2016) e é amplamente utilizado nas indústrias petroquímicas, química fina, transformações de biomassa e em química ambiental (CORMA, 1995), (MARTÍNEZ-FRANCO *et al.*, 2016), (SAZAMA *et al.*, 2016).

1.1.5 Modificações pós síntese em Zeólitas

Acidez, porosidade, estabilidade térmica, seletividade catalítica e tempo de vida útil prolongado são alguns dos parâmetros desejados aos catalisadores heterogêneos utilizados no âmbito industrial (GIANNETTO *et al.*, 1990), (ČEJKA *et al.*, 2010). Na indústria, a maioria dos catalisadores não são substâncias puras, mas sim, apresentam uma composição que contém um constituinte em baixa concentração que irá lhe conferir aspectos como maior seletividade, estabilidade etc. (CIOLA, 1981). Nesse sentido, visando a melhora da capacidade catalítica nas zeólitas, as modificações realizadas pós síntese têm o intuito de ajustar e otimizar propriedades físico-químicas nessas estruturas (CORMA, 1997), (ČEJKA *et al.*, 2010). Processos pós síntese que modificam a estrutura zeolítica como a desaluminização por troca e remoção ou a incorporação de metais de transição e seus óxidos por impregnação, precipitação, mistura mecânica e adsorção em fase vapor são os mais comuns utilizados, devido ao seu custo-benefício e simplicidade dos processos (CIOLA, 1981), (PARIENTE; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, 2018).

1.1.5.1 Incorporação de metais de transição e seus óxidos em Zeólitas

Na catálise, um suporte é o material que constitui a maior parte do catalisador, servindo de base ou ligante de um constituinte ativo (CIOLA, 1981), (GUINET; RIBEIRO, 2004). Esse processo, visa conferir ao novo material propriedades como: condutividade térmica, estabilidade mecânica e química. Além disso, permitir boa

dispersão do reagente ativo adicionado e possibilidade de reuso do catalisador, em diversos ciclos reacionais (CIOLA, 1981), (MOULIJN *et al.*, 1993), (PARIENTE; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, 2018).

Os estudos da incorporação de metais de transição e seus óxidos em zeólitas tiveram início no final da década de 1970 e demonstraram que esses metais de transição, quando bem dispersos na estrutura zeolítica, seja pela introdução do metal na estrutura ou como espécies fora da rede como, cátions e óxidos depositados no suporte, poderiam ser sítios ativos em diversos processos catalíticos, que depende diretamente da natureza do metal adicionado (MAZUR *et al.*, 2018), (PARIENTE; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, 2018).

Dentro desse contexto, o processo de impregnação é uma das técnicas mais utilizadas na incorporação de metais de transição em matrizes sólidas (suportes), pois além de apresentarem um processo de síntese simples e de baixo custo de produção, também proporcionam ao material sintetizado uma elevada área superficial específica da fase ativa, devido a distribuição uniforme dessas espécies no suporte (PARIENTE; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, 2018). A metodologia desse processo, basicamente, envolve colocar o suporte sólido em contato com um determinado volume da solução do componente ativo – normalmente, utiliza-se a solução de um sal precursor do metal de interesse - e a menos que o precursor da fase ativa seja fortemente adsorvido no suporte, deve-se auxiliar a mistura dessas duas fases com a utilização de agitação, para a obtenção de uma distribuição mais uniforme do precursor no suporte (PINNA, 1998). Após essa etapa, o solvente é evaporado e por fim, o material é calcinado para a decomposição do sal precursor do agente ativo (CIOLA, 1981), (MOULIJN *et al.*, 1993).

Essa técnica de impregnação pode ser classificada dependendo da quantidade de solução da fase ativa que é utilizada no processo (PINNA, 1998). Para impregnações chamadas de incipiente, utiliza-se uma quantidade de solução apenas para preencher o volume dos poros das partículas do suporte. Para impregnações chamadas aquosas é utilizado um volume em excesso da solução da fase ativa, de forma que o volume do poro é excedido (MOULIJN *et al.*, 1993), (PINNA, 1998). As vantagens da realização de uma impregnação do tipo incipiente são, além da utilização de menos reagentes no processo de impregnação (custo é ligeiramente diminuído, quando comparado ao processo de impregnação aquosa) como a solução ativa é aspergida sobre o suporte que é mantido sob agitação, o ar contido nos poros internos é removido e assim, uma distribuição do sal precursor do metal, é alcançada de maneira mais eficiente do que em processos de impregnação aquosa (PINNA, 1998), (PARIENTE; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, 2018).

Dessa maneira, essa nova fase ativa impregnada no suporte é estabilizada, pela própria estrutura zeolítica, o que proporciona maior estabilidade ao material, evitando lixiviações no meio reacional e atribuindo um caráter ambientalmente amigável a esse novo material catalítico, com relação tanto a sua síntese quanto a sua aplicação em reações em meio aquoso (MAZUR *et al.*, 2018), (PARIENTE; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, 2018), (KHALEQUE *et al.*, 2020). No entanto, a limitação encontrada nessa técnica incipiente é a solubilidade do sal precursor, que pode acarretar dificuldades ao processo de impregnação, à medida em que a concentração do metal, (%) mássica do material com relação ao suporte, precisa ser aumentada. Nesses casos, essa limitação pode ser contornada realizando impregnações consecutivas no suporte desejado (PINNA, 1998).

Dentre os diversos precursores da fase ativa, a impregnação de ferro (Fe) e óxido de ferro (α -Fe₂O₃) em estruturas zeolíticas vem se mostrando uma técnica eficiente para a síntese de novos catalisadores e aplicável a diferentes áreas da catálise, como na fotocátalise (OLIVEIRA *et al.*, 2016), (YANG *et al.*, 2019), (RAO *et al.*, 2021), (RUSSO *et al.*, 2021) em processos oxidativos (SAZAMA *et al.*, 2013), (STAROKON *et al.*, 2013), (BANDALA *et al.*, 2021) e de decomposição de gases poluentes como o N₂O (JÍŠA *et al.*, 2009), (MA *et al.*, 2012), em reações de isomerização (STEKROVA, 2015) e benzilação (CHOUDHARY *et al.*, 2002). O ferro, também, é utilizado em conjunto com metais como cobalto e cério para impregnação de estruturas zeolíticas e utilização na reação de Fischer-Tropsch (NIKBAKHT *et al.*, 2018).

1.2 Ferro

O ferro é um elemento conhecido desde os tempos pré-históricos por exercer um papel de extrema importância na ciência dos materiais. Há relatos que esse elemento foi fundido pela primeira vez pelo povo Hititas na região da Ásia menor (atual Turquia). Essa descoberta foi tão importante que por muito tempo foi mantida em segredo e apenas com a queda do império Hitita, em torno de 1200 a.C., que esse conhecimento foi compartilhado e a “Idade do Ferro” começou (CHILDE, 1942), (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997). O nome “ferro” é derivado da palavra de origem anglo-saxônica *iren* (do alemão, *Eisen*) e seu símbolo Fe é derivado do latim “ferrum”, ferro (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997).

Além de sua importância na ciência dos materiais, o ferro desempenha papel crucial no transporte e armazenamento de oxigênio e transporte de elétrons nos organismos vivos. Com apenas algumas exceções de bactérias do reino Monera pode-se afirmar que não existiria vida sem a presença desse elemento (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997). Além disso, por apresentar um núcleo estável, o ferro é o quarto elemento mais abundante do mundo e é considerado o principal constituinte do núcleo da Terra. Dessa maneira, esse elemento é amplamente distribuído pelo mundo na forma de óxidos e carbonatos, dos quais os principais são: hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), limonita ($\text{FeO}(\text{OH})$) e siderita (FeCO_3), (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997), (ATKINS *et al.*, 2010).

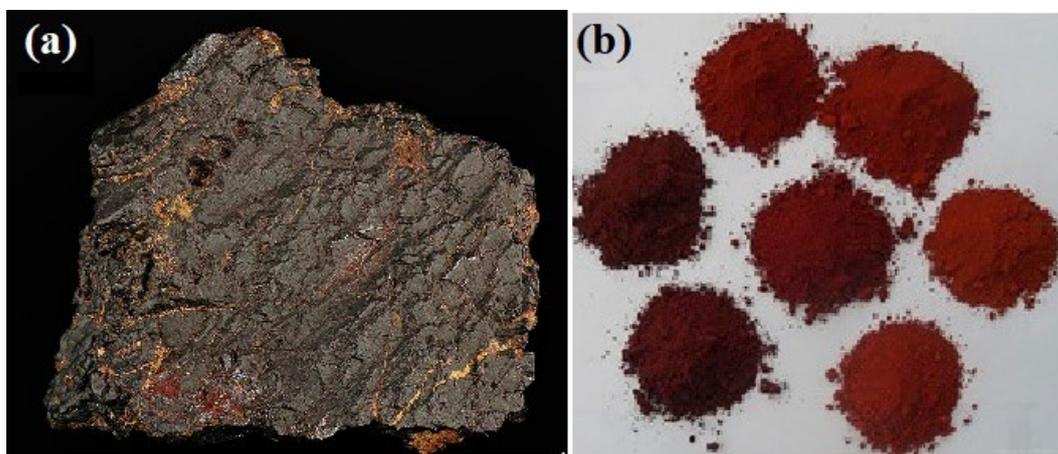


Figura 1.12. Hematita: (a) Mineral hematita, encontrado na Mongólia; (b) hematita finamente dividida (em pó), (Adaptado de RRUFF, 2021).

1.2.1 Óxido de Ferro(III)

O óxido de ferro(III) ou hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é um dos quatro polimorfos da estrutura Fe_2O_3 , sendo o mais antigo óxido de ferro conhecido, amplamente distribuído pelo mundo em rochas e solos, considerado um minério valioso e importante pigmento (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003), (LI; SHEN, 2014). Apresenta coloração vermelho sangue, se for finamente dividido, mas também pode apresentar colorações acinzentadas ou pretas se grosseiramente cristalino, como indicado na Figura 1.12 (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003), (RRUFF, 2021).

Esse óxido tem estrutura cristalina do tipo coríndon (*corundum*: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), de célula unitária hexagonal, com parâmetros de rede $a = b = 5,0317 \text{ \AA}$ e $c = 13,737 \text{ \AA}$, como

indicado na Figura 1.13. No entanto, esse óxido, também pode ser indexado no sistema romboédrico, tendo célula unitária romboédrica, com $a = 5,427 \text{ \AA}$ e $\alpha = 55,3^\circ$ (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003), (LI; SHEN, 2014). Apresenta uma estrutura composta por pares de FeO_6 octaédricos ligados entre si pelas arestas, dos quais os cátions Fe^{3+} ocupam dois terços dos sítios octaédricos e estão confinados na rede de ânions O^{2-} que estão em um arranjo de empacotamento hexagonal compacto (hcp – do inglês, *hexagonal close-packed*), (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003), (OLIVEIRA *et al.*, 2013), (LI; SHEN, 2014). Dessa maneira, o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é extremamente estável, do ponto de vista termodinâmico, e é o produto final das transformações de outros óxidos de ferro (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003), (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

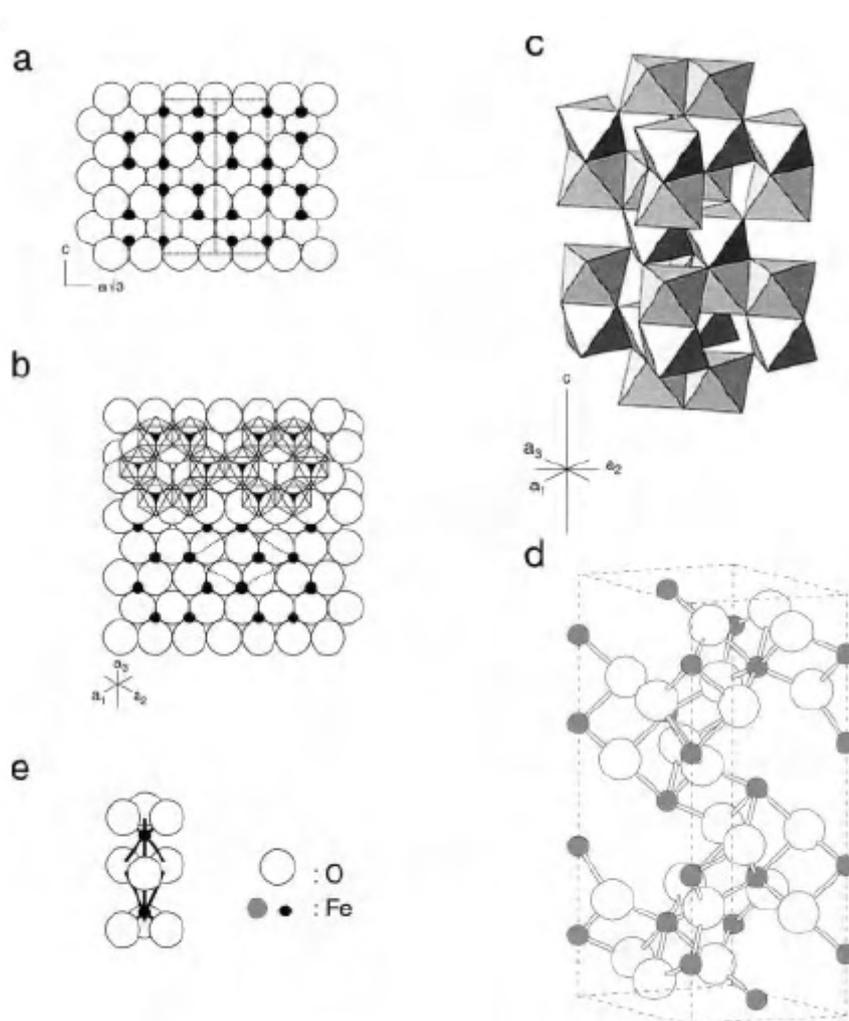


Figura 1.13. Estrutura da hematita: (a) Oxigênios em empacotamento hexagonal compacto com os cátions distribuídos nos interstícios octaédricos; (b) Vista de baixo do eixo c mostrando a distribuição dos íons de Fe sobre uma camada de oxigênio no arranjo hexagonal do octaedro; (c) Arranjo octaédrico; (d) Modelo de bola e graveto da estrutura do tipo Coríndon; (e) $\text{O}_3\text{-Fe-O}_3\text{-Fe-O}_3$ tripletos (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Recentemente, a hematita vem sendo considerada como um dos mais importantes e multifuncionais materiais de óxidos de metais (ZHENG *et al.*, 2015), sendo amplamente aplicada em tecnologias como, sensores químicos (HAN *et al.*, 2001), (COMINI *et al.*, 2001) catalisadores (JIAO *et al.*, 2014), (HU, *et al.*, 2019) dispositivos magnéticos (PANG *et al.*, 2021) e aplicações biomédicas (CARRARO *et al.*, 2013). Essa ampla faixa de aplicação é proveniente de sua abundância e das propriedades físico-químicas desse óxido de ferro, que apresenta condutividade do tipo n, energia de *band gap* na faixa de 1,8 - 2,2 eV (PARHIZKAR; HABIBI, 2017) estabilidade termodinâmica, alta resistência a corrosão, biocompatibilidade, não apresenta toxicidade (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003), (ZHENG *et al.*, 2015), (CHEN *et al.*, 2017) e é antiferromagnético em temperatura ambiente (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003), (CAMPOS *et al.*, 2015). Além disso, possui a vantagem de apresentar diversas técnicas de síntese, com baixo custo de produção (ZHENG *et al.*, 2015), (CHEN *et al.*, 2017).

1.3 Catalisador Fe₂O₃/*BEA

Na catálise heterogênea, as reações químicas são promovidas na superfície do catalisador sólido, onde estão presentes os sítios ativos (CIOLA, 1981), (GUISNET; RIBEIRO, 2004). Dessa maneira, para os processos catalíticos é importante que a acessibilidade das moléculas – em especial, as moléculas volumosas - aos sítios ativos ocorra de maneira adequada, tornando a taxa de transferência de massa e capacidade de adsorção do catalisador eficiente para a reação, na qual ele será aplicado (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

Neste contexto, α -Fe₂O₃ quando suportado na matriz zeolítica *BEA, apresenta um material com inúmeras vantagens para aplicações catalíticas (PARIENTE; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, 2018). A zeólita *BEA irá promover um aumento da área superficial do óxido metálico, dispersando-o em pequenas partículas ao longo de sua área superficial. Além disso, ela diminuirá as chances de sinterização e lixiviação desse óxido, aumentará a hidrofobicidade, a estabilidade térmica e química do material, assim, como a sua vida útil. Por apresentar, além da sua microporosidade seletiva, sistemas tridimensionais cristalinos de poros relativamente grandes (i.e, presença de mesoporosidade) ela permitirá que moléculas mais volumosas possam acessar os sítios ácidos formados pelo óxido de

ferro(III) impregnado, além do fato, que sua estrutura cristalina poderá exercer sua seletividade de forma, reagente e produto (propriedade de peneira molecular), auxiliando nos processos de degradação de moléculas orgânicas e gases poluentes (OLIVEIRA *et al.*, 2013), (LONGATI *et al.*, 2014) (YANG *et al.*, 2019). Pela técnica de impregnação incipiente, o óxido de ferro(III) é inserido na matriz zeolítica *BEA e possivelmente, encontra-se ligado na superfície do suporte e em seus canais e cavidades (PINNA, 1998).

O estudo de Longati e colaboradores, demonstrou através de análises de TPR-H₂ - Redução à Temperatura Programada com Hidrogênio, Figura 1.14 - que para o catalisador contendo ferro, (*FeHbeta*), pode ter havido a formação de várias espécies de ferro isoladas. Segundo o seu perfil de TPR-H₂, há um pico em 424 °C, atribuído à redução da hematita (α -Fe₂O₃) para magnetita (Fe₃O₄), além dos picos entre 450 e 850 °C atribuídos à redução do Fe₃O₄ a Fe⁰ - podendo ocorrer via FeO (Fe₃O₄ → FeO → Fe⁰) - na mesma faixa de temperatura onde ocorre a redução de Fe₂O₃ (redução simultânea de Fe³⁺ para Fe²⁺) em sítios de compensação de carga. A troca de cátions H⁺ por cátions Fe³⁺ pode ocorrer durante o processo de impregnação ou por troca iônica no estado sólido, durante a etapa de calcinação. O pico acima de 850 °C também foi atribuído à redução do óxido de ferro interagindo com o suporte (LONGATI *et al.*, 2014).

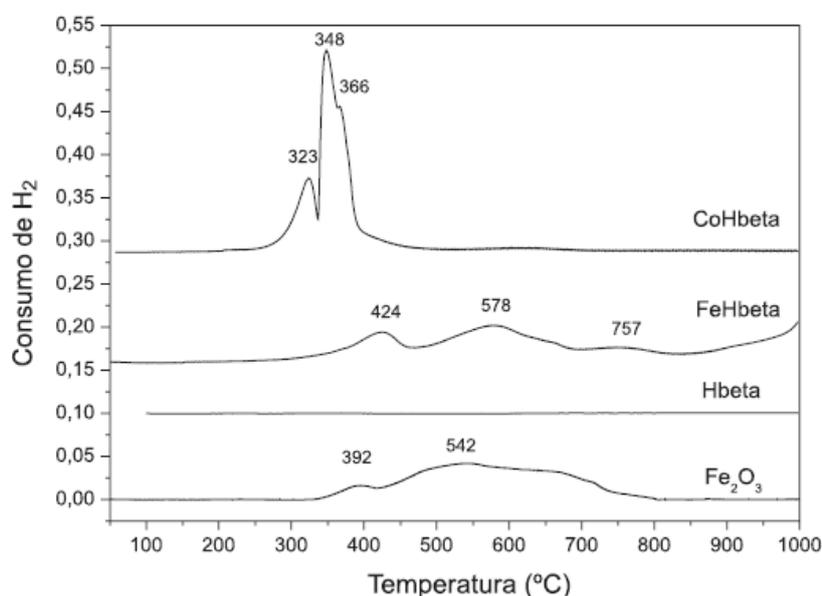


Figura 1.14. Perfis de TPR-H₂ dos catalisadores *CoHbeta* e *FeHbeta* e do suporte *Hbeta* (LONGATI *et al.*, 2014).

O estudo de Yang e colaboradores demonstrou através da técnica de UV-Vis DRS (Espectroscopia de Refletância Difusa na região do Ultravioleta-Visível) que esse

processo de impregnação pode gerar tanto as bandas correspondentes ao α -Fe₂O₃, quanto ao ferro isolado (Fe³⁺) em coordenação tetraédrica e octaédrica, além de apresentar grupamentos de ferro octaédrico em estruturas de *clusters* de Fe oligoméricos (YANG, *et al.*, 2019). Essas estruturas, também, foram relatadas no estudo de *Sazama* e colaboradores, que realizaram o estudo do efeito da vaporização (ativação) nos sítios ácidos e nas espécies de íons de Fe, presentes na estrutura zeolítica ZSM-5, inseridas pelo processo de impregnação incipiente, como indicado na Figura 1.15 (SAZAMA *et al.*, 2013). Essas espécies são mais comuns quando são utilizados precursores de ferro na síntese direta hidrotérmica das zeólitas com o intuito de substituir o Al³⁺ da rede por espécies de Fe³⁺. A substituição por Fe³⁺ diminui em certo ponto a acidez da estrutura, mas aumenta a reatividade desses materiais em processos de oxidação, pela formação de sítios α -oxigênio, o radical O⁻ associada ao ferro(III) na estrutura zeolítica, provenientes de α -sítios de Fe formados, mais provavelmente, por oxoclusters de Fe²⁺ que são oxidados a Fe³⁺ quando estes últimos passam por um processo de calcinação/ativação (por exemplo, vaporização) e tornam-se espécies fora da rede (STAROKON *et al.*, 2013), (PARIENTE; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, 2018). Outros trabalhos (TMA *et al.*, 2012), (STAROKON *et al.*, 2013), (SAZAMA *et al.*, 2013), (PARIENTE; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, 2018), também, relataram a formação dos sítios α -oxigênio, através de processos de modificação da estrutura zeolítica por processos de impregnação ou por troca iônica com ferro(III).

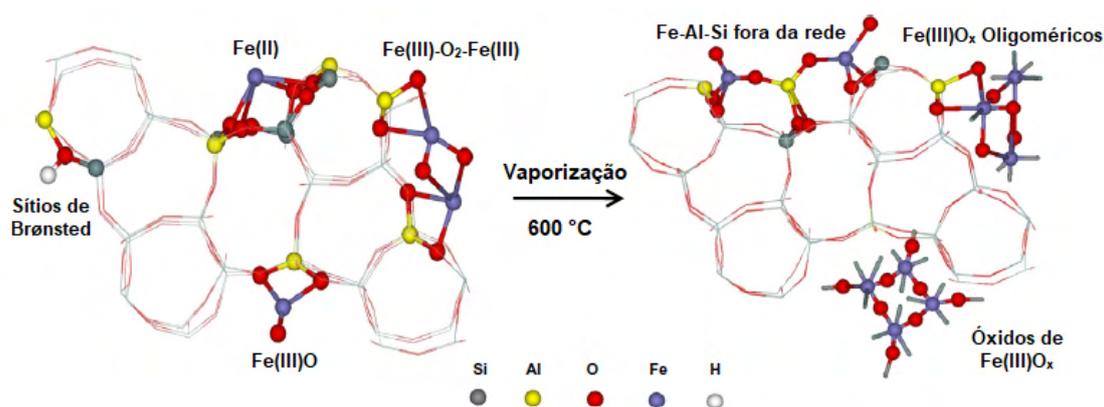


Figura 1.15. Principais estruturas de Fe em *FeH-ZSM-5* (Fe/Al = 0,15; Si/Al = 22) e sua reorganização sob vaporização à 600 °C por 4 h. Especificação de Fe após evacuação à 450 °C por 3 h (SAZAMA *et al.*, 2013).

A literatura apresenta vários estudos quanto à utilização de zeólitas modificadas com ferro na criação de novos catalisadores, em que as principais aplicações são em estudos da decomposição de N_2O (PÉREZ-RAMÍREZ *et al.*, 2005), (JÍŠA *et al.*, 2009), (LIU *et al.*, 2012), (MA *et al.*, 2012), (CAMPISI *et al.*, 2019) oxidação de gases orgânicos como o metano (STAROKON *et al.*, 2013) e propano (SAZAMA *et al.*, 2013), (XIAO *et al.*, 2019) e processos fotocatalíticos, como as reações de Fenton e Foto-Fenton (JAAFAR *et al.*, 2012), (OLIVEIRA *et al.*, 2016), (YANG *et al.*, 2019), (RAO *et al.*, 2021), (RUSSO *et al.*, 2021), nos quais esses catalisadores apresentam boa eficiência de degradação de gases e compostos orgânicos – normalmente, este último, trata-se da degradação de corantes. Entretanto, poucos estudos abordam o uso da zeólita *BEA, em específico, como suporte para óxido de ferro(III) - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Diante do exposto, o presente trabalho tem como intuito o estudo da modificação de zeólita *BEA por impregnação incipiente de precursores de ferro(III) produzindo a fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e posterior caracterização estrutural e de propriedades desse material, visando uma futura aplicação na área da catálise heterogênea.

Materiais e métodos

2.1 Metodologia

2.1.1 Materiais

- Zeólita *BEA (CP814E), lote 2493-65, na forma amoniaca (NH_4BEA) foi obtida da *Zeolyst International* com as seguintes características: razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$, área superficial = $680 \text{ m}^2/\text{g}$ e 0,05% em massa de Na_2O ;
- Nitrato de ferro(III) nonahidratado, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, pureza $\geq 99,5\%$, Vetec;
- Hidróxido de amônio, NH_4OH , $\text{NH}_3(\text{aq})$ 30%, Vetec;
- Cloreto de ferro(III) hexahidratado, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pureza $\geq 99,5\%$, Vetec;
- Hidróxido de potássio, KOH , pureza $\geq 99,5\%$, Sigma Aldrich;
- Bicarbonato de sódio, NaHCO_3 , pureza $\geq 99,9\%$, JT Baker;
- Nitrato de prata, AgNO_3 , pureza $\geq 99,9\%$, Sigma-Aldrich;
- Ácido nítrico, HNO_3 , pureza $\geq 70\%$, ProQuímica;
- Monocloridrato de hidroxilamina, $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, pureza $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich;
- Ortofenantrolina, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, pureza $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich;
- Ácido fluorídrico concentrado, HF , pureza $\geq 40\%$, Vetec;
- Ácido sulfúrico concentrado, H_2SO_4 , pureza $\geq 95\%$, Dinâmica;
- Brometo de potássio, KBr , pureza $\geq 99,5\%$, Merck;
- Piridina anidra, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, pureza $\geq 99,8\%$, Sigma-Aldrich;
- Nitrogênio, N_2 , pureza $\geq 99,998\%$, White Martins;

2.1.2 Preparo dos catalisadores

A síntese dos catalisadores de óxido de ferro suportados em zeólita *BEA foi realizada pelo processo de impregnação incipiente (KLEMM *et al.*, 2008), usando a equação: $V = V_p * m$, onde V_p é o volume total de poros do suporte (HBEA), obtido normalmente por análise da isoterma de adsorção de N₂ a baixa temperatura; m é a massa de suporte a ser impregnado e V é o volume de solução do precursor a ser adicionado. Primeiramente a zeólita *BEA amoniacal foi previamente calcinada a 550 °C/ 8 h para obtenção da zeólita na forma protônica (HBEA). Então, para a síntese do catalisador de 10%, por exemplo, uma massa apropriada (aproximadamente, 1,12 g) do precursor da fase ativa de Fe(NO₃)₃·9H₂O foi dissolvida em um volume pré-determinado de água deionizada (aproximadamente, 1,0 mL) em um béquer de acordo com a massa requerida para a impregnação (2,0 g de HBEA). Esse volume foi retirado com uma pipeta e gotejado no suporte (HBEA) em um balão de fundo redondo sob ação do ultrassom e com movimentos auxiliados por uma espátula. Em seguida, o suporte impregnado foi levado ao rotaevaporador e passou por uma secagem controlada para a retirada do solvente. Esse procedimento foi realizado à 80 °C por 4 h. Finalmente, cada catalisador preparado foi tratado termicamente em forno mufla em atmosfera estática de ar a 550 °C por 8 h (Figura 2.1). Foram sintetizados catalisadores nas proporções de 10%, 20% e 40%, em massa de óxido de ferro(III).

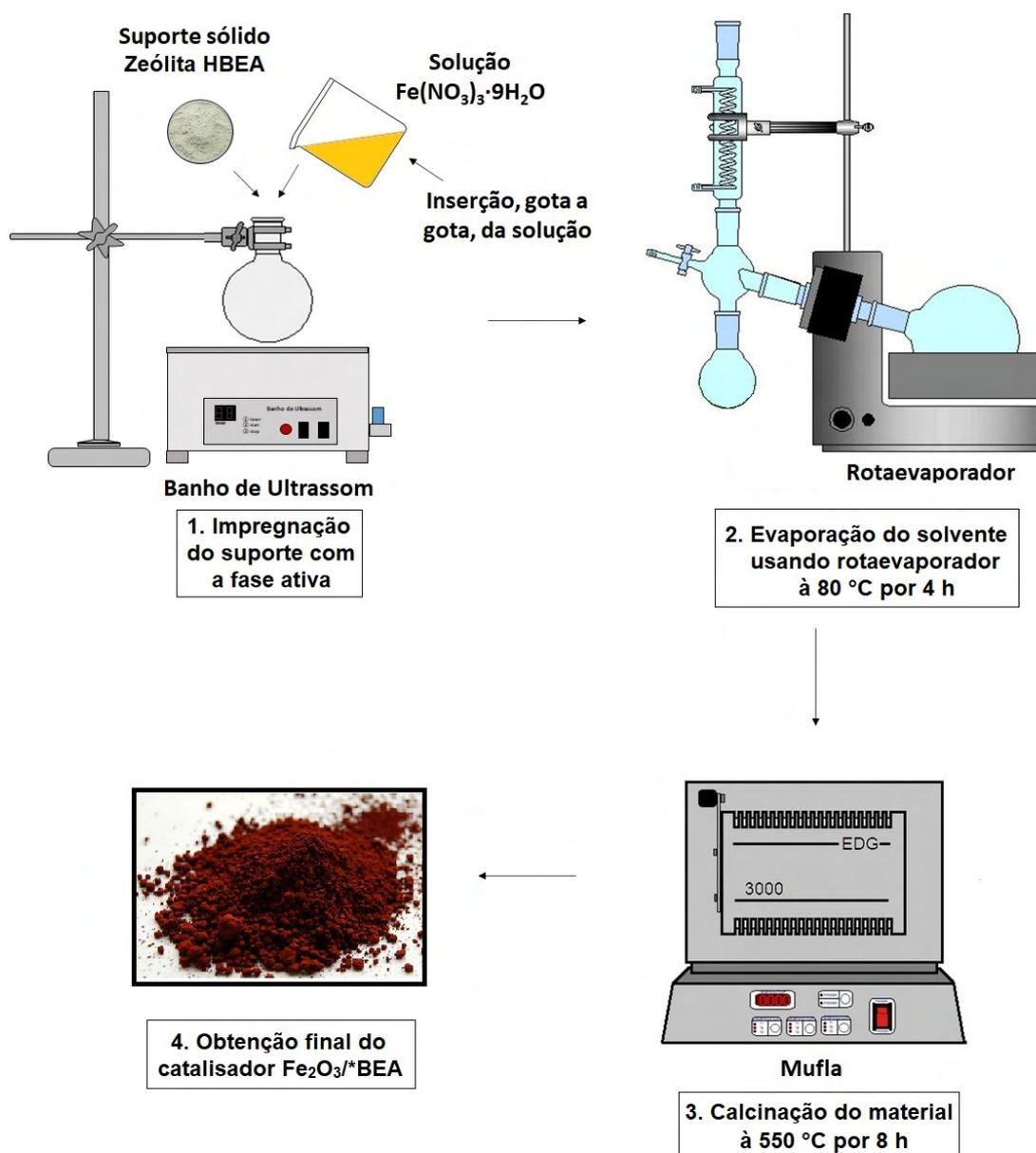


Figura 2.1. Esquema da impregnação incipiente utilizada para a síntese dos catalisadores.

O óxido de ferro(III), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, utilizado para comparação das estruturas com relação ao óxido formado nos catalisadores, foi sintetizado pelo método descrito por *Cornell & Schwertmann (2003)*.

2.2 Caracterização dos catalisadores

Os equipamentos utilizados para as análises de UV-Vis, UV-Vis DRS e DRX são pertencentes a Central Analítica do Instituto de Química da UnB (CAIQ - UnB). Para as análises texturais, de FT-IR e estudos da acidez (TG/DTG) foram utilizados os equipamentos pertencentes ao Laboratório de Catálise (LabCat) do Instituto de Química da UnB. E por fim, para as análises de MEV/EDS, MET/EDS e Espectroscopia Raman foram utilizados os equipamentos pertencentes ao Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) do Instituto de Física da UFG.

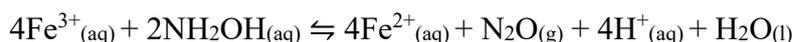
2.2.1 Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível (UV-Vis)

2.2.1.1 Digestão das amostras

Para a quantificação de óxido de ferro (α -Fe₂O₃), presente em cada catalisador, foi necessário a digestão destas amostras (1ª etapa). Na capela, foram adicionados, em um béquer de polipropileno, 1 mL de HF concentrado e 1 mL de H₂SO₄ concentrado a 0,1 g de catalisador. Este tratamento ácido foi realizado com agitação constante, via barra e agitador magnético. Após a mistura torna-se homogênea, ela foi diluída com água deionizada para um balão volumétrico de 100 mL.

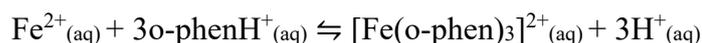
2.2.1.2 Determinação do teor de Fe₂O₃

O conteúdo total de ferro presente nos catalisadores foi determinado por um método de UV-Vis usando um espectrofotômetro UV-Vis-NIR, da *Varian*, modelo *Cary 5000* (faixa de 350 – 800 nm). Para tal, foi necessário a preparação de uma curva analítica a partir de uma solução padrão. Utilizando o método clássico (JEFFERY *et al.*, 1989), (BREITKREITZ *et al.*, 2014), ao adicionar hidroxilamina a uma solução de Fe³⁺, esta será reduzida a Fe²⁺ pela seguinte reação:



Reação 2.1

Após a etapa de redução, adiciona-se ortofenantrolina, que irá complexar com o Fe^{2+} em solução (Reação 2.2).



Reação 2.2

O complexo vermelho-alaranjado gerado, $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}$, apresenta um máximo de absorção característico no comprimento de onda de $\lambda_{\text{máx}} = 510 \text{ nm}$. Como o coeficiente de absortividade molar do complexo é $1,11 \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ neste comprimento de onda, é possível o cálculo da concentração total de Fe^{2+} , utilizando a Equação 2.1, Lei de *Lambert-Beer* (JEFFERY *et al.*, 1989), (BREITKREITZ *et al.*, 2014). A partir desse resultado, é possível calcular, através de uma regra de três simples, a porcentagem de Fe_2O_3 correspondente.

$$C = \frac{A}{\epsilon b}$$

Equação 2.1

Onde: C é a concentração de Fe^{2+} ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$); A é a absorbância (u.a.), ϵ é a absortividade molar ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) e b é o caminho óptico (cm).

Dessa forma, para a construção da curva analítica, foram adicionados a um balão de 100 mL, 0,5 mL de solução estoque de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em HNO_3 5% (m/V), 10 mL de hidroxilamina 10% (m/V), 20 mL de ortofenantrolina 0,1% (m/V). Regulou-se o pH, em aproximadamente 6,5 com uma solução de NH_4OH $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, para auxiliar no processo de complexação. O volume do balão foi completado com água deionizada e, esta solução, foi guardada no escuro (solução padrão). Após uma hora, leu-se a absorbância do complexo $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}$ no comprimento de onda de

510 nm. Foram realizadas sete medidas, numa faixa de concentração de $1,84 \times 10^{-5}$ a $5,12 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, a partir de diluições da solução padrão.

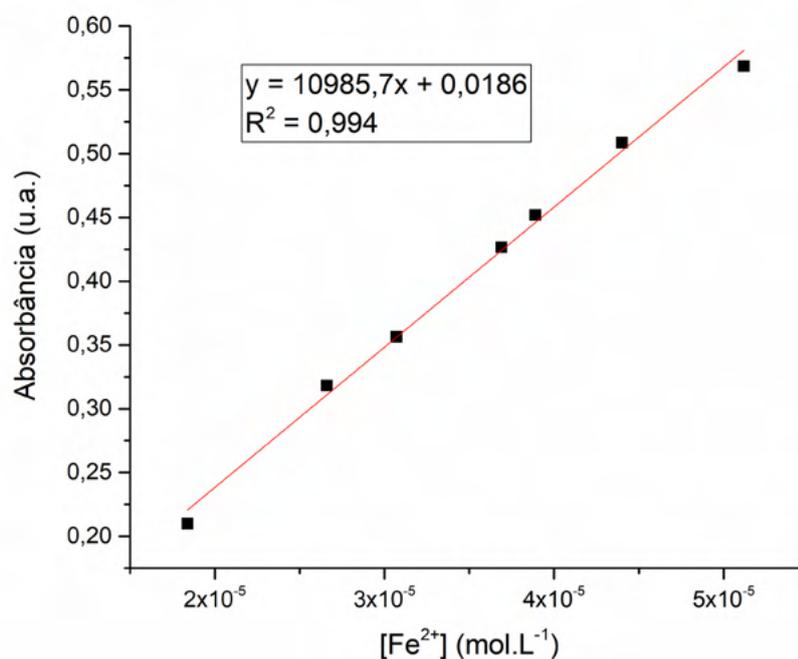


Figura 2.2. Curva analítica para determinação da [Fe²⁺].

Utilizando o mesmo raciocínio, para determinação da quantidade de ferro presente nos catalisadores, após a etapa de digestão da amostra, foram adicionados a um balão de 250 mL, 10 mL da solução contendo Fe³⁺ da 1ª etapa, 15 mL de hidroxilamina 10% (m/V), 30 mL de ortofenantrolina 0,1% (m/V) e regulou-se o pH dessa solução, em aproximadamente 6,5 utilizando uma solução de NH₄OH 5 mol·L⁻¹ (2ª etapa). Após uma hora no escuro, foi lida a absorbância da solução, em 510 nm. A partir desse resultado foram realizados os cálculos para a determinação da porcentagem de Fe₂O₃.

2.2.2 Espectroscopia de Refletância Difusa na região do Ultravioleta-visível (UV-Vis DRS)

2.2.2.1 Determinação do *band gap*

Os catalisadores, em sua fase sólida em pó, foram analisados em um Espectrofotômetro de refletância difusa UV-Vis-NIR da *Varian*, modelo *Cary 5000* (faixa de 350 – 800 nm). Através dos espectros obtidos foi realizado o cálculo de *band gap* óptico, que está diretamente relacionado com as propriedades ópticas dos materiais em estudo, sendo este uma aproximação do valor real de *band gap*. Este cálculo foi realizado por meio da expressão proposta por *Tauc* e colaboradores (TAUC *et al.*, 1966), (TAUC, 1972) e aplicada na função de *Kubelka-Munk* (SAYED; POLSHETTIWAR, 2015), (SHIMADZU, 2021):

$$(h\nu\alpha) = A(h\nu - E_g)^n$$

Equação 2.2

Onde: h é a constante de Planck; ν é a frequência de absorção; α é o coeficiente de absorção; A é uma constante de proporcionalidade; E_g é a energia do *band gap* (eV); e no caso das amostras em questão, $n = 1/2$, valor característico para material semicondutor.

2.2.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros na região do infravermelho, com transformada de Fourier, dos catalisadores foram obtidos em um espectrômetro da *Thermo Scientific*, modelo *Nicolet 6700*. Foram realizadas 256 varreduras com 4 cm^{-1} de resolução. Para a obtenção das pastilhas a serem analisadas, foi utilizada a diluição de 2% (m/m) do catalisador em brometo de potássio (KBr), na qual, foi macerada, prensada (10 toneladas, por 1 minuto) e, posteriormente, analisada no equipamento, para a obtenção do espectro.

2.2.4 Espectroscopia Raman

Os espectros adquiridos em fase sólida (pó), sem polarização, dos catalisadores foram obtidos em um espectrômetro Raman de alta resolução da *Horiba Scientific*, modelo *LabRAM HR Evolution*, UV-Vis-NIR (220 nm – 2200 nm). As análises foram realizadas com o mínimo de 50 acumulações de aquisição, sendo o tempo de aquisição de 5 segundos, resolução espectral de 3 – 5 cm^{-1} , utilizando lentes objetivas de 50x e laser He/Ne com $\lambda = 633 \text{ nm}$. Essa técnica não utilizou tratamento prévio das amostras sólidas.

2.2.5 Difração de Raios X (DRX)

Os espectros de DRX em pó foram obtidos com o difratômetro da *Bruker*, modelo *D8 Focus*, que utiliza uma radiação proveniente de um tubo de cobre ($K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 30 mA. A varredura dos planos cristalográficos foi realizada com velocidade de $0,25^\circ \text{ min}^{-1}$, com incremento (*step*) de $0,02^\circ$, na faixa de trabalho 2θ , de 5 a 80° . As amostras, dos catalisadores em pó, foram empacotadas, com auxílio de uma lâmina de vidro, em suportes de acrílico de dimensões (profundidade e diâmetro) iguais e, posteriormente, analisadas para a determinação do padrão cristalográfico dos materiais.

Os cálculos para a determinação do tamanho médio (D_{hkl}) dos cristalitos, da estrutura dos catalisadores, foi baseado na escolha do pico característico de maior intensidade, utilizando a equação de *Scherrer* (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDRIET, 2003):

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Equação 2.3

Em que K é uma constante, dependente da forma da partícula (se esférica, K = 0,94); λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética ($\lambda_{Cu} = 0,15418$ nm); θ é o ângulo entre o feixe e a normal do ângulo refletido (rad), onde ocorre o pico de difração e β (2θ) é a largura do pico à meia altura (rad).

A determinação da porcentagem de cristalinidade dos catalisadores (C%) foi obtida, a partir da Equação 2.4, em que foi considerado uma comparação da soma das intensidades das áreas dos principais picos de difração com a somatória das intensidades dos respectivos picos de difração da amostra padrão (zeólita HBEA), (GIANNETTO *et al.*, 1990), (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDIET, 2003).

$$C_{\%} = \left[\frac{\sum \text{intensidade das áreas dos picos das amostras}}{\sum \text{intensidade das áreas dos picos do padrão}} \right] \times 100$$

Equação 2.4

2.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectrômetro de Energia Dispersiva de raios X (MEV/EDS)

As micrografias de varredura e a identificação elementar qualitativa dos catalisadores (em pó) foram obtidas a partir de um microscópio eletrônico de varredura da *Jeol*, modelo *JSM – 6610* acoplado com Espectrômetro de Energia Dispersiva de raios X (EDS) da *Thermo Scientific*, modelo *NSS Spectral Imaging*. As análises foram realizadas com aproximações de até 15 mil vezes, distância de trabalho 1 - 10 μm e tensão entre 8,0 – 15,0 kV. O preparo das amostras sólidas consistiu no recobrimento com carbono dos catalisadores sobre o porta amostra (*stub*), utilizando um equipamento da *Jeol*, modelo *JEE – 420*. Posteriormente, foi realizada a deposição de uma fina camada de ouro (Au) sobre essas amostras, utilizando o equipamento da *Denton Vacuum*, modelo *Desk V*. Estes procedimentos possibilitam a melhora da condutividade e permitem a análise adequada do material no microscópio. Os cálculos

de tamanho de partícula foram estimados pelo programa de processamento de imagem, *ImageJ*.

2.2.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão acoplada com Espectrômetro de Energia Dispersiva de raios X (MET/EDS)

As micrografias de transmissão e a identificação elementar qualitativa dos catalisadores (em pó) foram obtidas a partir de um microscópio eletrônico de transmissão da *Jeol*, modelo *JEM – 2100* acoplado com Espectrômetro de Energia Dispersiva de raios X (EDS) da *Thermo Scientific*, modelo *NSS Spectral Imaging*. As análises foram realizadas com distância de trabalho 5 - 200 nm e tensão de até 200 kV. O preparo das amostras sólidas foi realizado de maneira análoga a utiliza no item 2.2.6 e as imagens igualmente tratadas no programa *ImageJ*.

2.2.8 Análise textural

Com o intuito de estudar as características texturais de cada catalisador, para obtenção de informações como, área superficial (específica e externa; microporosa e mesoporosa), volume total de poros e volume de microporos foi utilizado o equipamento da *Micromeritics* modelo *ASAP 2020C*. Nesta análise, primeiramente, foi realizada à degaseificação do material com aquecimento e sob vácuo, por 4h a 300 °C a uma pressão de limite de 10 µmHg. Na segunda etapa do procedimento, utiliza-se um fluxo de gás N₂ que passa pela amostra numa temperatura de -196 °C, com o intuito deste ser fisisorvido pelo material em estudo. A partir, da isoterma obtida, foram analisadas as informações texturais dos materiais, com base nos métodos de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET), *t-plot* e *Barret-Joyner-Halenda* (BJH), (SCHMAL, 2011).

2.2.9 Investigação da Acidez dos catalisadores

2.2.9.1 Adsorção gasosa de piridina (Py)

A fim de estudar a estabilidade e investigar a acidez dos catalisadores preparados, foi utilizada a metodologia de adsorção gasosa de piridina (Py), (MÜLLER, 2017). Cerca de 15 mg, de cada amostra, foram colocados em cadinhos de alumínio e inseridas em um tubo de vidro acoplado a um forno tubular (*Thermolyne*, modelo F21100). As amostras de catalisadores foram aquecidas, sob fluxo de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de gás N_2 , por 1 h a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ para que qualquer molécula de água adsorvida fosse removida. Em seguida, esperou-se o sistema resfriar para $150 \text{ }^\circ\text{C}$ e iniciou-se a passagem de piridina (Py) gasosa (vapor de Py líquida arrastada por corrente de N_2) sobre os catalisadores, durante 1 h. Nessa etapa, a Py liga-se quimicamente aos sítios ácidos dos catalisadores. Para a etapa seguinte, a temperatura foi mantida à $150 \text{ }^\circ\text{C}$, bloqueou-se a passagem de Py e foi realizada a passagem de gás N_2 puro novamente, por 1 h. Isto foi realizado para que qualquer piridina fisissorvida fosse retirada dos materiais. Após o resfriamento do sistema, as amostras foram analisadas imediatamente pelas técnicas de termogravimetria e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.

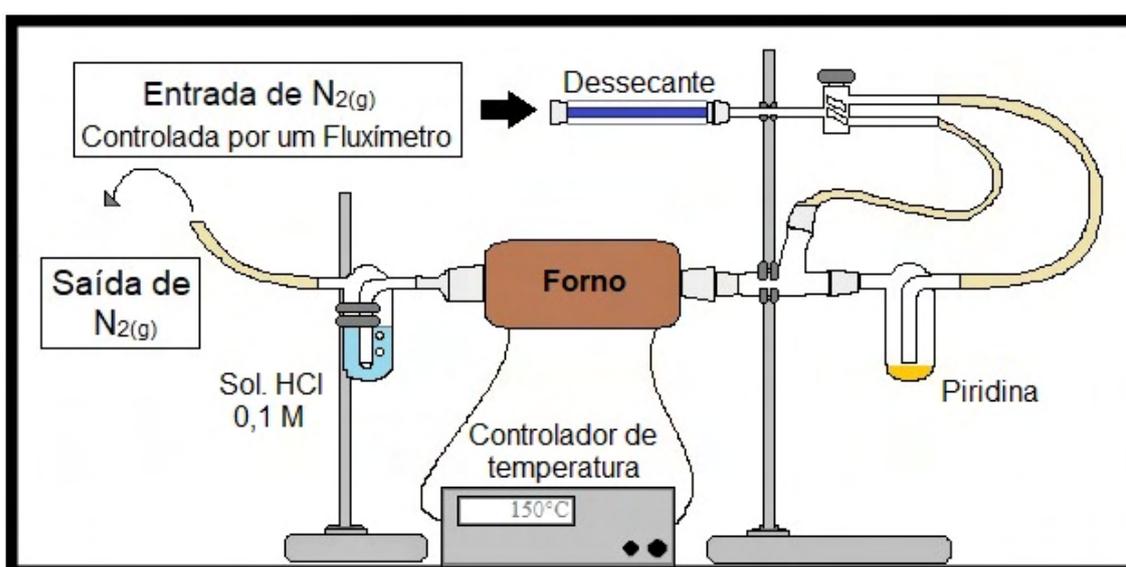


Figura 2.3. Esquema do sistema de adsorção de piridina (Adaptado: MÜLLER, 2017).

Para a obtenção das curvas de termogravimetria (TG), derivada da termogravimetria (DTG) e de análise térmica diferencial (DTA), aproximadamente, 15 mg dos catalisadores e da referência (α -alumina) foram pesados, em cadinhos de platina distintos e estes foram aquecidos até 700 °C, com uma taxa de 10 °C·min⁻¹, em atmosfera de N₂ com fluxo de 100 mL·min⁻¹. O equipamento utilizado para esta análise foi da *TA Instruments* modelo *SDT 2960 - Simultaneous DSC-TGA*, com o *software TA Analysis* (versão 4.7^a).

Para o cálculo da quantificação do número de mmol de piridina adsorvida, por grama de material (n_{Py}), (Equação 2.5), deve-se fazer uma comparação diferencial da perda de massa de cada amostra com piridina adsorvida em relação a perda de massa das mesmas amostras sem piridina adsorvida.

$$n_{Py} \text{ (mmol} \cdot \text{g}^{-1}\text{)} = \frac{\left(\frac{m_{700(Py)}}{m_{total(Py)} - m_{300(Py)}}\right) - \left(\frac{m_{700}}{m_{total} - m_{300}}\right)}{MM_{Py}}$$

Equação 2.5

Em que $m_{700(Py)}$ é corresponde a perda de massa do material com Py adsorvida, entre 300 °C e 700 °C; $m_{total(Py)}$ é a massa total do material com Py adsorvida, no início da análise; $m_{300(Py)}$ é a perda de massa até 300 °C do material com Py adsorvida; De forma análoga, m_{700} , m_{total} e m_{300} são correspondentes ao material em condições sem adsorção de Py; MM_{Py} é a massa molar da piridina, em g·mol⁻¹.

Os espectros no infravermelho foram obtidos no mesmo equipamento já citado no item 2.2.3. As condições experimentais se mantiveram praticamente as mesmas, diferindo apenas na diluição utilizada para obtenção das pastilhas, que foi de 10% (m/m) de catalisador, em brometo de potássio.

Resultados e Discussão

3.1 Caracterização dos catalisadores

3.1.1 Determinação do teor de Fe_2O_3

Os resultados obtidos, para o cálculo do percentual de óxido de ferro(III), presente nos catalisadores, a partir da técnica de Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) encontram-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Quantidades calculadas (%) de óxido de ferro(III) (Fe_2O_3) nos catalisadores.

Catalisador	Quantidade de Óxido de Ferro(III) (%)
10% Fe_2O_3 /*BEA	10,5
20% Fe_2O_3 /*BEA	17,2
40% Fe_2O_3 /*BEA	39,6

Como observado na Tabela 3.1, as porcentagens de α - Fe_2O_3 calculadas pelo método clássico de determinação de ferro foram próximos aos valores desejados, pelo processo de impregnação incipiente. As pequenas variações observadas podem ter relação direta com a química de superfície do suporte, durante o processo de impregnação (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDRIET, 2003).

Os suportes de aluminossilicatos, como as zeólitas, apresentam muitos grupos hidroxila que representam locais de ancoragem, nos quais os precursores da fase ativa podem ser incorporados a esse suporte. Nesse processo, até certo ponto, as cargas superficiais são determinadas pelo pH do meio e pelo ponto isoelétrico da estrutura do suporte (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDRIET, 2003) – zeólita HBEA possui ponto isoelétrico em pH = 1 aproximadamente (LAURENTI *et al.*, 2017). Dessa maneira,

para que o processo de impregnação seja eficiente é necessário que o estado carregado da superfície permita a ligação dos precursores da fase ativa com carga oposta aos sítios iônicos do suporte. Como o processo de impregnação incipiente, requer pequenos volumes de água para a diluição da fase ativa precursora, a qual respeita o tamanho de volume de poro da estrutura zeolítica (MOULIJN *et al.*, 1993), (PINNA, 1998), esta apresentou uma solução de pH abaixo de 1,0 (i.e., abaixo do ponto isoelétrico) o que proporcionou, em sua maioria, cargas negativas na superfície do suporte zeolítico, tornando a ancoragem dos precursores Fe^{3+} da solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ mais adequada.

No entanto, como as matrizes zeolíticas apresentam características hidrofílicas, no cálculo de quantidade da fase ativa necessária (uma quantidade X em g da fase ativa por grama de suporte) é preciso considerar o grau de hidratação da zeólita, evitando assim uma variação muito grande do teor suportado teórico, se comparado com o teor suportado real (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDIET, 2003), (KLEMM *et al.*, 2008). Porém, mesmo após o pré-tratamento térmico de calcinação, a zeólita HBEA apresentará uma certa quantidade de água em sua estrutura proveniente de água constitucional, i.e., que faz parte da própria estrutura zeolítica. Dessa maneira, as variações estão de acordo com as limitações apresentadas pela estrutura zeolítica, no processo de impregnação.

Outras possíveis fontes de erros, que não devem ser descartas, são aqueles experimentais associados à pesagem da fase ativa no processo de impregnação, na construção da curva analítica ou mesmo erros de pipetagem, os quais são randômicos e, portanto, inevitáveis.

3.1.2 Espectroscopia de Refletância Difusa na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis DRS)

Na análise de UV-Vis DRS, a intensidade da luz espalhada por uma camada “infinitamente fina” de um catalisador fortemente empacotado é comparada a aquela da luz espalhada por uma camada infinita de uma referência não-absorvedora (branca). A razão entre a luz espalhada pelo catalisador e a da referência, registrada em função do comprimento de onda, constitui o espectro de refletância difusa. Dessa maneira, aspectos da superfície dos catalisadores podem ser estudados por essa técnica, como a identificação de estados de oxidação de íons de metais de transição em catalisadores suportados de óxidos metálicos (WECKHUYSEN; SCHOONHEYDT, 1999).

Os resultados de UV-Vis DRS encontram-se na Figura 3.1 e no apêndice A – Figuras A.1, A.2.

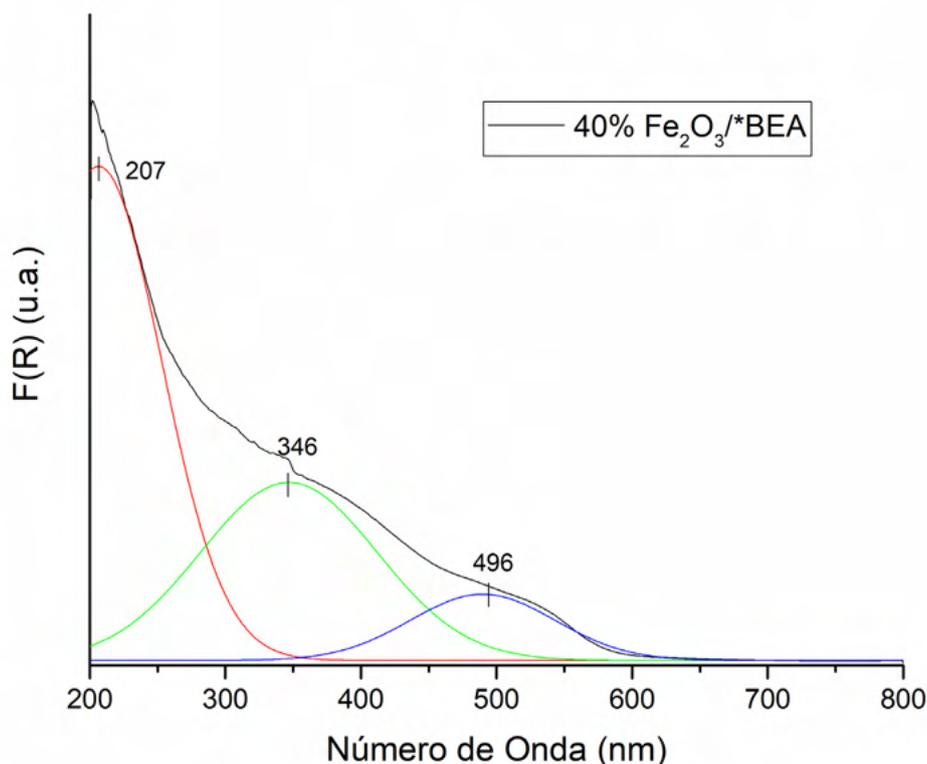


Figura 3.1. UV-Vis DRS experimental (preto) e deconvoluído do catalisador 40% Fe₂O₃/*BEA.

Os espectros mostraram comportamento semelhante, entre os catalisadores, apresentando uma banda em, aproximadamente, 207 nm e mais duas bandas discretas com máximos em 346 e 496 nm. A pequena perturbação apresentada em cerca de 350 nm, corresponde a troca entre a lâmpada de gás deutério (região do espectro ultravioleta) para a lâmpada de tungstênio (região do espectro visível) do equipamento utilizado para a análise.

Essas bandas, observadas nos espectros de UV-Vis DRS, foram relatadas por outros estudos de catalisadores de ferro em matriz zeolítica HBEA (PÉREZ-RAMÍREZ *et al.*, 2005), (LI *et al.*, 2012), (PARIENTE; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, 2018), (CAMPISI *et al.*, 2019), (LIU *et al.*, 2019), (YANG *et al.*, 2019) e correspondem as espécies Fe³⁺ isoladas na superfície da zeólita HBEA ($\lambda < 300$ nm), aglomerados oligoméricos Fe_x³⁺O_y ($300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$) e grandes agregados de óxido de ferro – Fe₂O₃ - ($\lambda > 400 \text{ nm}$). Portanto, pode-se constatar que pelo processo de impregnação foram formadas diversas

espécies de ferro na superfície da zeólita HBEA, além das espécies de óxido de ferro(III), no processo de modificação da matriz zeolítica.

Devido a especiação heterogênea do ferro, no processo em impregnação da matriz zeolítica, diversas espécies estão presentes no suporte e dessa forma, torna-se um desafio identificar a natureza dos complexos ativos. No entanto, diversos estudos apresentaram resultados promissores indicando que as espécies Fe^{2+} e Fe^{3+} , $[\text{FeO}]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ apresentam-se como centros ativos em reações de decomposição de gases poluentes como N_2O , pela formação de espécies α -oxigênio (ZHU *et al.*, 2002), (CHOI *et al.*, 2003), (PÉREZ-RAMÍREZ *et al.*, 2005), (HEYDEN *et al.*, 2006), (LIU *et al.*, 2012), (LI *et al.*, 2013). As espécies de aglomerados oligoméricos $\text{Fe}_x^{3+}\text{O}_y$ e grandes agregados de óxido de ferro(III), Fe_2O_3 , também demonstram reatividade, entretanto, eles apresentam-se como sítios ativos não seletivos nas reações de oxidação (PARIENTE; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, 2018).

Outra informação obtida por essa técnica são os valores de *band gap* para cada material, calculados através da Equação 2.2 – Figuras A.3, A.4, A.5 - e apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Valores de *band gap* dos catalisadores.

Catalisador	<i>Band gap</i>
<i>10%_Fe₂O₃/*BEA</i>	1,98
<i>20%_Fe₂O₃/*BEA</i>	2,00
<i>40%_Fe₂O₃/*BEA</i>	2,05

Os valores obtidos de *band gap* condizem com a faixa descrita na literatura (SAYED; POLSHETTIWAR, 2015), (PARHIZKAR; HABIBI, 2017) para as espécies de α - Fe_2O_3 suportadas, entre 1,8 – 2,2 eV. Esses valores de *band gap* são interessantes pois, as espécies semicondutoras de óxido de ferro(III) conseguem absorver radiação em uma faixa de comprimento de onda maior no espectro eletromagnético (ultravioleta e visível) do que espécies como TiO_2 (*band gap* entre 3,0 – 3,2 eV) que absorve radiação predominantemente na região ultravioleta e que são usualmente preferidas em processos oxidativos avançados (POA), como nas reações de fotocatalise. Dessa maneira, esses catalisadores de óxidos de ferro(III) em matriz zeolítica podem ser utilizados em reações do tipo, Fenton e Foto-Fenton – reação de Fe^{2+} e H_2O_2 para formação de radicais hidroxila - e vem apresentando resultados promissores para degradação de moléculas orgânicas

(NEAMȚU *et al.*, 2004), (JAAFAR *et al.*, 2012), (XU *et al.*, 2012), (RACHE *et al.*, 2014), (OLIVEIRA *et al.*, 2016), (YANG *et al.*, 2019).

3.1.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

A Figura 3.2 mostra os espectros no infravermelho dos catalisadores comparados com a estrutura de óxido de ferro(III) e da zeólita HBEA.

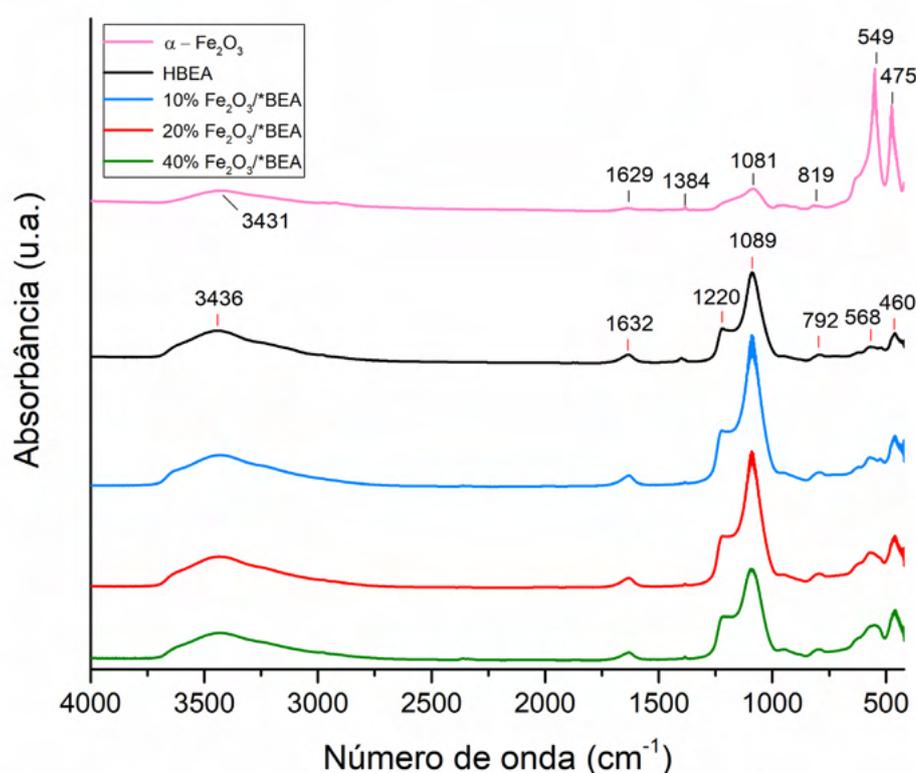


Figura 3.2. Espectros de FT-IR de α -Fe₂O₃, HBEA e dos catalisadores.

As bandas características de α -Fe₂O₃ correspondem em 475 e 549 cm⁻¹ às vibrações de estiramento da ligação Fe-O-Fe; em 819 e 1081 cm⁻¹ as vibrações da ligação Fe=O; em 1384 cm⁻¹ pode corresponder a impurezas da síntese - nitrato; em 1629 cm⁻¹ ao dobramento da ligação (H-O-H) e em 3431 cm⁻¹ ao estiramento da ligação (O-H), de grupos hidroxila (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003), (CAMPOS *et al.*, 2015), (PARHIZKAR; HABIBI, 2017), (DEHBI *et al.*, 2019). Essas bandas características, estão

presentes nos catalisadores de α -Fe₂O₃/*BEA, indicando que a estrutura hematita foi impregnada no suporte zeolítico. Observa-se, também, um aumento crescente de intensidade das bandas em 475 e 549 cm⁻¹ à medida que a quantidade de óxido de ferro(III) aumenta na superfície do suporte.

A fim de confirmar, que a estrutura da zeólita HBEA manteve-se inalterada ou foi pouco alterada após o processo de impregnação incipiente, foi realizada uma comparação entre as principais frequências características da zeólita e essas mesmas frequências encontradas nos catalisadores (Figura 3.2 e Tabela 3.3).

Tabela 3.3. Principais frequências identificadas nos catalisadores em relação à HBEA

Catalisador	Frequência (cm⁻¹)						
<i>HBEA</i>	3436	1632	1220	1089	792	568	460
<i>10%_Fe₂O₃/*BEA</i>	3436	1634	1218	1093	792	572	460
<i>20%_Fe₂O₃/*BEA</i>	3436	1634	1218	1093	794	572	460
<i>40%_Fe₂O₃/*BEA</i>	3436	1634	1218	1093	794	572	460

As frequências apresentadas pela análise de FT-IR, correspondem em 3436 cm⁻¹ a presença de água na estrutura e a ligação hidrogênio do grupo hidroxila; em 1632 cm⁻¹ as vibrações fora do plano da ligação H-O; em 1220 cm⁻¹ as vibrações de estiramento assimétrico entre os tetraedros TO₄ (T = Al, Si); em 1089 cm⁻¹ corresponde ao estiramento assimétrico entre os T-O internos da estrutura; em 792 cm⁻¹ a vibração de estiramento simétrico da ligação Si-O-Si e as bandas em 568 e 460 cm⁻¹ correspondem a vibração dos anéis de seis membros – que possuem densidade inferior a 17 átomos tetraédricos a cada 1000 Å³, característicos da zeólita HBEA (KIM *et al.*, 2012), (QUINTERO *et al.*, 2012), (BOROÑ *et al.*, 2014), (VALADARES, 2020).

Pelos resultados apresentados na Figura 3.2 e Tabela 3.3, pode-se concluir que as bandas características da zeólita HBEA foram mantidas após o processo de impregnação incipiente e houve algumas pequenas variações nas frequências apresentadas nos espectros dos catalisadores, com relação ao padrão do suporte.

Observando os espectros dos catalisadores pode-se constatar um aumento nas bandas das regiões de 460 – 572 cm⁻¹, correspondentes tanto as vibrações dos anéis

zeolíticos de 6 membros, quanto as vibrações de estiramento da ligação Fe-O-Fe. Houve um pequeno deslocamento na banda de 572 cm^{-1} , com relação a essa mesma banda no espectro da zeólita HBEA (568 cm^{-1}). Outra situação semelhante, é no aumento da intensidade da banda na região $790 - 820\text{ cm}^{-1}$, nos espectros dos catalisadores. Nessa região, temos tanto o estiramento da ligação Si-O-Si, quanto o estiramento da ligação Fe=O. Na região de 1093 cm^{-1} , a medida em que a quantidade (% m/m) de óxido de ferro(III) é aumentada, a intensidade dessa banda é diminuída nos catalisadores. Como essa região, corresponde ao estiramento assimétrico entre os T-O internos da estrutura zeolítica e o estiramento da ligação Fe=O, é coerente supor que a medida que há um aumento da quantidade de óxido de ferro(III) (% m/m) na superfície da estrutura, há uma diminuição da intensidade da banda nessa mesma região pois, a contribuição da banda característica da zeólita para o estiramento da ligação T-O é visivelmente maior do que o estiramento do Fe=O (KIM *et al.*, 2012), (BOROÑ *et al.*, 2014). Além disso, essa diminuição da banda em 1093 cm^{-1} , pode indicar que houve uma boa dispersão do óxido no suporte, sendo impregnado possivelmente na superfície dos canais e cavidades da estrutura zeolítica (BOROÑ *et al.*, 2014). Portanto, os pequenos deslocamentos nas frequências apresentados na Tabela 3.3, são provavelmente correspondentes a interação do óxido impregnado na superfície da estrutura zeolítica e não há indicativo que houve mudanças significativas na estrutura do suporte devido ao processo de impregnação.

3.1.4 Espectroscopia Raman

A Figura 3.3 apresenta os resultados dos espectros de deslocamento Raman dos catalisadores e do suporte HBEA.

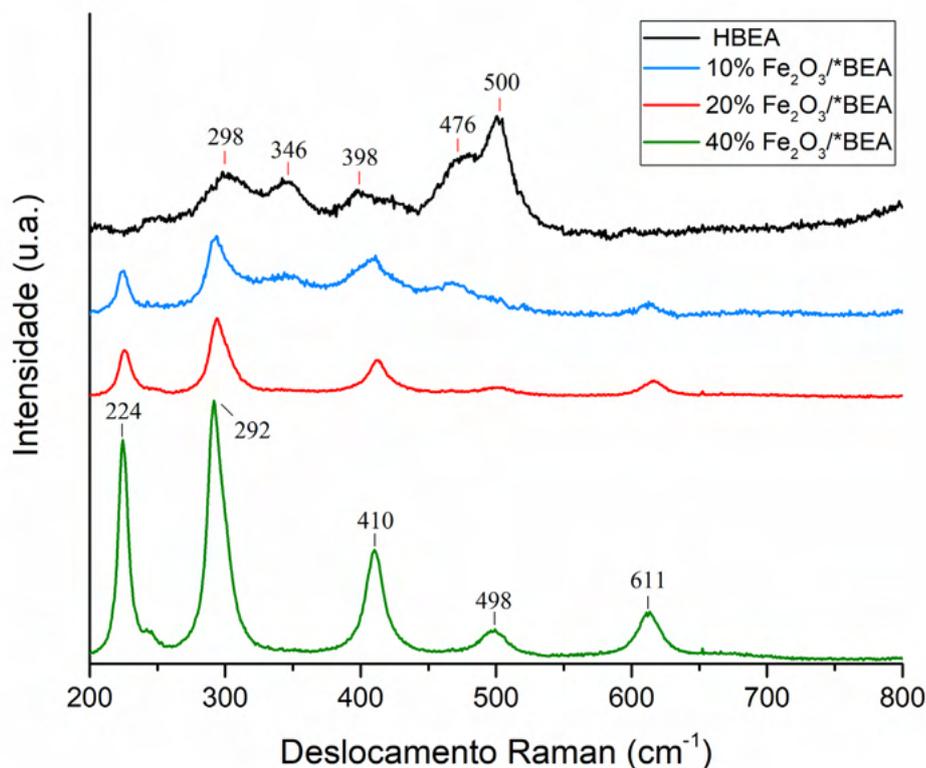


Figura 3.3. Espectros Raman de HBEA e dos catalisadores.

Em complemento a técnica de FT-IR que utiliza o fenômeno físico de absorção da radiação para a caracterização dos materiais, a técnica Raman, através do fenômeno de espalhamento da radiação é capaz de relacionar características dos materiais estudados como arranjo atômico, interações entre as moléculas e simetria cristalina (FARIA *et al.*, 2002). Dessa maneira, ao se observar o espectro da Figura 3.3, nota-se que dos sete modos vibracionais ativos característicos do óxido de ferro(III) (FARIA *et al.*, 1997), (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003), (CHAMRITSKI; BURNS, 2005), (JUBB; ALLEN, 2010), (NAJJAR *et al.*, 2011), cinco deles estão presentes nos catalisadores sólidos, sendo dois modos A_{1g} (224 e 498 cm⁻¹) e três modos E_g (292, 410 e 611 cm⁻¹). Devido ao fato de que os átomos de ferro são mais pesados que os átomos de oxigênio, os modos vibracionais contidos entre 200 – 300 cm⁻¹ correspondem as vibrações de estiramento simétrico (em 224 cm⁻¹) e dobramento (em 292 cm⁻¹) dos cátions de ferro ao longo do eixo c. Os modos vibracionais entre 400 – 650 cm⁻¹, correspondem as vibrações dos átomos de oxigênio: em 410 cm⁻¹ ao estiramento simétrico dos átomos de oxigênio em relação a cada cátion no plano perpendicular ao eixo c; 498 cm⁻¹ ao estiramento

simétrico dos átomos de oxigênio na ligação Fe-O; e em 611 cm^{-1} relaciona-se ao dobramento simétrico do oxigênio na ligação Fe-O (ZHU *et al.*, 2014) (RASHID *et al.*, 2016), podendo indicar que a simetria cristalina da espécie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pertence ao grupo espacial D_{3d}^6 (FARIA *et al.*, 1997), (NAJJAR *et al.*, 2011), (LETTI, 2013). Resultados semelhantes, aos modos vibracionais encontrados, foram reportados nos trabalhos de Faria e colaboradores (FARIA *et al.*, 1997), Jubb e Allen (JUBB; ALLEN, 2010), e Letti (LETTI, 2013).

Ao compararmos os espectros dos catalisadores com o espectro obtido do padrão HBEA, pode-se observar que o catalisador de 10% Fe_2O_3 /*BEA foi o que apresentou um espectro mais semelhante ao padrão. No entanto, apesar da pequena porcentagem impregnada de óxido de ferro(III) presente neste catalisador, ainda é possível observar a presença dos sinais característicos, reportados na literatura (FARIA *et al.*, 1997), (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003), (JUBB; ALLEN, 2010), da espécie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que se tornaram mais evidentes a medida em que a quantidade impregnada (% m/m) de óxido de ferro(III) aumentou nos catalisadores, o que está relacionado com a intensidade de espalhamento Raman, que é proporcional a densidade numérica da média de interação das espécies presentes na estrutura dos catalisadores (JUBB; ALLEN, 2010). Além disso, o alargamento das bandas apresentado pelo catalisador de 10%, quando comparado as bandas apresentadas pelos catalisadores de 20% e 40% está relacionado com processo de cristalização da fase romboédrica do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, visto que a presença de uma maior quantidade de óxido de ferro(III), em massa de catalisador, proporciona uma maior inserção das espécies cristalinas e dessa maneira, uma melhor resolução das bandas características dessa espécie de Fe_2O_3 (NAJJAR *et al.*, 2011). Vale salientar que algumas bandas do suporte HBEA podem estar sobrepostas as bandas características do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nos espectros dos catalisadores, como é o caso das bandas na região de 292 a 298 cm^{-1} e 476 a 500 cm^{-1} , para todos os catalisadores e a banda na região de 398 a 410 cm^{-1} , no caso do catalisador de 10% Fe_2O_3 /*BEA. Estes resultados estão em concordância com os resultados da técnica de FT-IR (seção 3.1.3) que confirmou a presença da espécie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em todos os catalisadores sintetizados.

Com relação ao suporte HBEA, este apresentou sinais que estão relacionados com os modos vibracionais dos átomos de oxigênio dos tetraedros (TO_4) que constituem a estrutura zeolítica (MIHAILOVA *et al.*, 2005). Dessa maneira, os sinais em 298 e 346 cm^{-1} correspondem as vibrações das intercamadas dos anéis de cinco membros; o sinal em 398 cm^{-1} as vibrações das intercamadas dos anéis de seis membros; e os sinais em 476

e 500 cm^{-1} as vibrações das intercamadas dos anéis de quatro membros, indicando os sinais característicos da estrutura HBEA (MIHAILOVA *et al.*, 2005), (BAROI *et al.*, 2014). Como observado nos espectros da Figura 3.3, não foi possível a visualização dos sinais do padrão HBEA nos espectros dos catalisadores (possível sobreposição de sinais), isso pode ser atribuído ao fato de que provavelmente a maioria do óxido de ferro(III) impregnado encontra-se presente na superfície da estrutura zeolítica e, como nessa técnica a radiação incidente interage com os elétrons mais externos do catalisador, os espalhamentos gerados pelos materiais serão em sua maioria provenientes das espécies de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, tornando os resultados obtidos nos espectros coerente com o esperado (FARIA *et al.*, 2002).

3.1.5 Difração de Raios X (DRX)

Os padrões de DRX resultantes da análise dos catalisadores, encontram-se na Figura 3.4. Observa-se que nos difratogramas dos catalisadores foram mantidos os picos característicos da estrutura da zeólita HBEA - valores em 2θ , de $7,7^\circ$ e $22,5^\circ$, correspondendo aos planos (101) e (311), da estrutura do polimorfo A (FREITAS *et al.*, 2018). Além disso, os picos característicos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na fase cristalográfica romboédrica (JCPDS, do inglês, *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, N°. 33.0664) em $24,2^\circ$ (012); $33,2^\circ$ (104); $35,8^\circ$ (110); $40,9^\circ$ (113); $49,6^\circ$ (024); $54,2^\circ$ (116); $62,7^\circ$ (214) e $64,1^\circ$ (300), (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003), (NAJJAR *et al.*, 2011), (OLIVEIRA *et al.*, 2016), (YANG *et al.*, 2019) foram observados nos catalisadores de 20% Fe_2O_3 /*BEA e 40% Fe_2O_3 /*BEA, demonstrando um aumento em sua intensidade, a medida em que a quantidade (% m/m) de óxido de ferro(III) foi aumentada na superfície zeolítica. Para o catalisador de 10% Fe_2O_3 /*BEA, não foram observados picos característicos da estrutura hematita, devido, provavelmente, a uma boa dispersão de espécies nanométricas inseridas no suporte, como indicado nos trabalhos de Borón e colaboradores que trabalharam com impregnações de ferro de até 2% em massa de catalisador (BORÓN *et al.*, 2014) e Ma e colaboradores que obtiveram impregnações entre 1 – 9,19% em massa de catalisador (¹MA *et al.*, 2012).

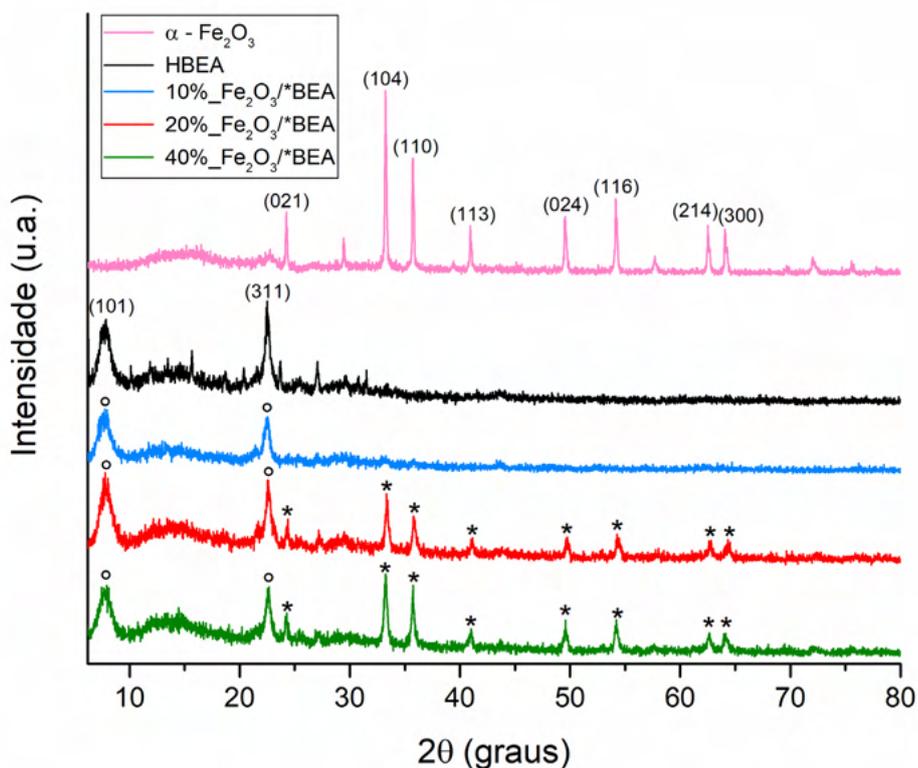


Figura 3.4. DRX dos catalisadores, em que (*) indica os picos referentes aos planos cristalinos do α -Fe₂O₃ e (°) aos planos cristalinos da zeólita HBEA.

Observou-se, também, que os picos característicos da zeólita HBEA nos catalisadores, tiveram uma diminuição em sua intensidade, o que pode estar relacionada com a perda de cristalinidade do suporte, sendo essa diminuição mais acentuada nos catalisadores de 10% Fe₂O₃/*BEA e 40% Fe₂O₃/*BEA, o que condiz com os resultados de cristalinidade relativa da Tabela 3.4, calculados pela Equação 2.4. Esse fenômeno pode estar relacionado com a interação do suporte com o pequeno volume de solução aquosa ácida, utilizada pelo processo de impregnação incipiente, que pode ter provocado pequenos danos estruturais na zeólita HBEA (SILAGHI *et al.*, 2014), (LIU *et al.*, 2019). No entanto, esse processo de perda de cristalinidade foi observado de forma mais branda para o catalisador de 20% Fe₂O₃/*BEA. Essa menor perda de cristalinidade, pode estar relacionada, também, com a dispersão das espécies de óxido no suporte (LIU *et al.*, 2019) pois, além desse catalisador ter tido a maior variação do valor real impregnado - com relação ao valor teórico calculado (Tabela 3.1) - foi observado nos resultados de UV-Vis DRS, que outras espécies de ferro foram formadas na superfície do suporte. Dessa forma,

essas espécies podem formar aglomerados de estruturas cristalinas que acabariam gerando uma perda de cristalinidade menor ao material, visto que, não estariam bem dispersos na estrutura zeolítica, interagindo menos com o suporte.

Tabela 3.4. Cristalinidade Relativa (%) dos catalisadores.

Catalisador	Cristalinidade Relativa (%)
<i>10%_Fe₂O₃/*BEA</i>	70
<i>20%_Fe₂O₃/*BEA</i>	95
<i>40%_Fe₂O₃/*BEA</i>	76

Outra informação obtida por essa técnica, tem relação com o tamanho de cristalito presente nos catalisadores, contidos na Tabela 3.5, e que foram calculados através da Equação 2.3.

Tabela 3.5. Tamanho de cristalito dos catalisadores.

Catalisador	Tamanho de cristalito (nm)
<i>Fe₂O₃</i>	41,6
<i>HBEA</i>	15,5
<i>10%_Fe₂O₃/*BEA</i>	19,0
<i>20%_Fe₂O₃/*BEA</i>	26,4
<i>40%_Fe₂O₃/*BEA</i>	28,4

Os tamanhos de cristalitos obtidos pelo método de impregnação de óxido de ferro(III) na matriz zeolítica condizem com os resultados reportados na literatura, na faixa de 4 – 38 nm (BORÓN *et al.*, 2014), (SAYED; POLSHETTIWAR, 2015), (OLIVEIRA *et al.*, 2016), (YANG *et al.*, 2019). Pode-se constatar pelos resultados apresentados, na Tabela 3.5, que quanto maior a quantidade (% m/m) de óxido de ferro na estrutura, maior será seu tamanho médio de cristalito. Isso ocorre, pois, o precursor da fase ativa tem direta influência na formação do domínio cristalino da estrutura, dessa forma, como o precursor de ferro(III) apresenta um tamanho de cristalito maior que em comparação ao suporte – zeólita HBEA – este irá contribuir na formação de um domínio cristalino maior, quando impregnado na zeólita (SAYED; POLSHETTIWAR, 2015).

3.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectrômetro de Energia Dispersiva de raios X (MEV/EDS)

As micrografias eletrônicas de varredura do suporte HBEA e dos catalisadores encontram-se nas Figuras 3.5, 3.6, 3.7 e 3.8. A presença do elemento carbono indicada nos gráficos de EDS do suporte e dos catalisadores é proveniente do preparo de amostra necessário para a realização da técnica MEV.

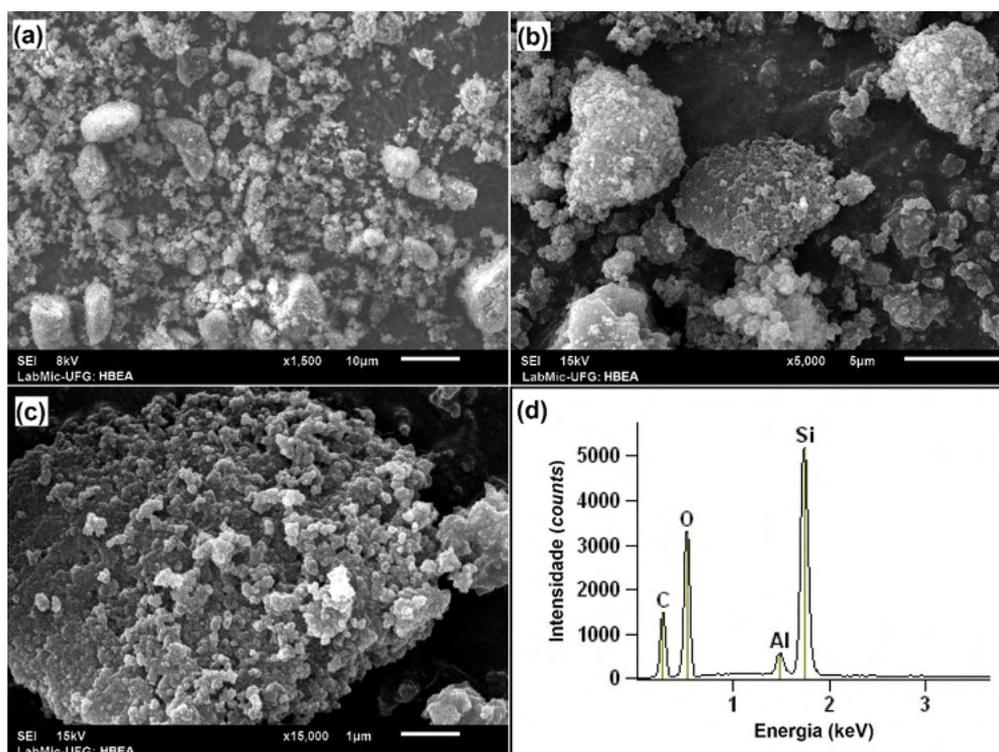


Figura 3.5. Micrografias eletrônicas de varredura do suporte HBEA, nas aproximações: (a) 1,500 vezes; (b) 5,000 vezes; 15,000 vezes; (d) EDS da amostra.

Essa técnica de caracterização microestrutural é capaz indicar propriedades da amostra como, a sua composição química, superfície topográfica e morfologia (KAHN, 2004). Dessa maneira, ao observarmos a Figura 3.5, que diz respeito as micrografias do suporte HBEA, esta apresenta aglomerados de estruturas cristalinas morfologicamente homogêneas que se assemelham a grãos arredondados (BÁRCIA *et al.*, 2005), (JON *et al.*, 2006), (BANDALA *et al.*, 2021) e um tamanho médio de partícula estimado em torno de 60 nm, condizente com os resultados de MEV reportados na literatura para esse tipo de estrutura zeolítica (ZHANG *et al.*, 2013), (BANDALA *et al.*, 2021). O EDS dessa

amostra indicou a presença dos elementos alumínio, oxigênio e silício (este em maior intensidade) o que está de acordo com a composição do suporte HBEA, que apresenta razão Si/Al = 12,5.

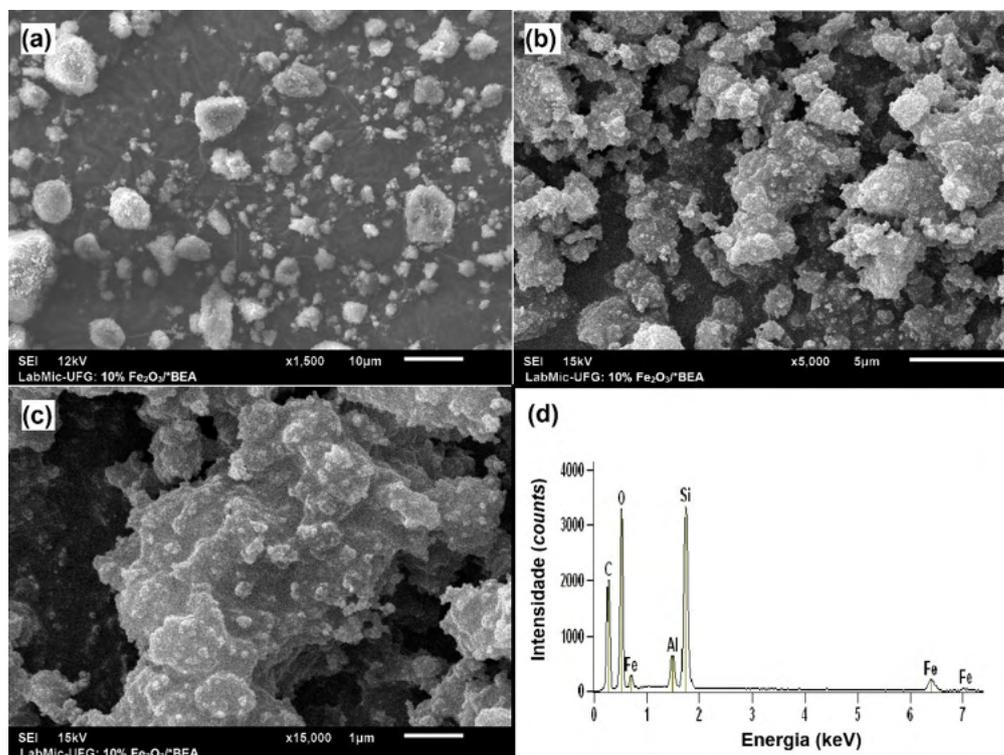


Figura 3.6. Micrografias eletrônicas de varredura do cat. 10% Fe_2O_3 /*BEA, nas aproximações: (a) 1,500 vezes; (b) 5,000 vezes; 15,000 vezes; (d) EDS da amostra.

As micrografias eletrônicas de varredura do catalisador 10% Fe_2O_3 /*BEA estão indicadas na Figura 3.6. Observa-se que ao compararmos as imagens obtidas com as micrografias do suporte HBEA, constatamos que as estruturas características da zeólita HBEA não se encontram tão nítidas nas imagens do catalisador de 10%, podendo indicar que a presença do óxido de ferro(III) impregnado alterou a superfície zeolítica, de maneira a formar pequenas estruturas aglomeradas (com tamanho médio de partícula de aproximadamente, 33 nm) na superfície desse catalisador (BANDALA *et al.*, 2021). Resultados semelhantes, com relação a presença de óxido de ferro(III) na superfície zeolítica, foram reportados nos estudos de Martín e colaboradores (MARTÍN *et al.*, 2017) e Bandala e colaboradores (BANDALA *et al.*, 2021). A partir do gráfico de EDS do catalisador de 10% (Figura 3.6 (d)) é possível observar a presença de picos de ferro, um leve aumento da intensidade do pico de oxigênio e a manutenção das intensidades dos picos de alumínio e silício nesse catalisador, quando comparado ao suporte. Esses

resultados comprovam que o processo de impregnação de óxido de ferro(III) foi efetivo e que a estrutura zeolítica foi mantida após a impregnação, o que está de acordo com os resultados reportados, nas seções anteriores (3.1.3 e 3.1.5), das técnicas de FT-IR e DRX.

As micrografias dos catalisadores de 20% Fe₂O₃/*BEA e 40% Fe₂O₃/*BEA encontram-se nas Figuras 3.7 e 3.8, respectivamente. Assim como o catalisador de 10% Fe₂O₃/*BEA, estes outros dois apresentaram modificações em sua superfície ao serem comparados com o suporte HBEA, de forma que as estruturas de óxido de ferro(III) impregnadas apresentam-se mais nítidas, como espécies aglomeradas na superfície desses catalisadores, com tamanho médio de partícula de aproximadamente 39 nm e 45 nm, respectivamente, condizente com os valores reportados na literatura (ZHANG *et al.*, 2013), (BANDALA *et al.*, 2021). Ao compararmos as micrografias dos catalisadores de 20% e 40% não observamos mudanças drásticas de morfologia, sendo que ambos apresentam grandes aglomerados das espécies de ferro(III) ao longo de sua superfície, sem um formato nítido (PÉREZ-RAMÍREZ *et al.*, 2005), (BANDALA *et al.*, 2021). A formação desses aglomerados pode ser proveniente do método de síntese, na etapa de calcinação dessas estruturas de óxido de ferro(III) pois, há a liberação de uma grande quantidade de calor na formação do óxido, que em conjunto com as altas temperaturas de calcinação (550 °C) favorecem um “superaquecimento” localizado e, por consequência, a formação desses aglomerados de óxidos na superfície dos catalisadores (BARONCELLO, 2018), (BANDALA *et al.*, 2021).

A presença das espécies de óxido de ferro(III) impregnadas na superfície dos catalisadores está em concordância com os resultados reportados pelas técnicas das seções anteriores e indicam que os materiais sintetizados apresentam vantagens em processos fotocatalíticos, visto que como essas estruturas encontram-se na superfície dos catalisadores, elas aumentam a capacidade de absorção de fótons nesses processos e são estabilizadas pela estrutura zeolítica, de maneira que ao serem aplicadas em reações em meio aquoso, essas espécies de óxido de ferro(III) (fase ativa) não serão lixiviadas, em sua maioria (PÉREZ-RAMÍREZ *et al.*, 2005), (MARTÍN *et al.*, 2017), (YANG *et al.*, 2019), (BANDALA *et al.*, 2021).

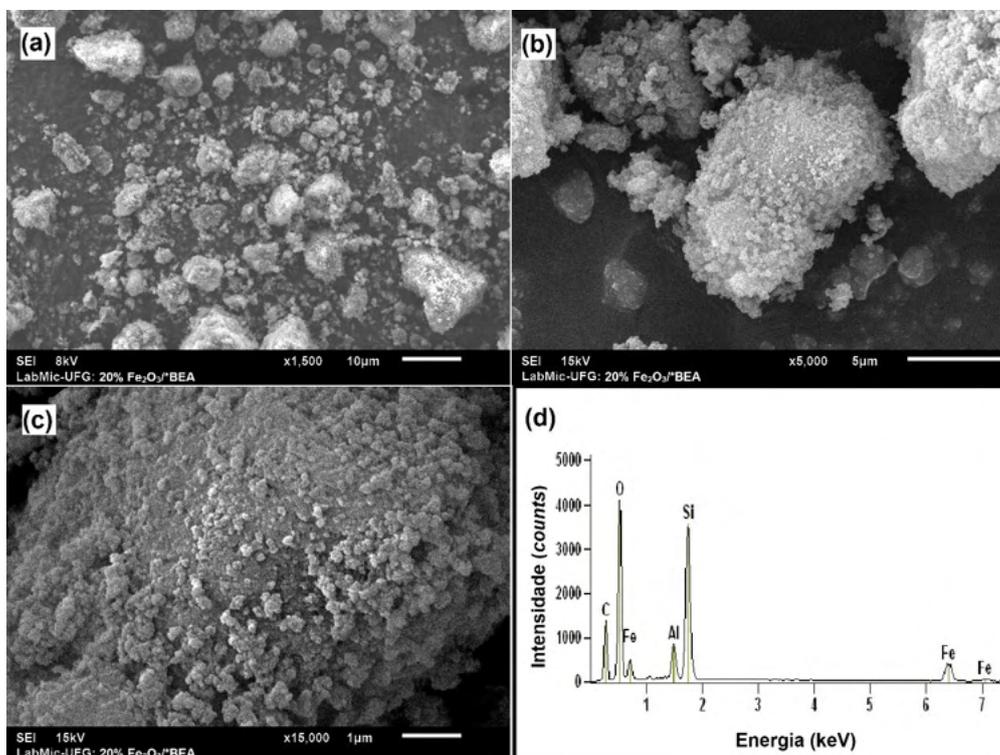


Figura 3.7. Micrografias eletrônicas de varredura do cat. 20% Fe_2O_3 /*BEA, nas aproximações: (a) 1,500 vezes; (b) 5,000 vezes; (c) 15,000 vezes; (d) EDS da amostra.

Ao compararmos os gráficos de EDS dos catalisadores (Figuras 3.6 (d); 3.7 (d) e 3.8 (d)) observamos que a medida que foram impregnadas maiores quantidades de óxido de ferro(III) (% m/m), mais elevadas foram as intensidades dos picos de ferro e oxigênio presentes nos gráficos e assim como já citado anteriormente, esses resultados apenas confirmam a eficiência do processo de impregnação das espécies de óxido de ferro(III) nos catalisadores (BANDALA *et al.*, 2021).

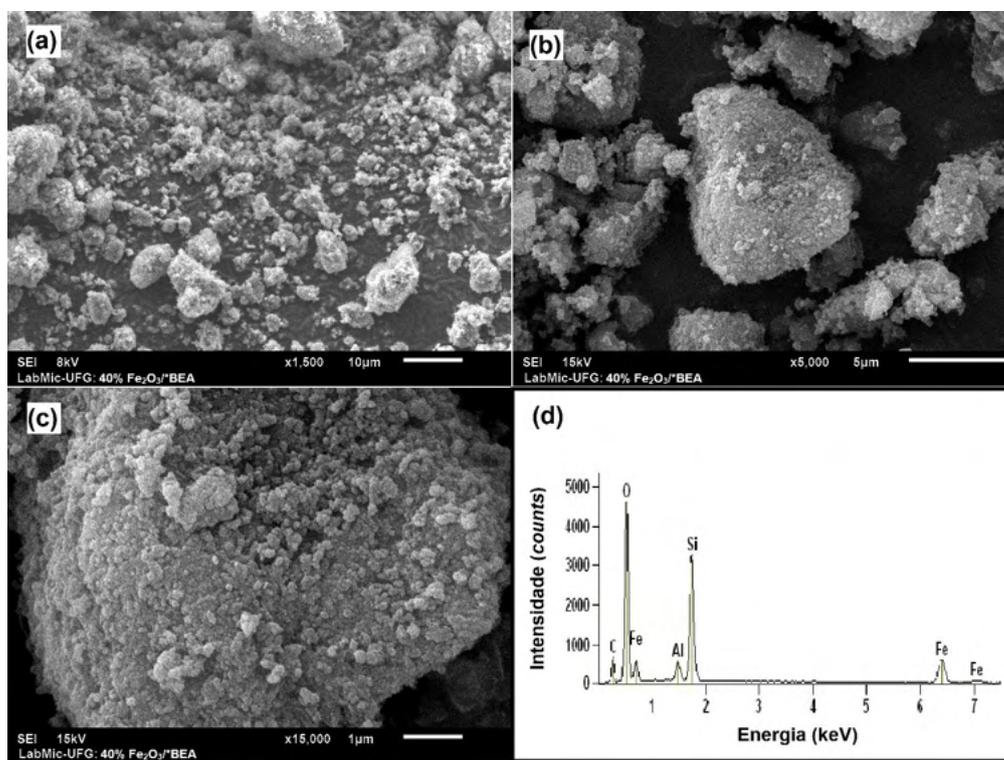


Figura 3.8. Micrografias eletrônicas de varredura do cat. 40% Fe_2O_3 /*BEA, nas aproximações: (a) 1,500 vezes; (b) 5,000 vezes; 15,000 vezes; (d) EDS da amostra.

3.1.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão acoplada com Espectrômetro de Energia Dispersiva de raios X (MET/EDS)

As micrografias de transmissão do suporte HBEA e dos catalisadores encontram-se nas Figuras 3.9, 3.10, 3.11 e 3.12. A presença dos elementos carbono e cobre indicadas nos gráficos de EDS do suporte e dos catalisadores é proveniente do preparo de amostra necessário para a realização da técnica MET.

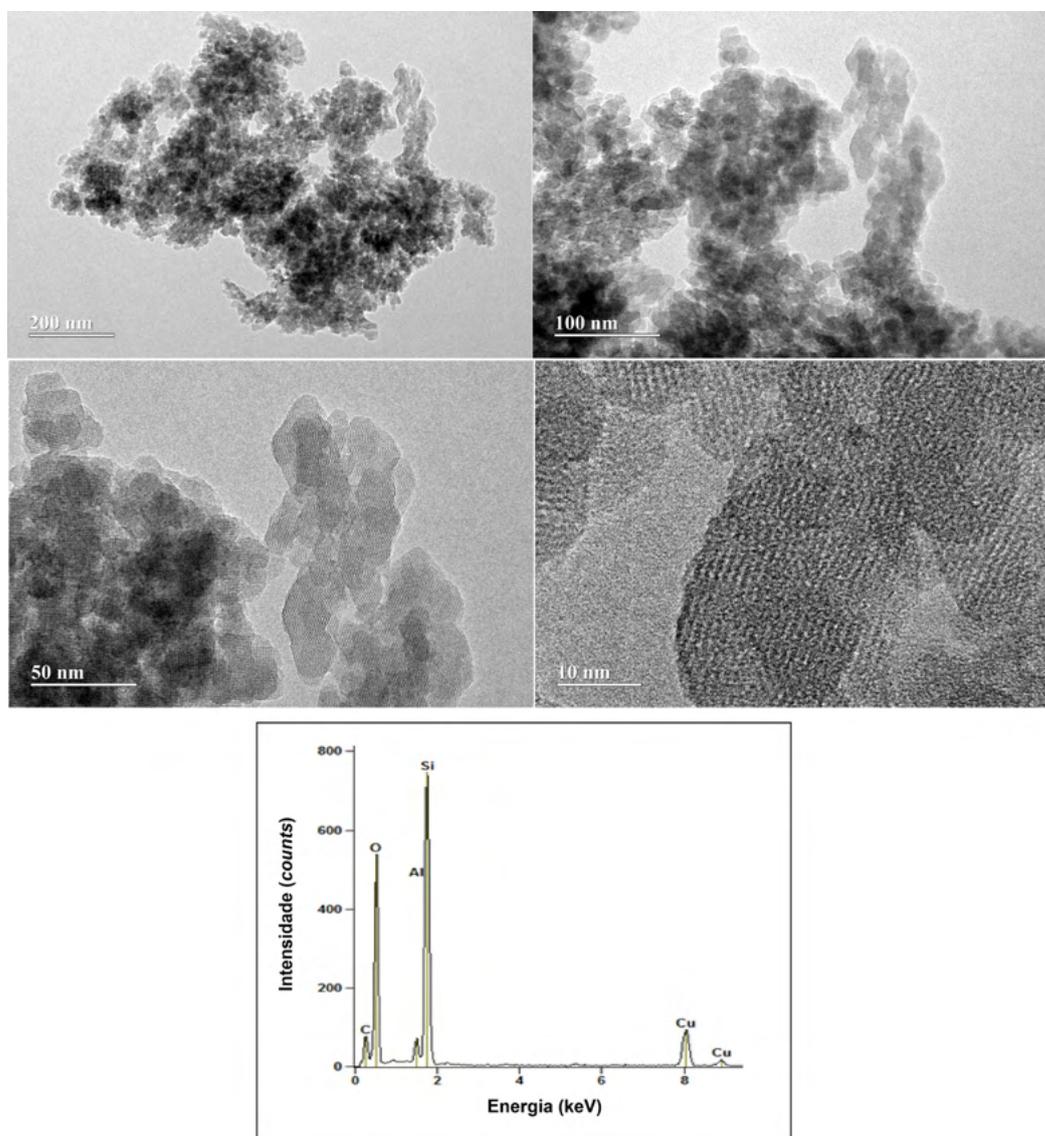


Figura 3.9. Micrografias eletrônicas de transmissão do suporte HBEA na escala nanométrica e seu gráfico de EDS.

Em complemento a técnica de MEV apresentada na seção 3.1.6, a técnica de MET permite indicar a presença de defeitos e fases internas dos materiais de estudo, como defeitos de empilhamento e pequenas partículas de segunda fase (WILLIAMS; CARTER, 1996), (PADILHA, 2013). Dessa maneira, a Figura 3.9 indica as micrografias eletrônicas de transmissão do suporte HBEA, em que é possível observar características de um material policristalino formado pelo empacotamento de nanocristais, que apresentam um

formato arredondado e franjas de rede alinhadas uniformemente, que compõem os planos zeolíticos da estrutura (PETUSHKOV *et al.*, 2011), (ESCOLA *et al.*, 2018). Resultados semelhantes foram reportados nos estudo de *Escola* e colaboradores (ESCOLA *et al.*, 2018). O EDS dessa amostra indicou a presença dos elementos alumínio, oxigênio e silício (este em maior intensidade) o que está de acordo com a composição do suporte HBEA, que apresenta razão Si/Al = 12,5.

Comparando as imagens de MET das Figuras 3.9 (suporte HBEA) e 3.10 (catalisador 10% Fe₂O₃/*BEA) observa-se que os formatos dos nanocristais de ambos os materiais são semelhantes, provavelmente pelo fato da baixa carga de óxido de ferro(III) (10% m/m) inserida no material catalítico não exercer uma grande diferença estrutural, quando comparada ao suporte (BANDALA *et al.*, 2021). A maior diferença encontrada entre as amostras, além da nitidez das franjas de rede, é que no caso dos locais mais escuros observados na Figura 3.10, pela análise de EDS, foi possível identificar a presença de picos de ferro na estrutura e a manutenção dos picos característicos de alumínio, silício e oxigênio (esse último, com sua intensidade aumentada com relação ao suporte) da estrutura da zeólita HBEA, confirmando a impregnação de espécies de ferro(III) (áreas mais escuras) na estrutura do catalisador e manutenção da estrutura zeolítica (CAMPISI *et al.*, 2019). Resultados semelhantes a esses, utilizando sistemas de impregnação e troca-iônica de ferro (1 – 4 % m/m) em zeólita HBEA, foram reportados nos trabalhos de *Campisi* e colaboradores (CAMPISI *et al.*, 2019), *Bandala* e colaboradores (BANDALA *et al.*, 2021).

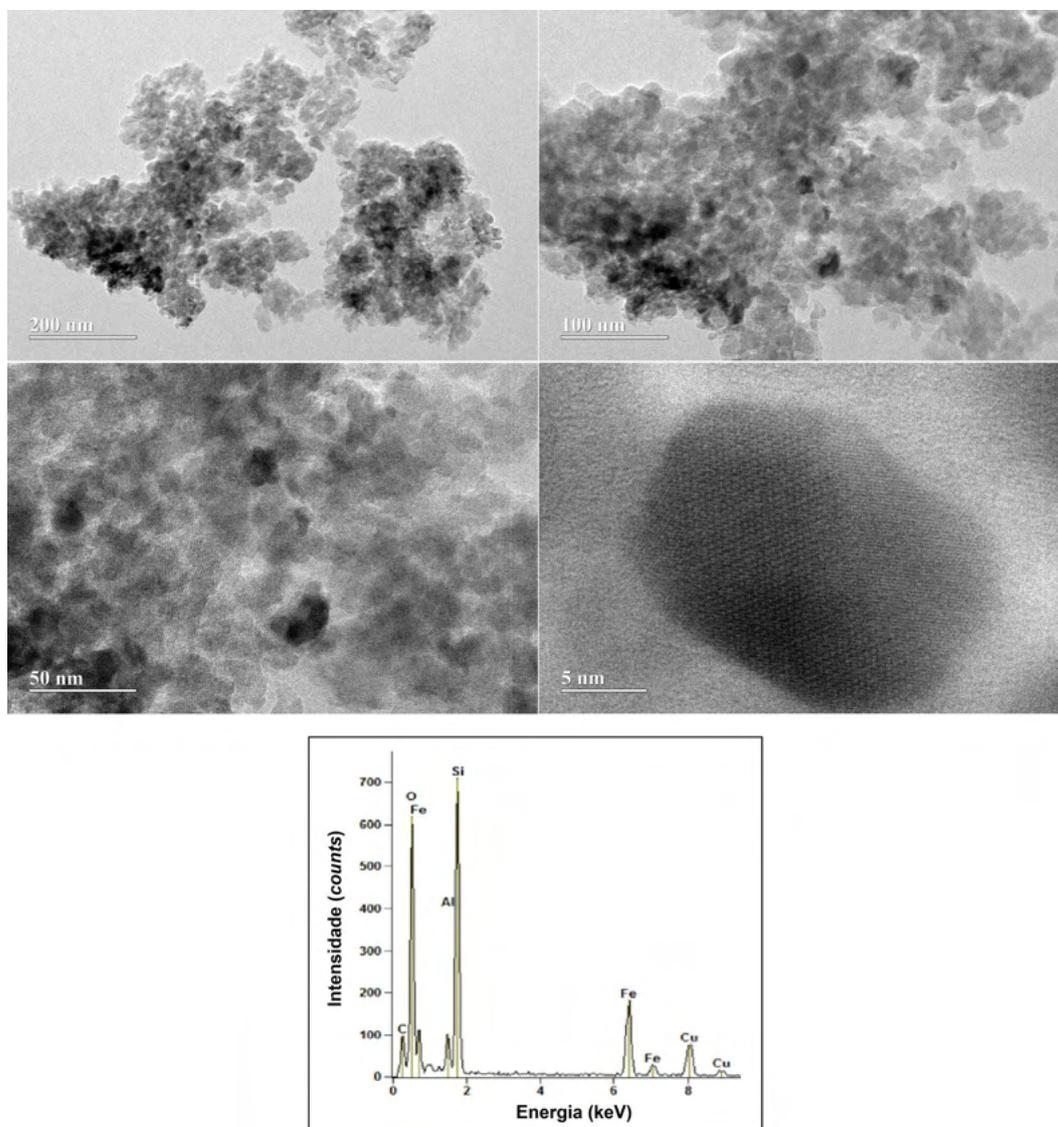


Figura 3.10. Micrografias eletrônicas de transmissão do cat. 10% Fe_2O_3 /*BEA na escala nanométrica e seu gráfico de EDS.

Ao compararmos as Figuras 3.10, 3.11 e 3.12 correspondentes aos catalisadores de 10%, 20% e 40% Fe_2O_3 /*BEA, respectivamente, observamos que para o catalisador de 40%, este apresentou uma melhor distribuição das espécies de ferro(III) (região mais escura) que o catalisador de 10%. No entanto, apesar da melhor distribuição, essas espécies de ferro(III) encontram-se em aglomerados de nanopartículas, sem um formato

definido (com franjas de rede semelhante ao do catalisador de 10%), que podem ter sido formadas na etapa de calcinação da síntese do material, como já discutido na seção 3.1.6, e por consequência gerando um aumento da mesoporosidade do material (PÉREZ-RAMÍREZ *et al.*, 2005), (MA *et al.*, 2012), (BARONCELLO, 2018). No caso do catalisador de 20% Fe₂O₃/*BEA, apesar da carga intermediária de óxido de ferro(III) na sua estrutura, este apresentou uma distribuição das espécies de ferro(III) semelhante a distribuição do catalisador de 10%, assim como as franjas de rede dos nanocristais presentes na estrutura desse catalisador. Porém, o catalisador de 20% apresentou a formação de aglomerados em sua estrutura, que podem ocasionar uma menor eficiência de degradação nas reações de fotocatalise, visto que as espécies de ferro(III) aglomeradas podem estar bloqueando uma parte dos sítios ativos (local que ocorrem as reações) das próprias espécies de óxido de ferro(III) e, também, os sítios já existentes provenientes da zeólita HBEA (SCHMAL, 2011), (MA *et al.*, 2012). Esse resultado para o catalisador de 20%, concorda com o resultado obtido na análise de DRX com relação a perda de cristalinidade do material pois, as espécies de ferro(III) aglomeradas, devido a sua baixa distribuição com relação a área do catalisador e, por consequência, interagindo menos com o superfície zeolítica, geram uma perda de cristalinidade menor quando comparada com a cristalinidade do padrão HBEA e dos demais catalisadores com relação, também, ao padrão (LIU *et al.*, 2019).

O gráfico de EDS dos catalisadores de 20% e 40% Fe₂O₃/*BEA, quando comparados ao suporte HBEA, assim como o catalisador de 10%, apresentaram uma manutenção da estrutura zeolítica pela presença dos picos de silício, alumínio e oxigênio (ESCOLA *et al.*, 2018), (CAMPISI *et al.*, 2019), (BANDALA *et al.*, 2021). Além disso, foram observados em todos os catalisadores a presença dos picos de ferro, e o aumento da intensidade desses picos e do pico de oxigênio, a medida em que a quantidade óxido de ferro(III) (% m/m) impregnado foi aumentada em cada catalisador, confirmando a presença das espécies de óxido de ferro(III) nessas estruturas (CAMPISI *et al.*, 2019), (BANDALA *et al.*, 2021).

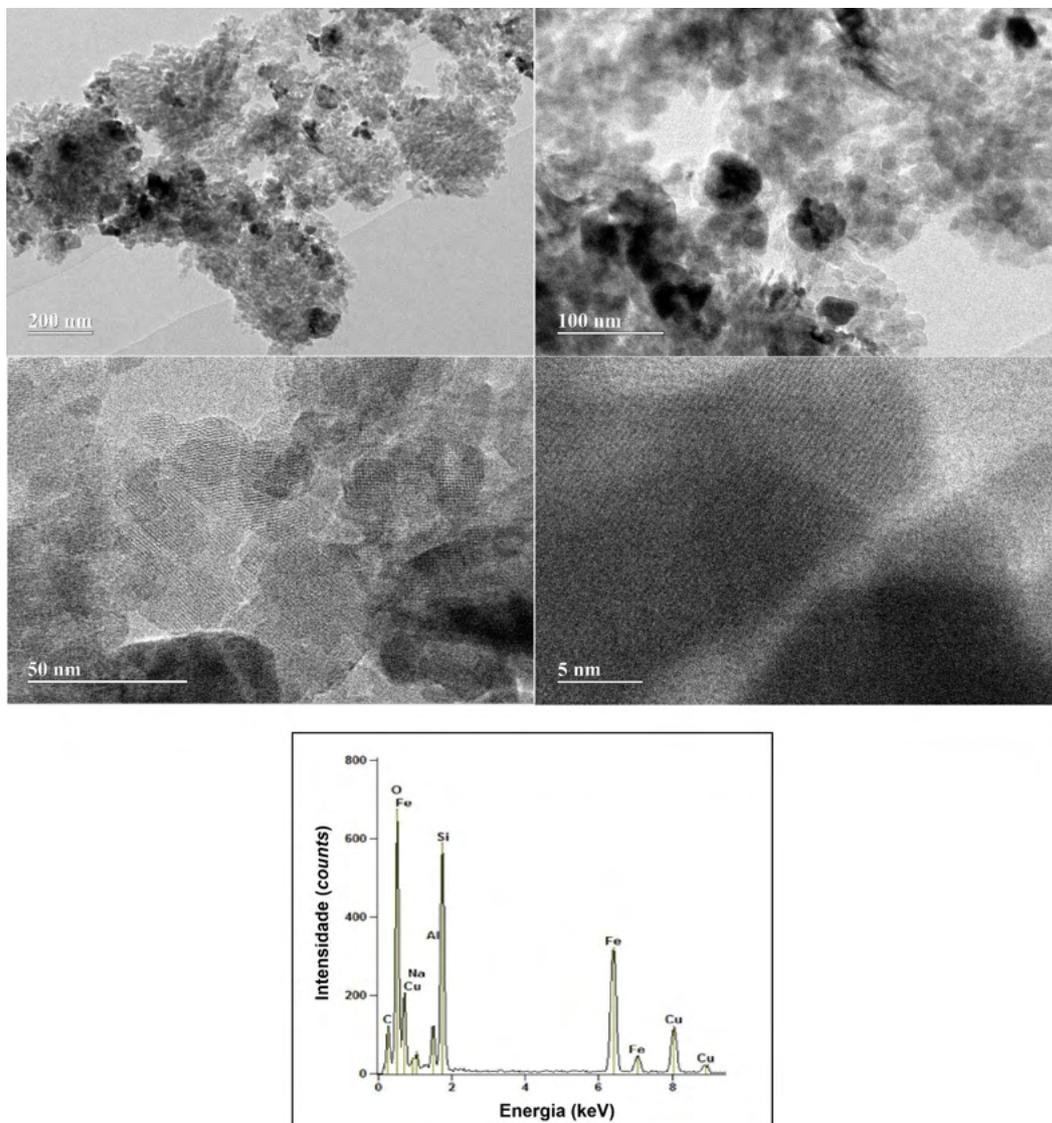


Figura 3.11. Micrografias eletrônicas de transmissão do cat. 20% Fe_2O_3 /*BEA na escala nanométrica e seu gráfico de EDS.

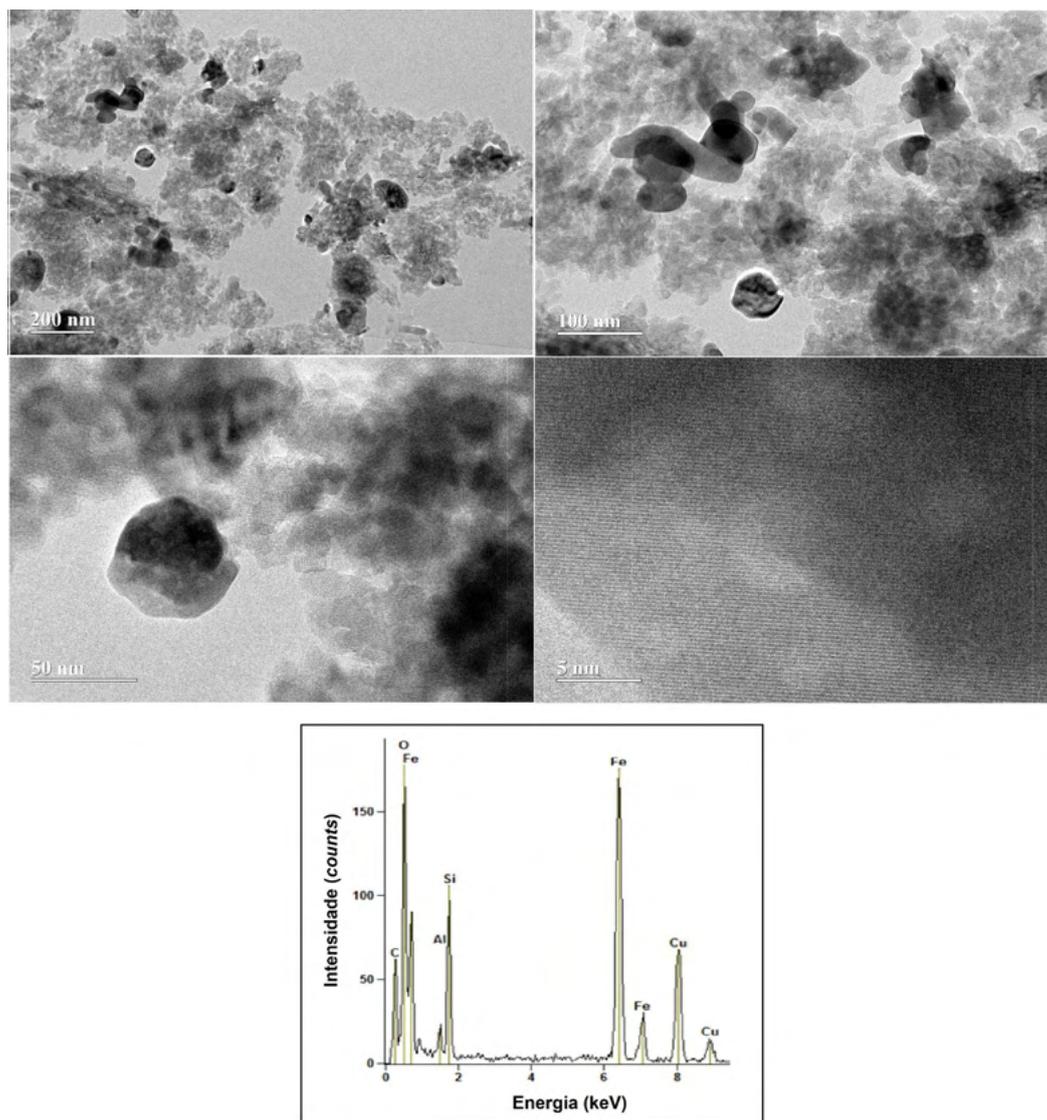


Figura 3.12. Micrografias eletrônicas de transmissão do cat. 40% Fe₂O₃/*BEA na escala nanométrica e seu gráfico de EDS.

3.1.8 Análise textural

A Tabela 3.6 e as Figuras B.1 a B.5 (apêndice), apresentam os resultados obtidos pela análise textural dos materiais. As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos materiais (apêndice B) são diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão relativa parcial no processo de sorção em uma determinada temperatura (- 196 °C), tornando possível o estudo de propriedades texturais dos materiais (SCHMAL, 2011). Dessa maneira, para o suporte HBEA, este apresentou isoterma predominantemente do tipo I, segundo classificação da IUPAC, correspondente

a materiais com a presença de microporos pela formação de uma monocamada a baixas pressões relativas. No entanto, pela presença de histerese, esse material também apresenta características do tipo IV que indicam materiais com a presença de mesoporos, caracterizado pela condensação completa nos capilares. O óxido de ferro(III) que foi suportado apresenta-se como um material com isoterma dos tipos III e V, características de materiais com fracas interações gás-sólido, nos quais a quantidade adsorvida tende ao infinito quando $p/p_0 \rightarrow 1$, correspondendo à adsorção física em camadas múltiplas sobrepostas de materiais macro ou mesoporosos. As isotermas dos catalisadores, apresentam características mais semelhantes ao suporte, isto é, sendo misturas dos tipos I e IV (NEIMARK *et al.*, 2008), (SCHMAL, 2011).

Tabela 3.6. Propriedades texturais dos catalisadores.

Catalisador	Área (m ² /g)				V _p (cm ³ /g)	V _μ (cm ³ /g)
	S _{BET}	S _{EXT}	S _{MESO}	S _{MICRO}		
Fe ₂ O ₃	11	10	13	0,2	0,07	0
HBEA	705	187	260	518	0,79	0,23
10% Fe ₂ O ₃ /*BEA	422	121	158	300	0,65	0,14
20% Fe ₂ O ₃ /*BEA	270	28	91	242	0,47	0,11
40% Fe ₂ O ₃ /*BEA	377	154	175	223	0,56	0,10

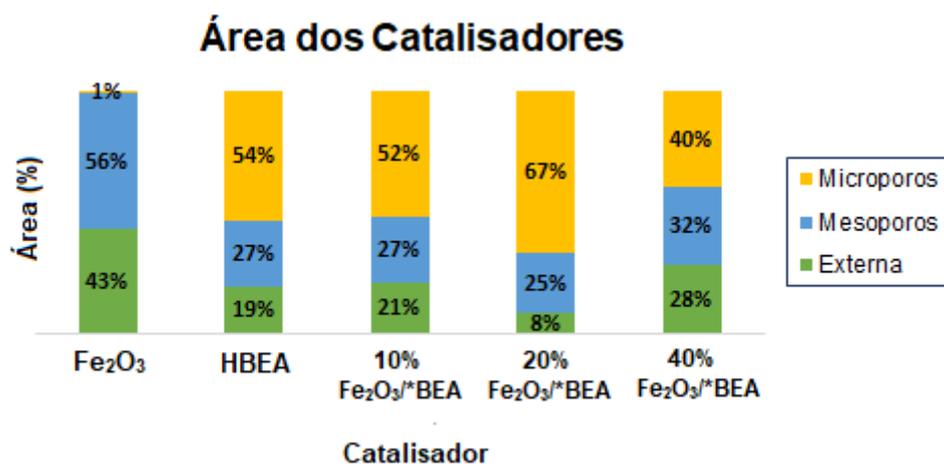


Figura 3.13. Percentagem relativa baseada na área total (S_{TOT}) das áreas nos catalisadores.

Os resultados da Tabela 3.6 e da Figura 3.13, correspondem a análise das isotermas por diferentes modelos para obtenção de informações sobre a área superficial específica (S_{BET} , por BET), área microporosa (S_{MICRO} , por *t-plot*), área mesoporosa (S_{MESO} , por BJH), área externa (S_{EXT} , por *t-plot*), área total ($S_{\text{TOT}} = S_{\text{BET}} + S_{\text{EXT}}$), volume total de poros (V_p , obtido a $P/P_0 = 0.98$), volume de microporos (V_μ , por *t-plot*) e volume de mesoporos ($V_p - V_\mu$). Quando comparado a área superficial específica do suporte (HBEA) com a dos catalisadores, observa-se que esta apresentou uma diminuição, sendo que para os catalisadores de 10% Fe_2O_3 /*BEA e 40% Fe_2O_3 /*BEA, à medida em que mais espécies de óxido de ferro(III) foram impregnadas ao suporte, a diminuição de sua área superficial foi maior, podendo indicar que as espécies de óxido estão bem distribuídas na estrutura zeolítica (BOROÑ *et al.*, 2014). Ainda comparando esses dois catalisadores, nota-se coerência no aumento da área mesoporosa e diminuição da área microporosa, para uma quantidade maior de óxido de ferro(III) (% m/m) impregnado, o que está de acordo, visto que, o óxido de ferro(III) incorporado no suporte apresenta características majoritariamente mesoporosas. Além disso, a área externa, também apresentou um aumento para o catalisador 40% Fe_2O_3 /*BEA com relação ao catalisador de 10% Fe_2O_3 /*BEA, sendo esse parâmetro muito importante, considerando que quanto maior a área externa, mais será favorável a adsorção de moléculas de maior tamanho nesses catalisadores. Isso indica que as espécies de ferro impregnadas na estrutura zeolítica aumentaram a área externa do suporte HBEA (NEIMARK *et al.*, 2008), (SCHMAL, 2011). No caso do catalisador de 20% Fe_2O_3 /*BEA, este apresentou valores bem diferentes, com relação aos demais, sendo mais um indicativo de que as estruturas formadas nesse catalisador se apresentam aglomeradas e a sua dispersão ocorreu de forma ineficiente comprometendo suas propriedades texturais. Esse resultado está em concordância com os resultados obtidos das seções 3.1.6 e 3.1.7, referentes as análises de micrografias eletrônicas (MEV e MET, respectivamente).

Os valores de volume de poro (meso e microporoso) diminuíram à medida em que foi impregnado mais óxido de ferro(III) na superfície da zeólita, excetuando o caso do catalisador 20% Fe_2O_3 /*BEA, o que pode influenciar no acesso dos reagentes aos sítios ativos e, conseqüentemente, na seletividade dos catalisadores nas reações catalíticas (SCHMAL, 2011). Os valores obtidos na Tabela 3.6, estão próximos aos valores das propriedades texturais reportados na literatura, para processos de impregnação e troca-

iônica em sistemas similares (CHEN *et al.*, 2011), (¹MA *et al.*, 2012), (²MA *et al.*, 2012), (BORONÍ *et al.*, 2014), (CAMPISI *et al.*, 2019).

3.1.9 Investigação da acidez dos catalisadores

A Figura 3.14 e Tabela 3.7 apresentam os resultados para o estudo da acidez dos catalisadores, nos quais foi adsorvida a molécula sonda de piridina, uma base moderadamente forte ($pK_b = 5,25$) que se coordena com os sítios ácidos de Lewis (SAL), interage por ligação de hidrogênio em sítios mais fracos e também via protonação em sítios ácidos de Brønsted (SAB) dos catalisadores. Por análise de FT-IR é possível a identificação qualitativa dos diferentes tipos de sítios ácidos e pela análise termogravimétrica, a quantificação desses sítios, auxiliando dessa maneira, na compreensão da atividade catalítica do material (THIBAUT-STARZYK *et al.*, 2009), (BORONAT; CORMA, 2015), (BUSCA, 2017), (BORONAT; CORMA, 2019).

Segundo dados relatados na literatura (PÉREZ-RAMÍREZ *et al.*, 2005), (BUSCA, 2017) espera-se bandas em torno de $1540 - 1548 \text{ cm}^{-1}$, características da interação de piridina com SAB (PyH^+), em $1445 - 1460 \text{ cm}^{-1}$ da interação de piridina com SAL (L-Py) e bandas em $1580 - 1600 \text{ cm}^{-1}$, da interação da ligação hidrogênio-piridina (hb-Py). Portanto, os resultados dos espectros de FT-IR piridina adsorvida (Figura 3.14) mostram que as bandas em 1544 cm^{-1} estão associadas a sítios de Brønsted; em 1445 cm^{-1} estão associadas a sítios de Lewis; em 1491 cm^{-1} estão associadas a uma mistura de sítios de Brønsted e Lewis (FREITAS *et al.*, 2018) e não foram observadas bandas da interação de ligação de hidrogênio-piridina. Essas bandas mostram-se mais intensas a medida em que a quantidade de óxido de ferro(III) (% m/m) impregnado foi aumentada nas estruturas dos catalisadores. Esse aumento de intensidade foi mais proeminente nas bandas correspondentes aos SAL e na combinação de sítios ácidos de Brønsted e Lewis, podendo indicar que foram formados mais sítios ácidos de Lewis proveniente das espécies de ferro(III) inseridas na superfície do catalisador (PÉREZ-RAMÍREZ *et al.*, 2005), (BUSCA, 2017).

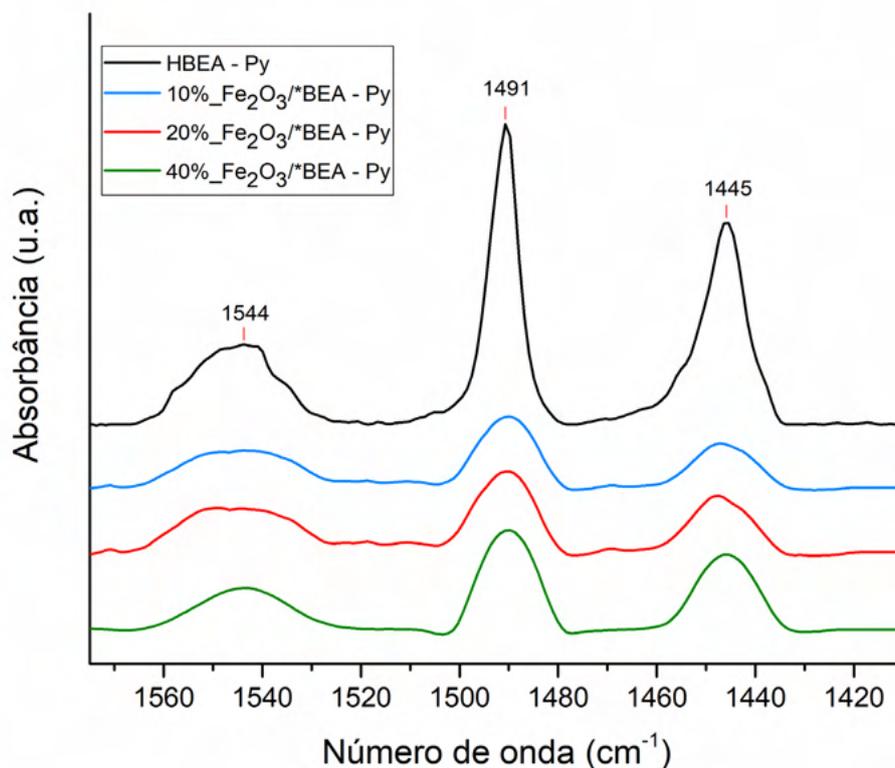


Figura 3.14. Espectro de FT-IR HBEA + Py adsorvida e catalisadores + Py adsorvida.

A Tabela 3.7 apresenta o número total de sítios ácidos nos catalisadores estimados pela análise de TG/DTG realizadas na presença e na ausência de piridina (apêndice C).

Tabela 3.7. Quantidade de piridina (mmol g^{-1}) quimicamente adsorvida no catalisador obtido por TG/DTG.

Catalisador	N_{Py} ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)
<i>HBEA</i>	0,59
<i>10%_Fe₂O₃/*BEA</i>	0,65
<i>20%_Fe₂O₃/*BEA</i>	0,47
<i>40%_Fe₂O₃/*BEA</i>	0,44

Como pode ser observado pelos dados da Tabela 3.7, referentes a quantificação dos sítios ácidos em mmol de piridina por grama de catalisador, para os catalisadores de 20% e 40% Fe₂O₃/*BEA, estes apresentaram uma diminuição dos sítios ácidos formados, se comparados ao catalisador de 10% Fe₂O₃/*BEA e ao suporte HBEA. Uma possível

explicação para este resultado tem relação com a perda de cristalinidade dos materiais, observada no DRX (seção 3.1.5) e com a formação de aglomerados das espécies de ferro(III) observados nas análises de micrografias eletrônicas (seção 3.1.6 e 3.1.7).

No caso do catalisador de 10% Fe₂O₃/*BEA, este apresentou uma cristalinidade relativa em torno de 70% sem a formação de grandes aglomerados das espécies de ferro(III) em sua superfície (Figuras 3.6 e 3.10) e, os catalisadores de 20% e 40% Fe₂O₃/*BEA, tiveram sua cristalinidade relativa na faixa de 95% e 76% (Tabela 3.4) com a presença de grandes aglomerados das espécies de ferro(III) em sua superfície (Figuras 3.7 e 3.11; 3.8 e 3.12, respectivamente). Essa diferença pode indicar que para o catalisador de 10% Fe₂O₃/*BEA, as espécies de ferro formadas – que estão em menor quantidade que nos demais catalisadores – não obstruíram os poros do suporte HBEA de forma significativa ao serem impregnadas e por essa razão, as espécies de ferro(III) podem ter tido uma interação mais adequada na superfície do catalisador de 10% Fe₂O₃/*BEA, visto que a sua perda de cristalinidade foi maior que nos demais catalisadores (LIU *et al.*, 2019). Esse fato, pode ter ocasionado alguma mudança estrutural, como a substituição da espécie trivalente Al³⁺ pelas espécies de Fe³⁺, o que estaria de acordo com a diminuição da banda referente a SAL, se comparado com a mesma banda, nos demais catalisadores (Figura 3.15), (PÉREZ-RAMÍREZ *et al.*, 2005), (BUSCA, 2017)

Para os demais catalisadores apesar da melhor dispersão, como foi o caso do catalisador de 40% Fe₂O₃/*BEA, esses tiveram a formação de grandes aglomerados das espécies de ferro(III) que acabaram obstruindo os poros da zeólita de forma mais intensa e os sítios ativos criados das próprias espécies de ferro(III), como já comentado na seção 3.1.7, diminuindo assim, a quantidade de sítios ácidos acessíveis na estrutura (SCHMAL, 2011), (²MA *et al.*, 2012), (BORONAT; CORMA, 2015). Isso foi verificado pela presença dos picos da fase α -Fe₂O₃ presentes no DRX (Figura 3.4) da amostra de 20% e 40% Fe₂O₃/*BEA e pelas micrografias eletrônicas (Figuras 3.7 e 3.11; 3.8 e 3.12, respectivamente) que indicaram a presença de aglomerados das espécies de óxido de ferro(III) nas superfícies dos catalisadores. Deve-se considerar, também, que óxidos de ferro apresentam pouquíssima acidez frente a piridina (0,19 mmol·g⁻¹), conforme foi determinado para nanopartículas de magnetita (Fe₃O₄) pelo estudo de Mendonça e colaboradores (MENDONÇA *et al.*, 2019). Análises como a espectroscopia Mössbauer podem ser complementares para o reconhecimento de todas as espécies de ferro presentes na amostra investigada, seus estados de oxidação e coordenação dessas espécies na estrutura do suporte (TABOR *et al.*, 2011).

Os resultados reportados na literatura para a técnica de TPD – Temperatura Programada de Dessorção - que também, utiliza uma molécula sonda, como a amônia, para estudo de propriedades ácidas dos materiais, apresentaram quantidades de NH_3 quimicamente adsorvida nos catalisadores (sintetizados por impregnação): 5% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}\beta$ em torno de $0,84 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ à $200 \text{ }^\circ\text{C}$, com temperatura de calcinação em 450°C (o suporte $\text{H}\beta$ apresentou valores de $1,0 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), (CHOUDHARY *et al.*, 2002); Fe-Beta-25 (com menos de 4% (m/m) de Fe_2O_3) valores em torno de $0,40 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ à 250°C , com temperatura de calcinação de $450 \text{ }^\circ\text{C}$ (o suporte H-Beta-25 apresentou valores de $0,43 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), (STEKROVA *et al.*, 2015); Fe/HBEA-550 (com 10% (m/m) de Fe_2O_3) e Fe/HBEA-750 (com 3% (m/m) de Fe_2O_3) apresentaram valores de 1,28 e $0,97 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente, com temperaturas de calcinação de 550 e $750 \text{ }^\circ\text{C}$ (²MA *et al.*, 2012).

Esses resultados indicam que a temperatura de calcinação pode influenciar na formação dos sítios ácidos nos materiais, visto que é nessa etapa do processo que é formado o óxido de ferro(III). Portanto, com base nos valores encontrados na literatura, pode-se observar que para temperaturas de calcinação mais altas há a diminuição do número de sítios ácidos na estrutura, possivelmente devido a fraca interação da amônia que é ocasionada pela diminuição da área superficial e do volume de meso e microporos nos catalisadores, como reportado no estudo de *Ma* e colaboradores (²MA *et al.*, 2012). Essa hipótese está em concordância com os valores encontrados pelo estudo textural realizado na seção 3.1.8. Dessa maneira, os menores valores encontrados pela técnica de adsorção de Py, com relação aos valores da literatura, podem indicar que a temperatura de calcinação do processo ($550 \text{ }^\circ\text{C}$) propiciou a formação de aglomerados de Fe_2O_3 , indicado pelas análises de micrografias eletrônicas (seção 3.1.6 e 3.1.7), que obstruíram os sítios ácidos e com isso, diminuíram a interação com a molécula de piridina. Também se deve considerar que a amônia é uma base mais forte ($\text{pK}_b = 4,75$) e de menor tamanho que a piridina, o que permite acessar sítios ácidos mais profundos dentro da estrutura zeolítica (CHOUDHARY *et al.*, 2002), (STEKROVA *et al.*, 2015), (²MA *et al.*, 2012). Portanto, apenas uma comparação de tendência da grandeza de adsorção dessa base pode ser comparada em condições de calcinação idênticas.

Conclusões e Perspectivas

Conclusões

A modificação da estrutura zeolítica com a inserção de óxido de ferro(III), pelo processo de impregnação incipiente demonstrou resultados adequados para todos os catalisadores, com relação a porcentagem teórica calculada, se comparada a porcentagem experimental obtida através da técnica de UV-Vis. Pelos resultados obtidos no UV-Vis DRS foi demonstrado que nesse processo foram impregnadas diversas espécies de ferro, nas quais o óxido de ferro(III) também está presente. Portanto, como o processo de impregnação apresenta outras etapas, como a calcinação do material, as espécies de ferro formadas não dependerão apenas da etapa de equilíbrio em água (química de especiação do ferro), mas também da etapa de calcinação para formação do óxido, tornando esse processo até certo ponto, não seletivo para formação apenas das espécies de α -Fe₂O₃.

Segundo os dados de caracterização desses catalisadores, todos apresentaram um *band gap* em torno de 2,0 eV (UV-Vis DRS) e bandas características da presença de espécies do óxido de ferro(III) pela análise de FT-IR. Além disso, essa última análise indicou que a estrutura do suporte foi mantida durante o processo de impregnação e que não houve deslocamentos significativos nas bandas dos catalisadores com relação as bandas do suporte (HBEA). As análises de Raman e DRX confirmaram a presença da estrutura hematita – na fase cristalográfica romboédrica – nos catalisadores de 10% (pelo Raman apenas), 20% e 40% Fe₂O₃/*BEA. Além disso, pelo DRX também foi confirmado os picos característicos da zeólita HBEA, os quais estão em concordância com os resultados obtidos a partir dos espectros de FT-IR da manutenção da estrutura do suporte.

As micrografias eletrônicas (MEV e MET) apontaram a formação das nanoestruturas das espécies de óxido de ferro(III) presentes na superfície dos catalisadores, indicando grandes aglomerados de espécies, no caso dos catalisadores de

20% e 40% Fe₂O₃/*BEA. Esses grandes aglomerados de espécies de ferro(III) podem tanto aumentar a área superficial do óxido nos catalisadores, tornando-os mais adequados na aplicação de reações fotocatalíticas, como podem obstruir os sítios ácidos ativos já presentes nas estruturas zeolíticas e assim, modificar o potencial de degradação esperado para esses catalisadores.

Os dados texturais desses catalisadores indicaram uma dispersão adequada da fase ativa na superfície do catalisador, excetuando o catalisador de 20% Fe₂O₃/*BEA. O catalisador de 10% Fe₂O₃/*BEA, apresentou distribuição semelhante das áreas externa, microporosa e mesoporosa em relação ao suporte (HBEA) e o catalisador de 40% Fe₂O₃/*BEA apresentou um aumento da área mesoporosa, com relação ao suporte e ao catalisador de 10%, o que está de acordo com a maior impregnação de espécies de ferro nesse material. Para o catalisador de 20% Fe₂O₃/*BEA, este apresentou uma diminuição da área externa e aumento da área microporosa, se comparada com os demais catalisadores, que é justificado pela sua distribuição ineficiente das espécies de óxido de ferro(III) (confirmadas pelas análises de micrografias), devido a presença de grandes aglomerados de espécies de ferro na superfícies deste catalisador. Isto, estaria de acordo com a pequena perda de cristalinidade relativa, apresentada nos resultados de DRX por esse catalisador, indicando uma interação não uniforme com a superfície do suporte e, por consequência, menor mudança estrutural cristalina apresentada nesse material quando comparado ao suporte.

Pelo estudo de acidez dos catalisadores, foi observado que foram criados mais sítios ácidos para catalisador 10% Fe₂O₃/*BEA, quando comparado aos demais catalisadores. Esse fato pode estar relacionado com a perda de cristalinidade relativa dos catalisadores pois, como essa perda foi maior e o domínio de cristalito menor para o catalisador de 10% Fe₂O₃/*BEA, além de apresentar um menor carregamento de ferro (% m/m) na superfície do material, este apresentou uma distribuição mais eficiente das espécies de ferro. Para os demais catalisadores, quando observado suas micrografias em conjunto aos resultados que indicam maiores tamanhos de cristalito, seus menores números de sítios ácidos e a diminuição dos volumes de poros (tanto de meso como de microporos), quando comparado ao catalisador de 10%, pode confirmar que as espécies de ferro(III) apresentam-se com grandes aglomerados ao longo da superfície do material, ocasionados provavelmente na etapa de calcinação do processo após a impregnação. Essas espécies aglomeradas, por consequência, obstruíram alguns sítios ácidos já

existentes da estrutura zeolítica de maneira que, a eficiência desses catalisadores nas reações de fotocatalise podem vir a ser prejudicadas.

Diante do exposto, os catalisadores preparados e caracterizados apresentaram propriedades promissoras para possíveis aplicações catalíticas, sendo o catalisador com a menor porcentagem (m/m) de óxido de ferro(III) - 10% Fe₂O₃/*BEA – o candidato, possivelmente, mais adequado para aplicações em fotocatalise, visto que este não apresentou a formação de grandes aglomerados de espécies de óxido de ferro(III) e indicou, em seu estudo de acidez, a criação de novos sítios ácidos na superfície quando comparado ao suporte HBEA.

Perspectivas

Como perspectivas futuras para este trabalho, propõem-se:

- A realização de impregnações de óxido de ferro(III) em % (m/m) menores que 10% (m/m), para estudo comparativo – com os catalisadores já sintetizados - da formação das espécies de ferro(III) obtidas;
- A realização da técnica de Espectroscopia Mössbauer para complementação dos estudos de caracterização estrutural, com relação aos ambientes químicos e coordenação das espécies de ferro no suporte zeolítico;
- O estudo da aplicação dos catalisadores em reações catalíticas como, reações de Fenton e Foto-Fenton para degradação de moléculas orgânicas (por exemplo, corantes) ou em processos oxidativos de gases poluentes (por exemplo, N₂O).
- No caso da aplicação em reações Fenton e Foto-Fenton, avaliar a natureza tóxica dos produtos gerados pelas reações de degradação das espécies orgânicas (por exemplo, corantes), de maneira a monitorar os prejuízos gerados pelo descarte indiscriminado de contaminantes no meio ambiente.

Referências

ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROUKER, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A.; **Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry**. W. H. Freeman and Company, 5^a Edição, 2010.

BAERLOCHER, Ch.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H.; **Atlas of zeolite framework types**. American Elsevier Publishing Co., em conjunto com a Comissão de Estrutura da Associação Internacional de Zeólitas, 6^a Edição, 2007.

BANDALA, E. R.; SADEK, R.; GURGUL, J.; ŁĄTKA, K.; ZIMOWSKA, M.; VALENTIN, L.; RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M.; DZWIGAJ, S.; **Assessment of the capability of Fe and Al modified BEA zeolites to promote advanced oxidation processes in aqueous phase**. Chemical Engineering Journal, Vol. 409, 2021.

BÁRCIA, P. S.; SILVA, J. A. C.; RODRIGUES, A. E.; **Adsorption equilibrium and kinetics of branched hexane isomers in pellets of BETA zeolite**. Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 79, p. 145 - 163, 2005.

BAROI, C.; MAHTO, S.; NIU, C., DALAI, A. K.; **Biofuel production from green seed canola oil using zeolites**. Applied Catalysis A: General, Vol. 469, p. 18 – 32, 2014.

BARONCELLO, G. B.; **Estruturas core-shell $\text{TiO}_2@Fe_2O_3$ e $Fe_2O_3@TiO_2$ para oxidação de As(III) em meio aquoso via fotocatalise heterogênea**. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Departamento de Química, 2018.

BJØRGEN, M.; JOENSEN, F.; HOLM, M. S.; OLSBYE, U.; LILLERUD K. P.; SVELLE S.; **Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment with NaOH**. Applied Catalysis A: General, Vol. 345, p. 43 – 50, 2008.

BORÓN, P.; CHMIELARZ, L.; GURGUL, J.; ŁĄTKA, K.; GIL, B.; KRAFFT, J.-M.; DZWIGAJ, S.; **The influence of the preparation procedures on the catalytic activity of Fe-BEA zeolites in SCR of NO with ammonia and N₂O decomposition.** *Catalysis Today*, Vol. 235, p. 210 – 225, 2014.

BORONAT, M.; CORMA, A.; **Factors Controlling the Acidity of Zeolites.** *Catalysis Letters*, Vol. 145, p. 162 – 172, 2015.

BORONAT, M.; CORMA, A.; **What Is Measured When Measuring Acidity in Zeolites with Probe Molecules.** *American Chemical Society Catalysis*, Vol. 9, p. 1539 – 1548, 2019.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H.; **Descrições estruturais cristalinas de Zeólitos.** *Química Nova*, Vol. 30, Nº. 1, 2007.

BREITKREITZ, M. C.; SOUZA, A. M.; POPPI, R. J.; **Experimento didático de quimiometria para planejamento de experimentos: Avaliação das condições experimentais na determinação espectrofotométrica de ferro II com o-fenantrolina.** Um tutorial, parte III. *Química Nova*, Vol. 37, Nº. 3, p. 564 – 573, 2014.

BUSCA, G.; **Acidity and basicity of zeolites: A fundamental approach.** *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 254, p. 3 – 16, 2017.

CAMPISI, S.; PALLIGGIANO, S.; GERVASINI, A.; EVANGELISTI, C.; **Finely Iron-Dispersed Particles on β Zeolite from Solvated Iron Atoms: Promising Catalysts for NH₃-SCO.** *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 123, p. 11723 – 11733, 2019.

CAMPOS, E. A.; PINTO, D. V. B. S.; OLIVEIRA, J. I. S.; MATTOS, E. C.; DUTRA, R. C. L.; **Synthesis, Characterization and Applications of Iron Oxide Nanoparticles – a Short Review.** *Journal of Aerospace Technology and Management*, Vol. 7, Nº. 3, p. 267 – 276, 2015.

CARRARO, G.; GASPAROTTO, A.; MACCATO, C.; BONTEMPI, E.; LEBEDEV, O. I.; TURNER, S.; SADA, C.; DEPERO, L. E.; VAN TENDELOO, G.; BARRECA, D.; **Fluorine doped Fe₂O₃ nanostructures by a one-pot plasma-assisted strategy.** RSC Publishing Advances, Vol. 3, 2013.

ČEJKA, J.; BEKKUM, H.; CORMA, A.; SCHÜTH, F.; **Studies in surface science and catalysis: introduction of zeolite science and practice.** American Elsevier Publishing Co., 3^a Edição, Vol. 168, 2007.

ČEJKA, J.; CORMA, A.; ZONES, S.; **Zeolites and Catalysis Synthesis, Reactions and Applications.** Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

CHAMRITSKI, I.; BURNS, G.; **Infrared- and Raman-Active Phonons of Magnetite, Maghemite, and Hematite: A computer Simulation and Spectroscopic Study.** American Chemical Society – The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 109, N^o. 11, p. 4965 – 4968, 2005.

CHEN, B.; LIU, N.; LIU, X.; ZHANG, R.; LI, Y.; LI, Y.; SUN, X.; **Study on the direct decomposition of nitrous oxide over Fe-beta zeolites: From experiment to theory.** Catalysis Today, Vol. 175, p. 245 – 255, 2011.

CHEN, J.; MACFARLANE, S.; ZHANG, C.; YU, K.; ZHOU, W.; **Chemistry of Hydrolysis of FeCl₃ in the Presence of Phosphate to Form Hematite Nanotubes and Nanorings.** Crystal Growth & Design, Vol. 17, p. 5975 – 5983, 2017.

CHILDE, V. G.; **What Happened in History,** Penguin Books, p. 182 – 185, 1942.

CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDIET, J. W.; *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

CHOI, S. H.; WOOD, B. R.; RYDER, J. A.; BELL, A. T.; **X-ray Absorption Fine Structure Characterization of the Local Structure of Fe in Fe-ZSM-5.** The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 107, p. 11843 – 11851, 2003.

CHOUHARY, V. R.; JANA, S. K.; MAMMAN, A. S.; **Benzylation of benzene by benzyl chloride over Fe-modified ZSM-5 and H- β zeolites and Fe₂O₃ or FeCl₃ deposited on micro-, meso- and macro-porous supports.** Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 56, p. 65 – 71, 2002.

CHU, W.; LI, X.; ZHU, X.; XIE, S.; GUO, C.; LIU, S.; CHEN, F.; XU, L.; **Size-controlled synthesis of hierarchical ferrierite zeolite and its catalytic application in 1-butene skeletal isomerization.** Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 240, p. 189 -196, 2017.

CIOLA, R.; **Fundamentos da catálise.** Editora EDUSP/Moderna, 1981.

CLEMENTE, M. C.; VALADARES, D.; LACAVALA, A.; BARBOSA, L.; MARTINS, G.; DIAS, J.; DIAS, S.; **Catalytic transformation conditions of ethanol on dealuminated bea zeolites.** Journal of the Brazilian Chemical Society, 2019.

COMINI, E.; GUIDI, V.; FRIGERI, C.; RICCÒ, I.; SBERVEGLIERI, G.; **CO sensing properties of titanium and iron oxide nanosized thin films.** Sensors and Actuators B, Vol. 77, p. 16 – 21, 2001.

CONRADSSON, T.; DADACHOV, M. S.; ZOU, X. D.; **Synthesis and structure of (Me₃N)₆[Ge₃₂O₆₄](H₂O)_{4.5}, a thermally stable novel zeotype with 3D interconnected 12-ring channels.** Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 41, p. 183 – 191, 2000.

CORMA, A.; **Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions.** Chemical Reviews, Vol. 95, N^o. 3, p. 559 – 614, 1995.

CORMA, A.; **From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis.** Chemical Reviews, Vol. 97, N^o. 6, p. 2373 – 2420, 1997.

CORMA, A.; NAVARRO, M. T.; REY, F.; RIUS, J.; VALENCIA, S.; **Pure polymorph c of zeolite beta synthesized by using framework isomorphous**

substitution as a structure - Directing mechanism. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 40, N^o. 12, p. 2277 – 2280, 2001.

CORMA, A.; GARCIA, H.; **Zeolite-based photocatalysts.** *The Royal Society of Chemistry*, p. 1443 – 1459, 2004.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U.; **The Iron Oxides – Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses.** Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2^a Edição, 2003.

DEHBI, A.; DEHMANI, Y.; OMARI, H.; LAMMINI, A.; ELAZHARI, K.; ABDALLAOUI, A.; **Hematite Iron Oxide Nanoparticles (α -Fe₂O₃): Synthesis and Modelling Adsorption of Malachite Green.** *Journal of environmental Chemical Engineering*, 2019.

DRAGO, R. S.; **Applications of Electrostatic – Covalent Models in Chemistry.** Surfside Scientific Publishers, 1994.

ESCOLA, J. M.; SERRANO, D.P.; SANZ, R.; GARCIA, R. A.; PERAL, A.; MORENO, I.; LINARES, M.; **Synthesis of hierarchical Beta zeolite with uniform mesopores: Effect on its catalytic activity for veratrole acylation.** *Catalysis Today*, Vol. 204, p. 89 – 96, 2018.

FARIA, D. L. A.; SILVA, S. V.; OLIVEIRA, M. T.; **Raman Microspectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxides.** *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 28, p. 873 – 878, 1997.

FARIA, D. L. A.; AFONSO, M. C.; EDWARDS, H. G. M.; **Espectroscopia Raman: uma nova luz no estudo de bens culturais.** *Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia*, Vol. 12, p. 249 – 267, 2002.

FMF; **Foro de Mineralogía Formativa.** Disponível em: <https://www.foro-minerales.com/forum/viewtopic.php?p=100347#100347>; Acessado em março de 2021.

FREITAS, E. F.; ARAÚJO, A. A. L.; PAIVA, M. F.; DIAS, S. C. L.; DIAS, J. A.; **Comparative acidity of BEA and Y zeolite composites with 12-tungstophosphoric and 12-tungstosilicic acids**. *Molecular Catalysis*, Vol. 458, p. 152 – 160, 2018.

GIANNETTO, G.; MONTES, A.; RODRÍGUEZ, G.; **Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales**. Editorial Innovación Tecnológica, 1990.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A.; **Chemistry of the Elements**. Butterworth – Heinemann, 2ª Edição, p. 1070 – 1112, 1997.

GUINET, M.; RIBEIRO, F. R.; **Zeólitos: Um nanomundo ao serviço da catálise**. Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

HAN, J. S.; BREDOW, T.; DAVEY, D. E.; YU, A. B.; MULCAHY, D. E.; **The effect of Al addition on the gas sensing properties of Fe₂O₃-based sensors**. *Sensors and Actuators B*, Vol. 75, p. 18 – 23, 2001.

HEANEY, P. J.; PREWITT, C. T.; GIBBS, G. E.; **In Silica: Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications**. Book Crafters – De Gruyter, Vol. 29, 1994.

HEYDEN, A.; HANSEN, N.; BELL, A. T.; KEIL, F. J.; **Nitrous Oxide Decomposition over Fe-ZSM-5 in the Presence of Nitric Oxide: A Comprehensive DFT Study**. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, p. 17096 – 17114, 2006.

HOU, X.; QIU, Y.; ZHANG, X.; LIU, G.; **Analysis of reaction pathways for n-pentane cracking over zeolites to produce light olefins**. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 307, p. 372 – 281, 2017.

HU, S.; JIANG, L.; WANG, B.; MA, Y.; **Enhanced electrocatalytic methanol oxidation properties by photo-assisted Fe₂O₃ nanoplates**. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 44, p. 13214 – 13220, 2019.

IUPAC; **Commission on colloid and surface chemistry including catalysis**. Pure Applied Chemistry, Vol. 66, 1994.

IZA, International Zeolite Association;

Disponível em http://www.iza-structure.org/IZA-SC_FTC_list.htm; http://www.iza-structure.org/IZA-SC_FTC_list.htm#B; e <https://america.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=BEA>; Acessado em março de 2021.

JAAFAR, N. F.; JALIL, A. A.; TRIWAHYONO, S.; MUHID, M. N. M.; SAPAWE, N.; SATAR, M. A. H.; ASAARI, H.; **Photodecolorization of methyl orange over α -Fe₂O₃-supported HY catalysts: The effects of catalyst preparation and dealumination**. Chemical Engineering Journal, Vol. 191, p. 112 – 122, 2012.

JEFFERY, G. H.; BASSET, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; **Textbook of Quantitative Chemical Analysis**. Longman Group UK, 5^a Edição, 1989.

JIAO, Y.; LIU, Y.; YIN, B.; ZHANG, S.; QU, F.; WU, X.; **Hybrid α -Fe₂O₃@NiO heterostructures for flexible and high-performance supercapacitor electrodes and visible light driven photocatalysts**. Nano Energy, Vol. 10, p. 90 – 98, 2014.

JÍŠA, K.; NOVÁKOVÁ, J.; SCHWARZE, M.; VONDROVÁ, A.; SKLENÁK, S.; SOBALIK, Z.; **Role of the Fe-zeolite structure and iron state in the N₂O decomposition: Comparison of Fe-FER, Fe-BEA, and Fe-MFI catalysts**. Journal of Catalysis, Vol. 262, p. 27 – 34, 2009.

JON, H.; LU, B.; OUMI, Y.; ITABASHI, K.; SANO, T.; **Synthesis and thermal stability of beta zeolite using ammonium fluoride**. Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 89, p. 88 – 95, 2006.

JUBB, A. M.; ALLEN, H. C.; **Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition.** American Chemical Society – Applied materials & Interfaces, Vol. 2, N^o. 10, p. 2804 – 2812, 2010.

KAHN H., **Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise Química.** PMI/EPUSP, Apostila PMI-2201, p. 1 – 11, 2004.

KHALEQUE, A.; ALAM, M. M.; HOQUE, M.; MONDAL, S.; HAIDER, J. B.; XU, B.; JOHIR, M. A. H.; KARMAKAR, A. K.; ZHOU, J. L.; AHMED, M. B.; MONI, M. A.; **Zeolite synthesis from low-cost materials and environmental applications: A review.** Environmental Advances, Vol. 2, 2020.

KIM, J.; JENTYS, A.; MAIER, S. M.; LERCHER, J. A.; **Characterization of Fe-Exchanged BEA Zeolite under NH-SCR Conditions.** The Journal of Physical Chemistry, 2012.

KLEMM, E.; REITZMANN, A.; VOGEL, B.; **Handbook of Heterogeneous Catalysis.** ERTL, G.; KNOINGER, H.; SCHÜTH, F.; WEITKAMP, J., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.

KOOHSARYAN, E.; ANBIA, M.; MAGHSOODLU, M.; **Application of zeolites as non-phosphate detergent builders: A review.** Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 8, N^o 5, 2020.

LAURENTI, J. B.; **Síntese de agentes hemostáticos coagulantes e antimicrobianos baseados em materiais zeolíticos.** Tese de doutorado, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2017.

LETTI, C. J.; **Estudo de nanocompósitos formados por partículas de óxidos de ferro e polímeros por meio da espectroscopia Raman.** Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília – Instituto de Física, 2013.

LI, G.; PIDKO, E. A.; FILOT, I. A. W.; VAN SANTEN, R. A.; LI, C.; HENSEN, E. J. M.; **Catalytic properties of extraframework iron-containing species in ZSM-5 for N₂O decomposition.** *Journal of Catalysis*, Vol. 308, p. 386 – 397, 2013.

LI, Y.; SHEN, W.; **Morphology-dependent nanocatalysts: Rod-shaped oxides.** *The Royal Society of Chemistry*, Vol. 43, p. 1543 – 1574, 2014.

LIU, B.; CHEN, Z.; HUANG, J.; XIA, Q.; WU, Y.; CHEN, H.; FANG, Y.; **Development of Iron Encapsulated Hollow Beta Zeolites for Ammonia Selective Catalytic Reduction.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 58, p. 2914 – 2923, 2019.

LIU, N.; ZHANG, R.; CHEN, B.; LI, Y.; LI, Y.; **Comparative study on the direct decomposition of nitrous oxide over M (Fe, Co, Cu) – BEA zeolites.** *Journal of Catalysis*, Vol. 294, p. 99 – 112, 2012.

LÓPEZ-FONSECA, R.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, J. I.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, M. A.; GONZÁLEZ-VELASCO, J. R.; **Dealuminated Y Zeolites for Destruction of Chlorinated Volatile Organic Compounds.** *Journal of Catalysis*, Vol. 209, p. 145–150, 2002.

LONGATI, A. A.; FERREIRA, W. C.; QUINTÃO, C. M. F.; MALONEY, M. L.; BATISTA, M. S.; **Conversão Química de NO e CO sobre catalisadores à base de óxidos de cobalto ou de ferro.** *Química Nova*, Vol. 37, Nº. 2, p. 221 – 225, 2014.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U.; **Modificação de zeólitas para uso em catálise.** *Química Nova*, Vol. 24, Nº. 6, p. 885 – 892, 2001.

¹MA, L.; CHANG, H.; YANG, S.; CHEN, L.; LI, J.; **Relations between iron sites and performance of Fe/HBEA catalysts prepared by two different methods for NH₃-SCR.** *Chemical Engineering Journal*, Vol. 209, p. 652 – 660, 2012.

²MA, L.; LI, J.; ARANDIYAN, H.; SHI, W.; LIU, C.; FU, L.; **Influence of calcination temperature on Fe/HBEA catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃**. *Catalysis Today*, Vol. 184, p. 145 – 152, 2012.

MACEDO, J. L.; **Preparação e Caracterização de Materiais com Base Zeolítica para aplicação em catálise**. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília – Instituto de Química, 2007.

MARTÍN, N.; VENNESTRØM, P. N. R.; THØGERSEN, J. R.; MOLINER, M.; CORMA, A.; **Fe-Containing Zeolites for NH₃-SCR of NO_x: Effect of Structure, Synthesis Procedure, and Chemical Composition on Catalytic Performance and Stability**. *Chemistry: A European Journal*, Vol. 23, p. 13404 – 13414, 2017.

MARTÍNEZ-FRANCO, R.; PARIS, C.; MARTÍNEZ-ARMERO, M. E.; MARTÍNEZ C., MOLINER, M.; CORMA, A.; **High-silica nanocrystalline Beta zeolites: eficiente synthesis and catalytic application**. *The Royal Society of Chemistry*, Vol. 7, p. 102 – 108, 2016.

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O.; **Peneiras Moleculares: Selecionando as Moléculas por seu Tamanho**. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, Edição Especial*, 2001.

MAZUR, M.; KASNERYK, V.; PŘECH, J.; BRIVIO, F.; OCHOA-HERNÁNDEZ, C.; MAYORAL, A.; KUBŮ, M.; ČEJKA, J.; **Zeolite framework functionalisation by tuneable incorporation of various metals into the IPC-2 zeolite**. *Inorganic Chemistry Frontiers*, Vol. 5, p. 2746 – 2755, 2018.

MENDONÇA, E. S. D. T.; FARIA, A. C. B.; DIAS, S. C. L.; ARAGÓN, F. F. H.; MANTILLA, J. C.; COAQUIRA, J. A. H.; DIAS, J. A.; **Effects of silica coating on the magnetic properties of magnetite nanoparticles**. *Surfaces and Interfaces*, Vol. 14, p. 34 – 43, 2019.

MIHAILOVA, B.; VALTCHEV, V.; MINTOVA, S.; FAUST, A. C.; PETKOV, N.; BEIN, T.; **Interlayer stacking disorder in zeolite beta family: a Raman**

spectroscopic study. Physical Chemistry – Chemical Physics, Vol. 7, p. 2756 – 2763, 2005.

MOSHOESHOE, M.; NADIYE-TABBIRUKA, M. S.; OBUSENG, V. A.; **Review of the chemistry, structure, properties and applications of zeolites.** American Journal of Materials Science, Vol. 7, N^o. 5, p. 196 – 221, 2017.

MOULIJN, J. A.; VAN LEEUWEN, P. W. N. M.; SATEN, R.A.; **Catalysis: An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis – Chapter 9 Preparation of supported catalysts.** Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 79, p. 335 – 360, 1993.

MÜLLER, J. M.; **A influência do Processo de Desaluminização na Estrutura, Acidez e Propriedade Catalítica de Zeólitas.** Tese de doutorado, Universidade de Brasília – Instituto de Química, 2017.

MURCIA-LÓPEZ, S.; BACARIZA, M. del C.; VILLA, K.; LOPES, J. M.; HENRIQUES, C.; MORANTE, J. R.; ANDREU, T.; **Controlled Photocatalytic Oxidation of Methane to Methanol through Surface Modification of Beta Zeolites.** American Chemical Society - Catalysis, 2017.

NAJJAR, S.; TALAGA, D.; COFFINIER, Y.; SZUNERITS, S.; BOUKHERROUB, R.; SERVANT, L.; COUZI, M.; BONHOMMEAU, S.; **Characterization of single transition metal oxide nanorods by combining atomic force microscopy and polarized micro-Raman spectroscopy.** Chemical Physics Letters, Vol. 514, p. 128 – 133, 2011.

NEAMȚU, M.; CATRINESCU, C.; KETTRUP A.; **Effect of dealumination of iron(III) – exchanged Y zeolites on oxidation of Reactive Yellow 84 azo dye in the presence of hydrogen peroxide.** Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 51, p. 149 – 157, 2004.

NEIMARK, A. V.; SING, K. S. W.; THOMMES, M.; **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. ERTL, G.; KNOINGER, H.; SCHÜTH, F.; WEITKAMP, J., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.

NIKBAKHT, N.; MIRZAEI, A. A.; ATASHI, H.; **Kinetic modeling of the Fischer-Tropsch reaction over a zeolite supported Fe-Co-Ce catalyst prepared using impregnation procedure**. *Fuel*, Vol. 229, p. 209 – 216, 2018.

NIWA, M.; KATADA, N.; OKUMURA, K. **Characterization and Design of Zeolite Catalysts: Solid Acidity, Shape Selectivity and Loading Properties**. Springer – Verlag Belim Heidelberg, 1ª Edição, 2010.

OGURA, M.; ITABASHI, K.; DEDECEK, J.; ONKAWA, T.; SHIMADA, Y.; KAWAKAMI, K.; ONODERA, K.; NAKAMURA, S.; OKUBO, T.; **Stabilization of bare divalent Fe (II) cations in Al-rich beta zeolites for superior NO adsorption**. *Journal of Catalysis*, Vol. 315, p. 1 – 5, 2014.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C.; **Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: Uma Revisão**. *Química Nova*, Vol. 36, Nº. 1, p. 123 – 130, 2013.

OLIVEIRA, J. S.; MAZUTTI, M. A.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A.; FOLETTI, E. L.; JAHN, S. L.; **Preparation of Mesoporous Fe₂O₃ – Supported ZSM-5 Zeolites by Carbon – Templating and their Evaluation as Photo-Fenton Catalysts to Degrade Organic Pollutant**. *Materials Research*, Vol. 19, Nº. 6, 2016.

PADILHA, A. F.; **Microscopia Eletrônica de Transmissão**. PMI/EPUSP – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Apostila PMI-2201, p.1 – 12, 2013.

PANG, Z.; WANG, Y.; JI, W.; LI, PING; **Bipolar magnetic semiconductor materials based on 2D Fe₂O₃ lattice**. *Chemical Physics*, Vol. 542, 2021.

PARHIZKAR, J.; HABIBI, M. H.; **Synthesis, characterization and photocatalytic properties of Iron oxide nanoparticles synthesized by sol-gel autocombustion with ultrasonic irradiation.** *Nanochemistry Research*, Vol. 2, p. 166 – 171, 2017.

PARIENTE, J. P.; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M.; **Structure and reactivity of metals in zeolite materials.** Springer International Publishing, 1ª Edição, 2018.

PÉREZ-RAMIREZ, J.; GROEN, J. C.; BRÜCKNER, A.; KUMAR, M. S.; BENTRUP, U.; DEBBAGH, M. N.; VILLAESCUSA, L. A.; **Evolution of isomorphously substituted iron zeolites during activation: comparison of Fe-beta and Fe-ZSM-5.** *Journal of Catalysis*, Vol. 232, p. 318 – 334, 2005.

PETUSHKOV, A.; MERILIS, G.; LARSEN, S. C.; **From nanoparticles to hierarchical structures: Controlling the morphology of zeolite beta.** *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 143, p. 97 -103, 2011.

PIETERSE, J. A. Z.; **Low Temperature Alkane Activation over Zeolites.** Tese de PhD, *Universiteit Twente, Netherlands*, 1999.

PINNA, F.; **Supported metal catalysts preparation.** *Catalysis Today*, Vol. 41, p. 129 – 137, 1998.

QUINTERO, M.; PEREZ, M.; MELÉNDEZ, H.; RONDON, J.; IMBERT, F.; **Síntesis y caracterización de la zeolita Beta.** *Avances en Química*, Vol. 7, Nº. 3, p. 223 – 226, 2012.

RACHE, M. L.; GÁRCIA, A. R.; ZEA, H. R.; SILVIA, A. M. T.; MADEIRA, L. M.; RAMÍREZ, J. H.; **Azo-dye orange II degradation by the heterogeneous Fenton-like process using a zeolite Y-Fe catalyst – Kinetics with a model based on the Fermi's equation.** *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 146, p. 192 – 200, 2014.

RAO, W.; YOU, C.; JIANG, Y.; GUO, X.; LI, D.; XU, X.; LIN, K.; **Iron-doped hierarchically porous Fe-ZSM-5 zeolite with 3D continuous pore architecture for catalytic degradations.** *Materials Chemistry and Physics*. Vol 271, 2021.

RASHID, N. M. A.; HAW, C.; CHIU, W.; KHANIS, N. H.; ROHAIZAD, A.; RAHMAN, S. A.; KHIEW, P.; **Structural- and Optical- Properties Analysis of Single Crystalline Hematite (α -Fe₂O₃) Nanocubes Prepared by One-Pot Hydrothermal Approach**. Royal Society of Chemistry - Cryst. Eng. Comm., 2016.

RICHARDS, R.; **Surface and Nanomolecular Catalysis**. Taylor & Francis Group, 1^a Edição, 2006.

RRUFF; **Integrated database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals**.

Disponível em: <https://rruff.info/cancrinite/display=default/R100110> e <https://rruff.info/hematite/display=default/>; Acessado em Março de 2021.

RUSSO, A. V.; MERLO, B. G.; JACOBO, S. E.; **Adsorption and catalytic degradation of Tartrazine in aqueous medium by a Fe-modified zeolite**. Cleaner Engineering and Technology, Vol. 4, 2021.

SAMMOURY, H.; TOUFAILY, J.; CHERRY, K.; HAMIEH, T.; POUILLOUX, Y.; PINARD, L.; **Desilication of *BEA zeolites using different alkaline media: Impact on catalytic cracking of n-hexane**. Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 267, p. 150 – 163, 2018.

SAYED, F. N.; POLSHETTIWAR, V.; **Facile and Sustainable Synthesis of Shaped Iron Oxide Nanoparticles: Effect of Iron Precursor Salts on the Shapes of Iron Oxides**. Scientific Reports, 2015.

SAZAMA, P.; SATHU, N. K.; TABOR, E.; WICHTERLOVÁ, B.; SKLENÁK, Š.; SOBALÍK, Z.; **Structure and critical function of Fe and acid sites in Fe-ZSM-5 in propane oxidative dehydrogenation with N₂O an N₂O decomposition**. Journal of Catalysis, Vol. 299, p. 188 – 203, 2013.

SAZAMA, P.; TABOR, E.; KLEIN, P.; WICHTERLOVA, B.; SKLENAK, S.; MOKRZYCKI, L.; PASHKKOVA, V.; OGURA, M.; DEDECEK, J.; **Al-rich beta**

zeolites: Distribution of Al atoms in the framework and related protonic and metal-ion species. Journal of Catalysis, Vol. 333, p. 102 – 114, 2016.

SCHMAL, M.; **Catálise Heterogênea.** Synergia – Rio de Janeiro, 2011.

SHANG-BIN, L.; WU, J. F.; MA, L. J.; TSAI, T. C.; WANG, I.; **On the thermal stability of zeolite beta.** Journal of Catalysis, Vol. 132, p. 432 – 439, 1991.

SHELDON, R. A.; ARENDS, I. W. C. E.; HANEFELD, U.; **Green Chemistry and Catalysis.** Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1ª Edição, 2007.

SHIMADZU, CORPORATION. *Measurements of Band Gap in Compound Semiconductors - Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Spectra.* Applications News - spectrophotometric analysis, Nº. A428. Disponível em: <https://www.ssi.shimadzu.com/literature/literature1338.html>; Acessado em março de 2021.

SILAGHI, M-C.; CHIZALLET, C.; RAYBAUND, P.; **Challenges on molecular aspects of dealumination and desilication of zeolites.** Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 191, p. 82 – 96, 2014.

SMART, L.; MOORE, E.; **Solid State Chemistry, An Introduction.** Chapman & Hall, 1ª Edição, 1992.

SRIVASTAVA, R.; **Synthesis and applications of ordered and disordered mesoporous zeolites: Present and future prospective.** Catalysis Today, Vol. 309, p. 172 – 188, 2018.

STAROKON, E. V.; PARFENOV, M. V.; ARZUMANOV, S. S.; PIRUTKO, L. V.; STEPANOV, A. G.; PANOV, G. I.; **Oxidation of methane to methanol on the surface of FeZSM-5 zeolite.** Journal of Catalysis, Vol. 300, p. 47 – 54, 2013.

STEKROVA, M.; KUMAR, N.; DÍAZ, S. F.; MÄKI-ARVELA, P.; MURZIN, D. Y.; **H- and Fe-modified zeolite beta catalysts for preparation of trans-carveol from α -pinene oxide**. *Catalysis Today*, Vol. 241, p. 237 – 245, 2015.

TABOR, E.; ZÁVĚTA, K.; SATHU, N. K.; VONDROVÁ, A.; SAZAMA, P.; SOBALÍK, Z.; **N_2O decomposition over Fe-FER: A Mössbauer study of the active sites**. *Catalysis Today*, Vol. 175, p. 238 – 244, 2011.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCI, A.; **Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium**. *Physica Status Solidi*, Vol. 15, p. 627 – 638, 1966.

TAUC, J.; **Optical Properties of Solids**. ABELES, F.; Eds.; American Elsevier Publishing Co., 1972.

TERAISHI, K.; AKANUMA, K.; **Effect of NNN Site Si/Al Substitution on the Acid Strength: Mordenite**. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 101, N° 8, p. 1298 – 1304, 1997.

THIBAUT-STARYK, F.; STAN, I.; ABELLÓ, S.; BONILLA, A.; THOMAS, K.; FERNANDEZ, C.; GILSON, J-P.; PÉREZ-RAMÍREZ, J.; **Quantification of enhanced acid site accessibility in hierarchical zeolites – The accessibility index**. *Journal of Catalysis*, Vol. 264, p. 11 – 14, 2009.

TURRO, N. J.; **Photochemistry of organic molecules in microscopic reactors**. *Pure & Applied Chemistry*, Vol. 58, N° 9, p. 1219 – 1228, 1986.

VALADARES, D. S.; **Modificação de Zeólita *BEA para desidratação de etanol em dietil éter**. Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília – Instituto de Química, 2020.

WECKHUYSEN, B. N.; SCHOONHEYDT, R. A.; **Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts**. *Catalysis Today*, p. 441 – 451, 1999.

WEITKAMP, J.; **Zeolites and catalysis**. Solid State Ionics, Vol. 131, p. 175 – 188, 2000.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B.; **Transmission Electron Microscopy – A Textbook for Materials Science**. Springer Science + Business Media, Library of Congress Cataloging (LCC), 1996.

WU, L.; HUGHES, J.; MOLINER, M.; NAVROTSKY, A.; CORMA, A.; **Experimental energetics of large and extra-large pore zeolites: Pure silica beta polymorph C (BEC) and Ge-containing ITQ-33**. Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 187, p. 77 – 81, 2014.

XIAO, P.; WANG, Y.; NISHITOBA, T.; KONDO, J. N.; YOKOI, T.; **Selective oxidation of methane to methanol with H₂O₂ over an Fe-MFI zeolite catalyst using sulfolane solvent**. Chemical Communications – Royal Society of Chemistry, Vol. 55, p. 2896 – 2899, 2019.

XU, J.; GUO, F.; LI, J.; QUAN, X.; **Preparation of the modified mesoporous beta materials and its application in wet catalytic degradation of methyl orange**. Advanced Materials Research, Vol. 3993 – 3995, p. 1381 – 1384, 2012.

YANG, X.; CHENG, X.; ELZATAHRY, A. A.; CHEN, J.; ALGHAMDI, A.; DENG, Y.; **Recyclable Fenton-like catalyst based on zeolite Y supported ultrafine highly-dispersed Fe₂O₃ nanoparticles for removal of organics under mild conditions**. Chinese Chemical Letters, Vol. 30, p. 324 – 330, 2019.

YAMANE, I.; NAKAZAWA, T.; **Development of Zeolite for Non-Phosphated Detergents in Japan**. Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 28, p. 991 – 1000, 1986.

YILMAZ, B.; MÜLLER, U.; **Catalytic Applications of Zeolites in Chemical Industry**. Topics in Catalysis, Vol. 55, p. 888 – 895, 2009.

ZANIN, E.; SCAPINELLO, J.; OLIVEIRA, M.; RAMBO, C. L.; FRANCESCON, F.; FREITAS, L.; MELLO, J. M. M.; FIORI, M. A.; OLIVEIRA, J. V.; MADRO, J. D.; **Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry clinoptilolite zeolite as adsorbent.** *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 105, p. 194 – 200, 2017.

ZHANG, H.; XIE, B.; MENG, X.; MÜLLER, U.; YILMAZ, B.; FEYEN, M.; MAURER, S.; GIES, H.; TATSUMI, T.; BAO, X.; ZHANG, W.; DE VOS, D.; XIAO, F.; **Rational synthesis of Beta zeolite with improved quality by decreasing crystallization temperature in organotemplate-free route.** *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 180, p. 123 – 129, 2013.

ZHENG, X.; JIAO, Y.; CHAI, F.; QU, F.; UMAR, A.; WU, X.; **Template-free growth of well-crystalline α -Fe₂O₃ nanopanutes with enhanced visible-light driven photocatalytic properties.** *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 457, p. 345 – 352, 2015.

ZHU, Q.; MOJET, B. L.; JANSSEN, R. A. J.; HENSEN, E. J. M.; VAN GRONDELLE, J.; MAGUSIN, P. C. M. M.; VAN SANTEN, R. A.; **N₂O decomposition over Fe/ZSM-5: effect of high-temperature calcination and steaming.** *Catalysis Letters*, Vol. 81, N^o. 3 – 4, p. 205 – 212, 2002.

ZHU, H.; DENG, J.; CHEN, J.; YU, R.; XING, X.; **Growth of hematite nanowire arrays during dense pentlandite oxidation.** *Royal Society of Chemistry – Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 2, p. 3008 – 3014, 2014.

Apêndice A:
Espectros de UV-Vis DRS e gráficos do cálculo da energia de
***band gap* dos catalisadores**

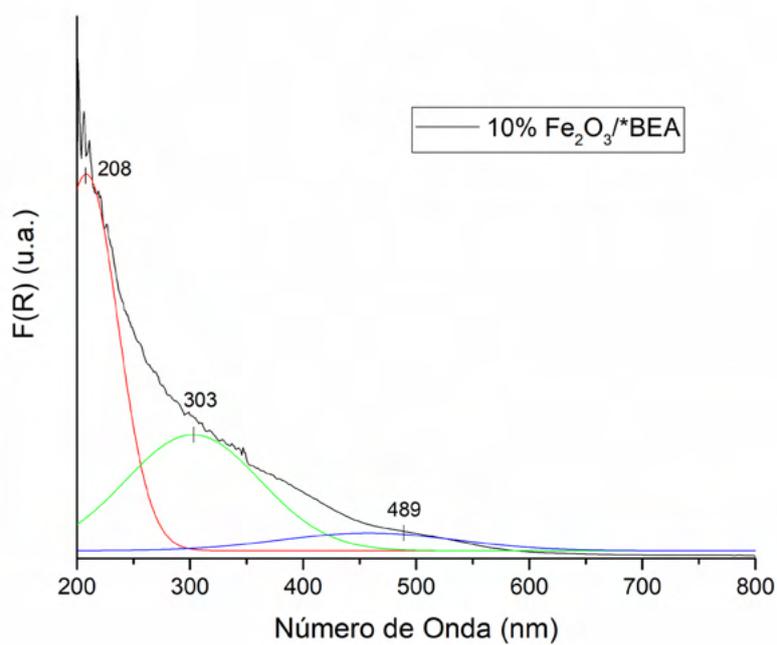


Figura A.1. UV-Vis DRS experimental (preto) e deconvoluido do catalisador 10% Fe₂O₃/*BEA.

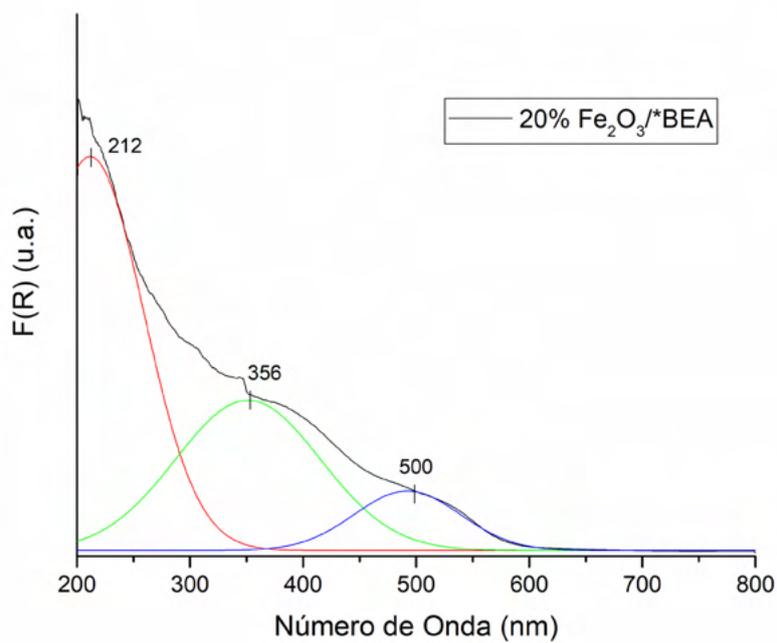


Figura A.2. UV-Vis DRS experimental (preto) e deconvoluido do catalisador 20% Fe₂O₃/*BEA.

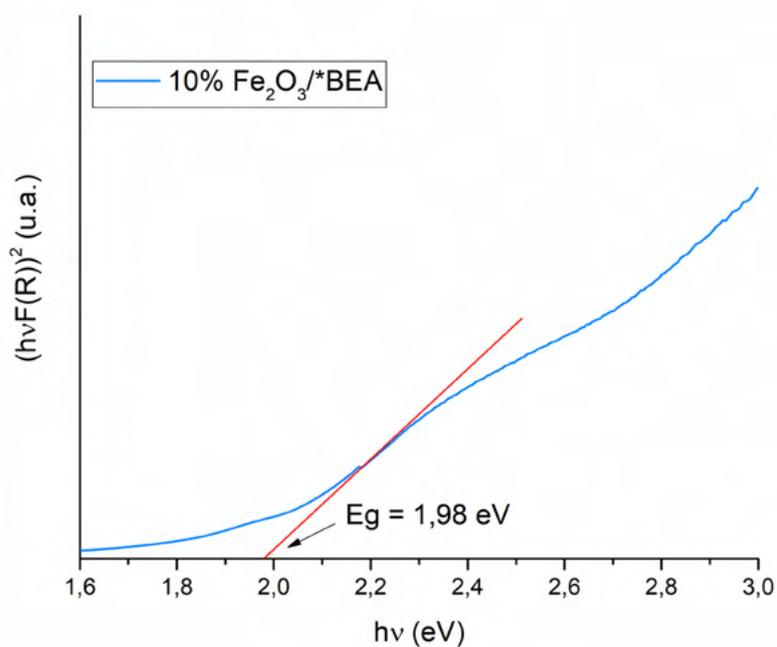


Figura A.3. *Band gap* do catalisador 10% Fe₂O₃/*BEA.

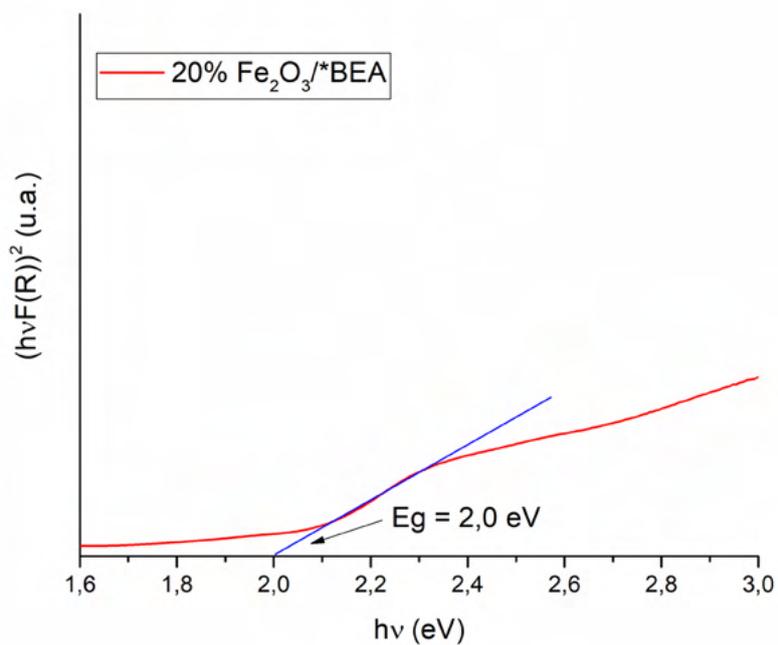


Figura A.4. *Band gap* do catalisador 20% $Fe_2O_3/*BEA$.

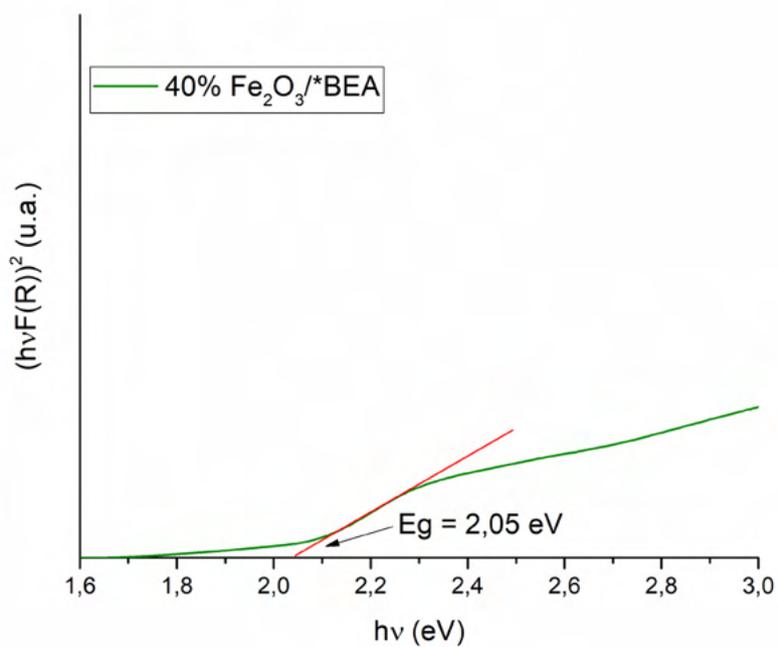


Figura A.5. *Band gap* do catalisador 40% $Fe_2O_3/*BEA$.

Apêndice B:

Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (77 K) dos catalisadores

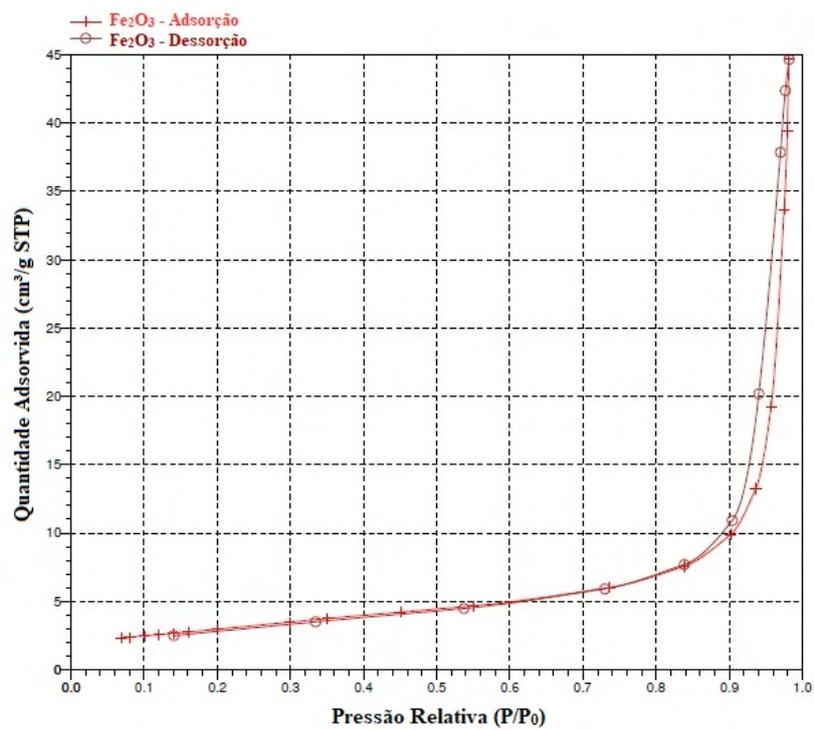


Figura B.1. Isotermas de adsorção e dessorção de Nitrogênio 77K - Fe₂O₃.

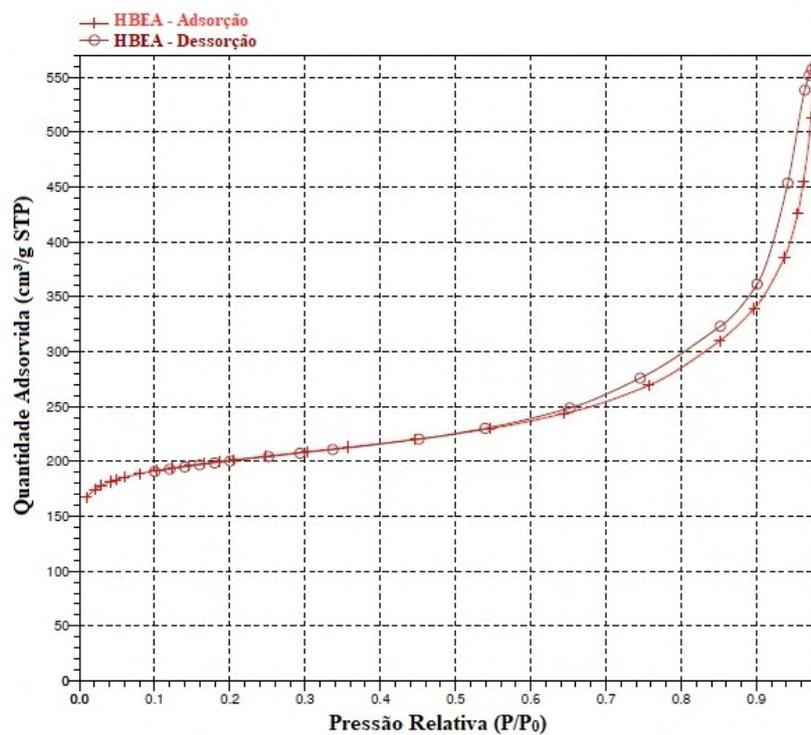
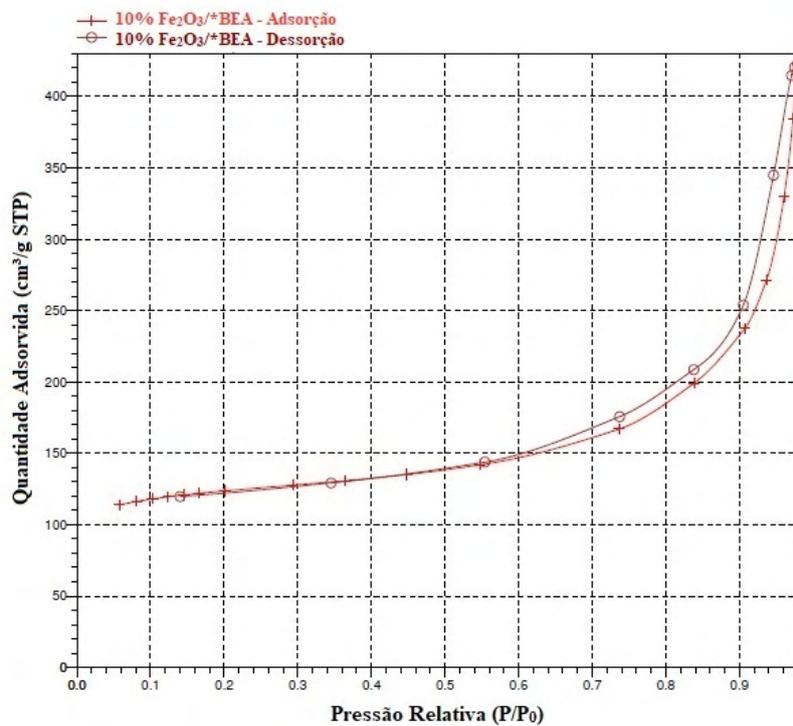


Figura B.2. Isotermas de adsorção e dessorção de Nitrogênio 77K - HBEA.

Figura B.3. Isotermas de adsorção e dessorção de Nitrogênio 77K - 10% Fe_2O_3 /*BEA.

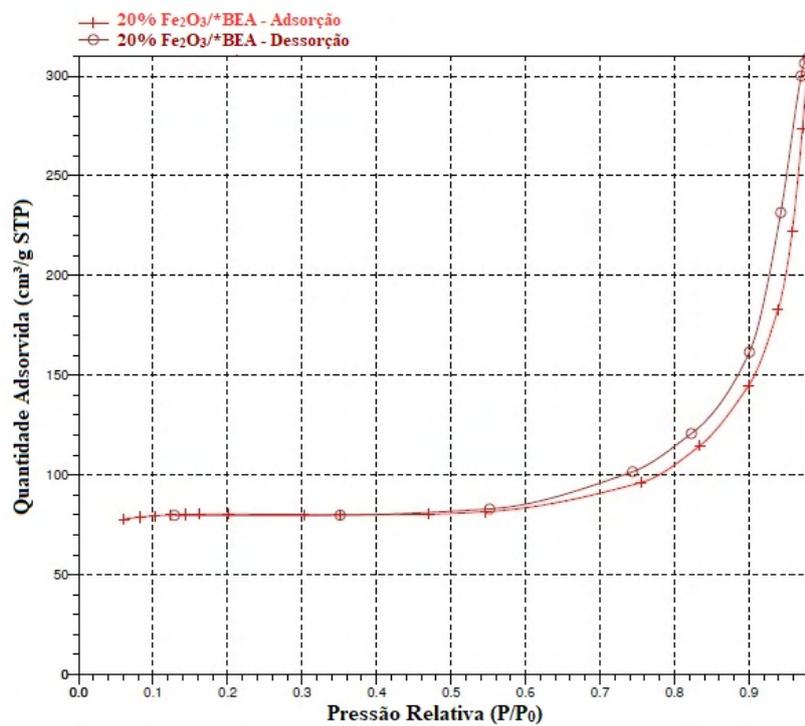


Figura B.4. Isotermas de adsorção e dessorção de Nitrogênio 77K – 20% Fe₂O₃/*BEA.

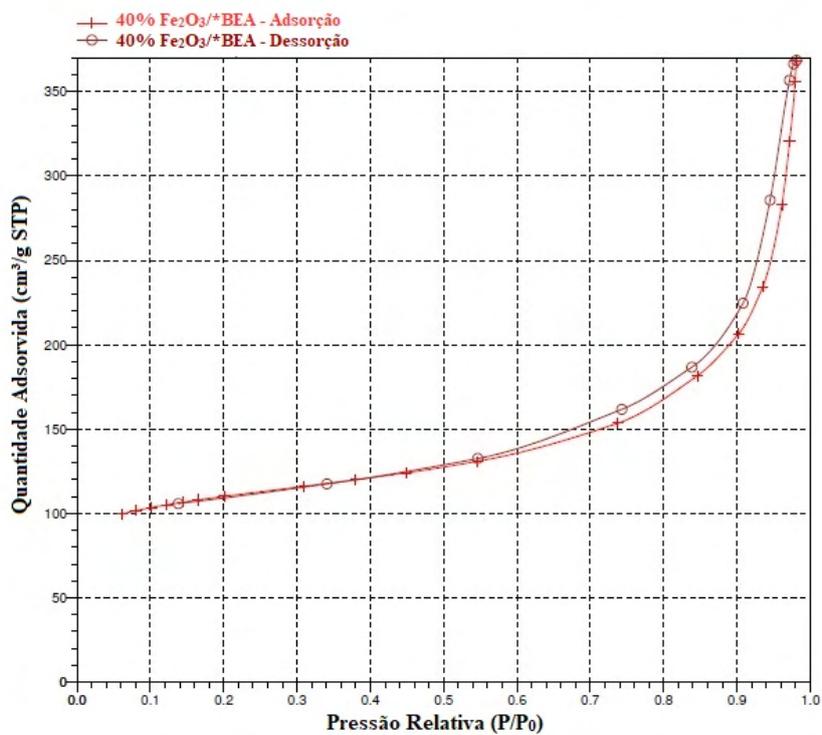


Figura B.5. Isotermas de adsorção e dessorção de Nitrogênio 77K – 40% Fe₂O₃/*BEA.

Apêndice C: Curvas de Análises Térmicas (TG/DTG/DTA)

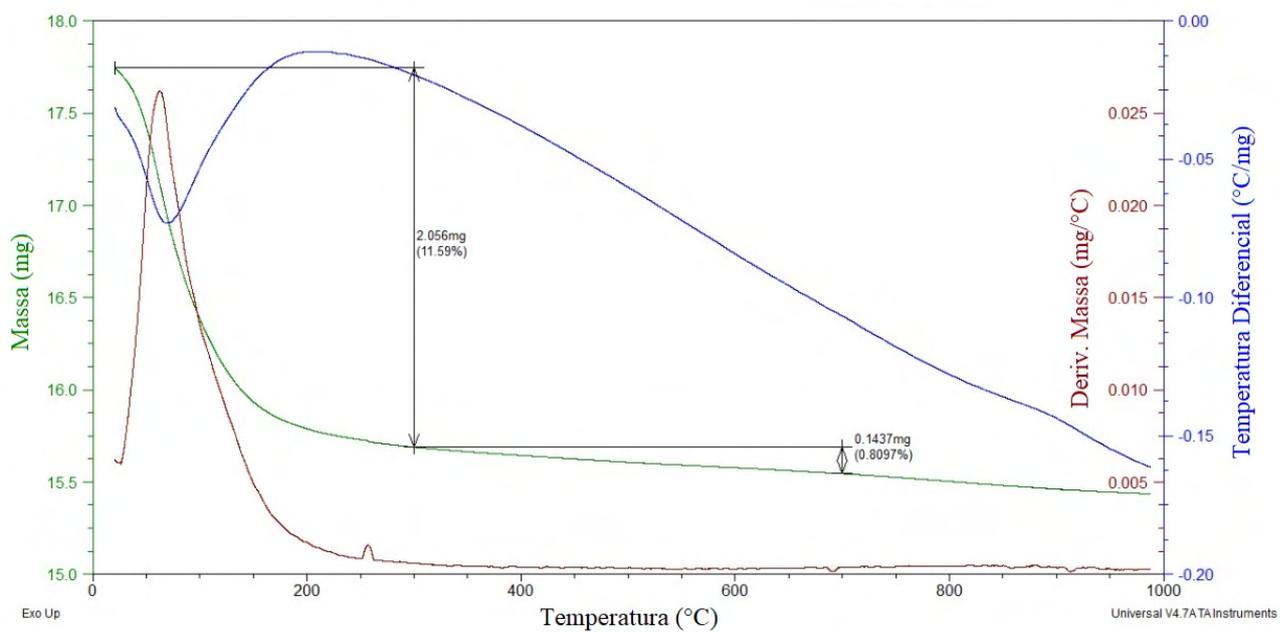


Figura C.1. Curvas de TG/DTG/DTA - HBEA.

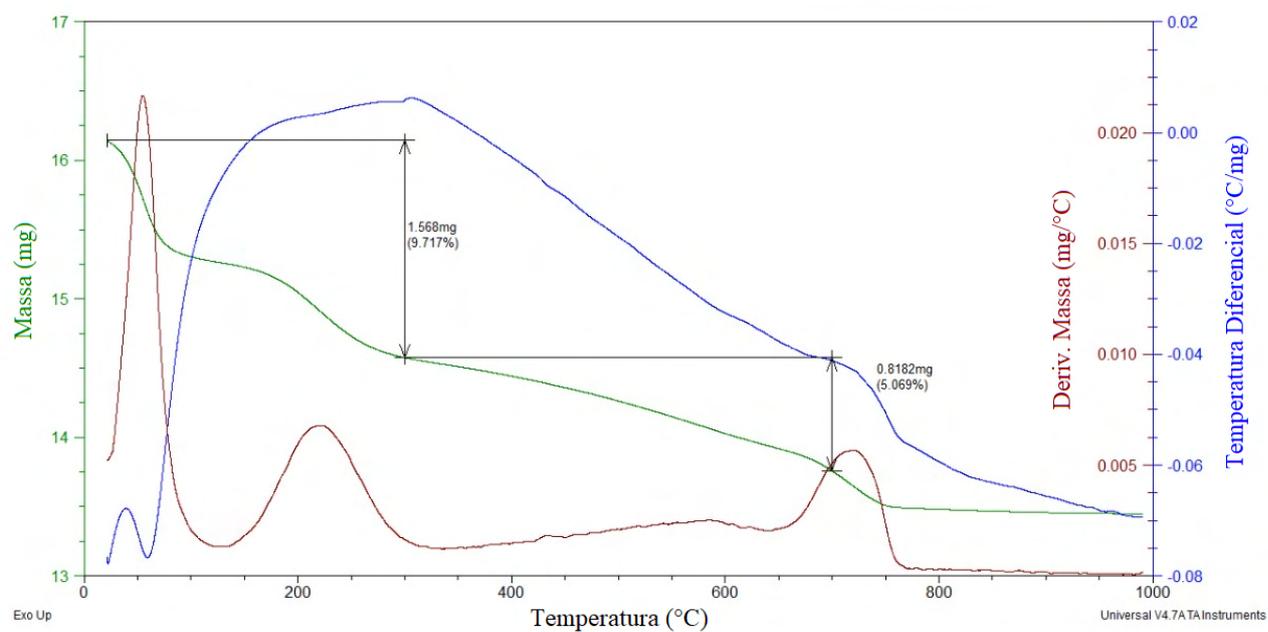


Figura C.2. Curvas de TG/DTG/DTA - HBEA + Py adsorvida.

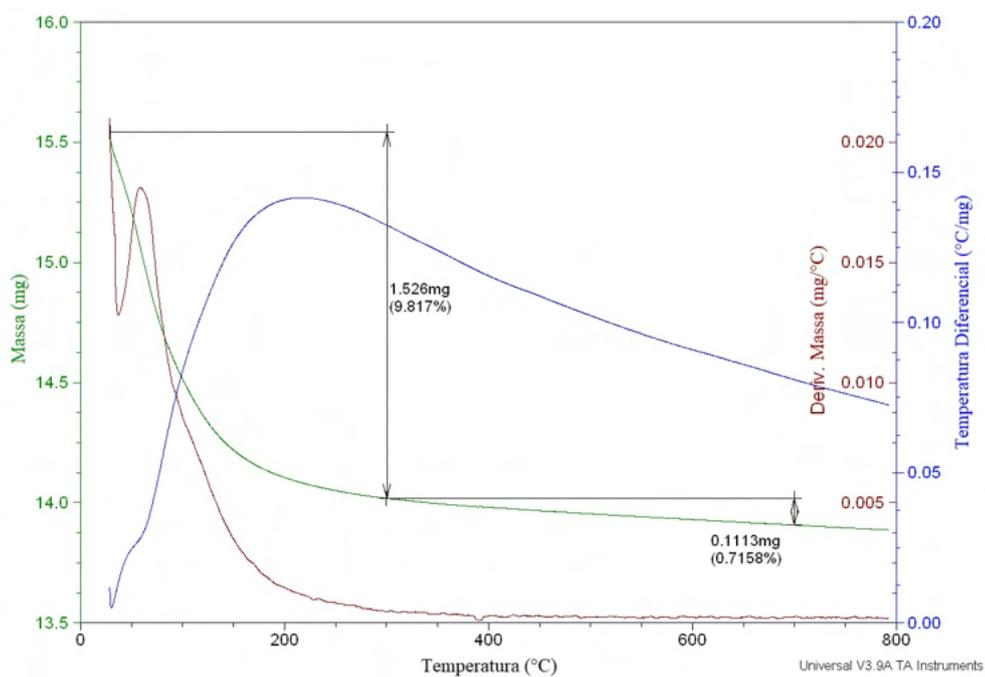


Figura C.3. Curvas de TG/DTG/DTA - 10%_Fe₂O₃/*BEA.

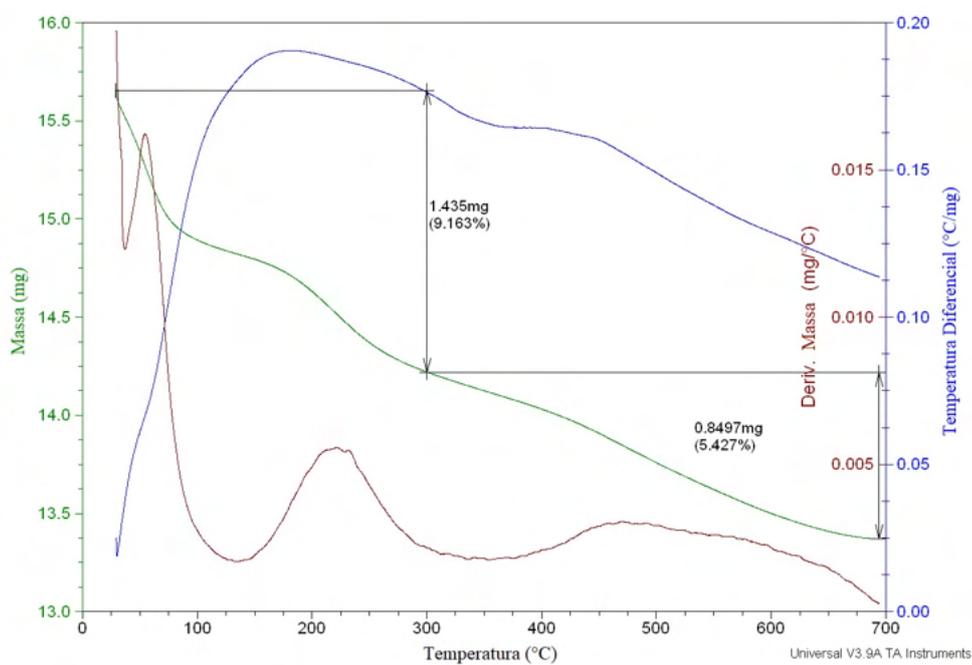


Figura C.4. Curvas de TG/DTG/DTA - 10%_Fe₂O₃/*BEA + Py adsorvida.

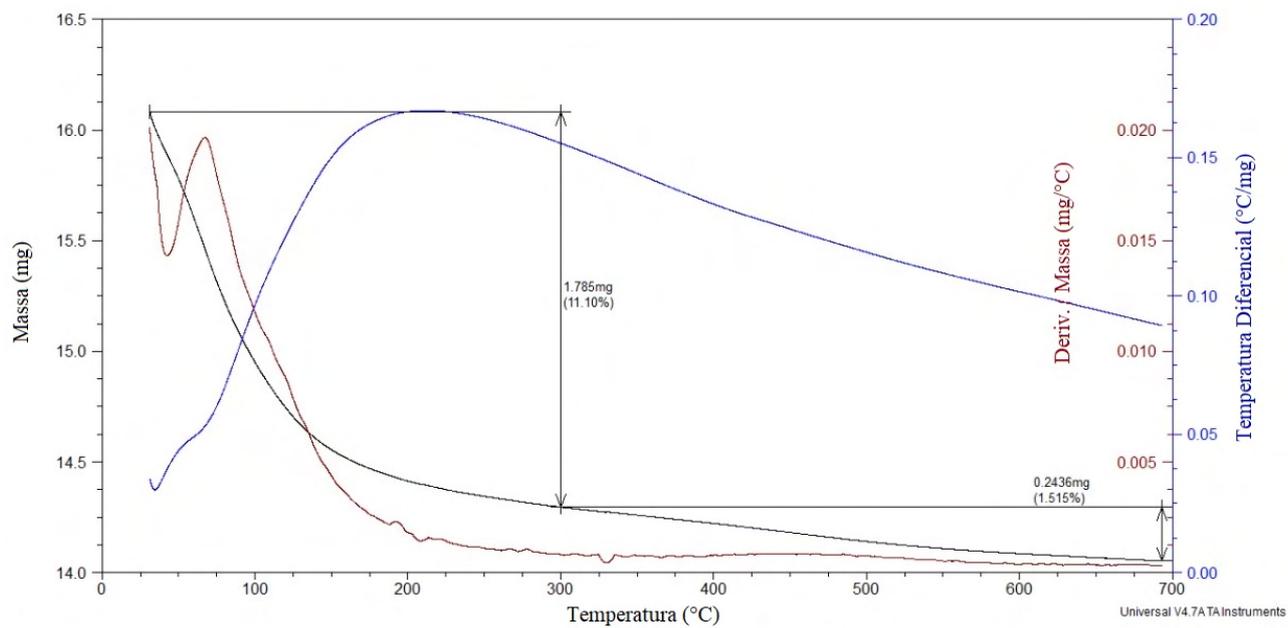


Figura C.5. Curvas de TG/DTG/DTA - 20%_Fe₂O₃/*BEA.

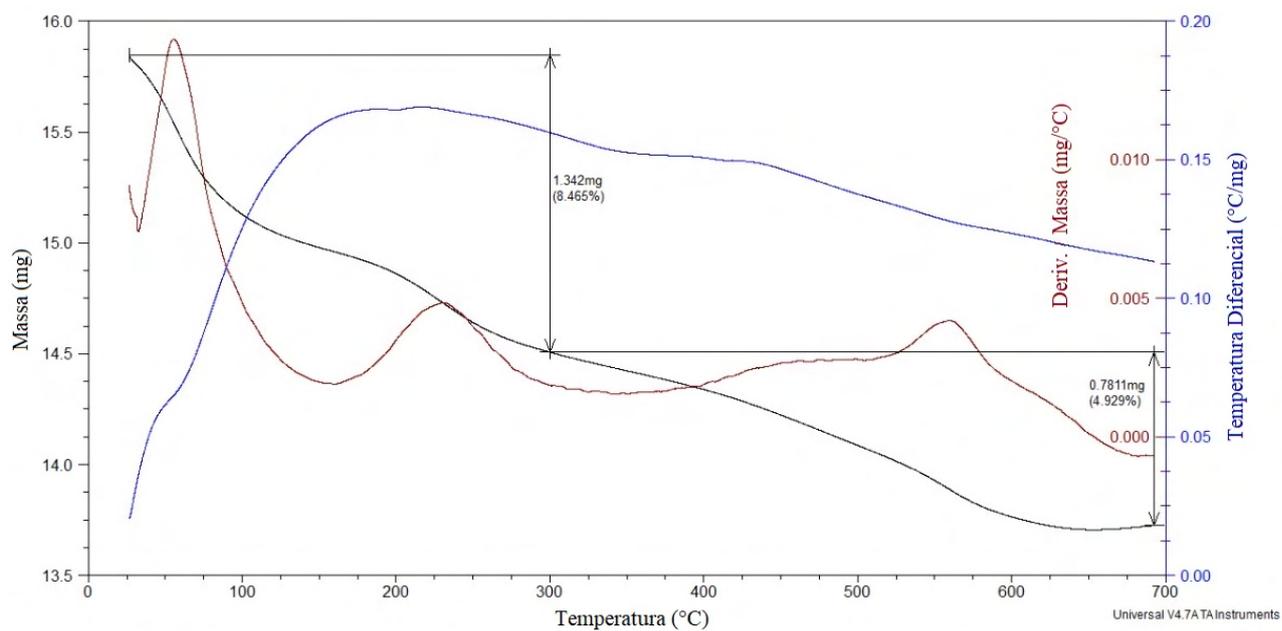


Figura C.6. Curvas de TG/DTG/DTA - 20%_Fe₂O₃/*BEA + Py adsorvida.

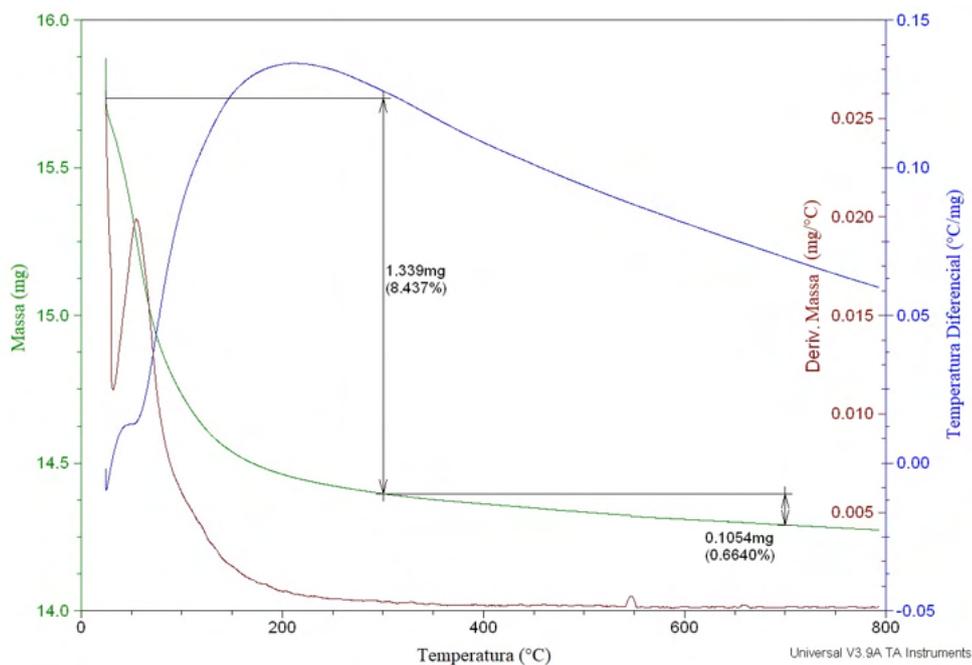


Figura C.7. Curvas de TG/DTG/DTA - 40%_Fe₂O₃/*BEA.

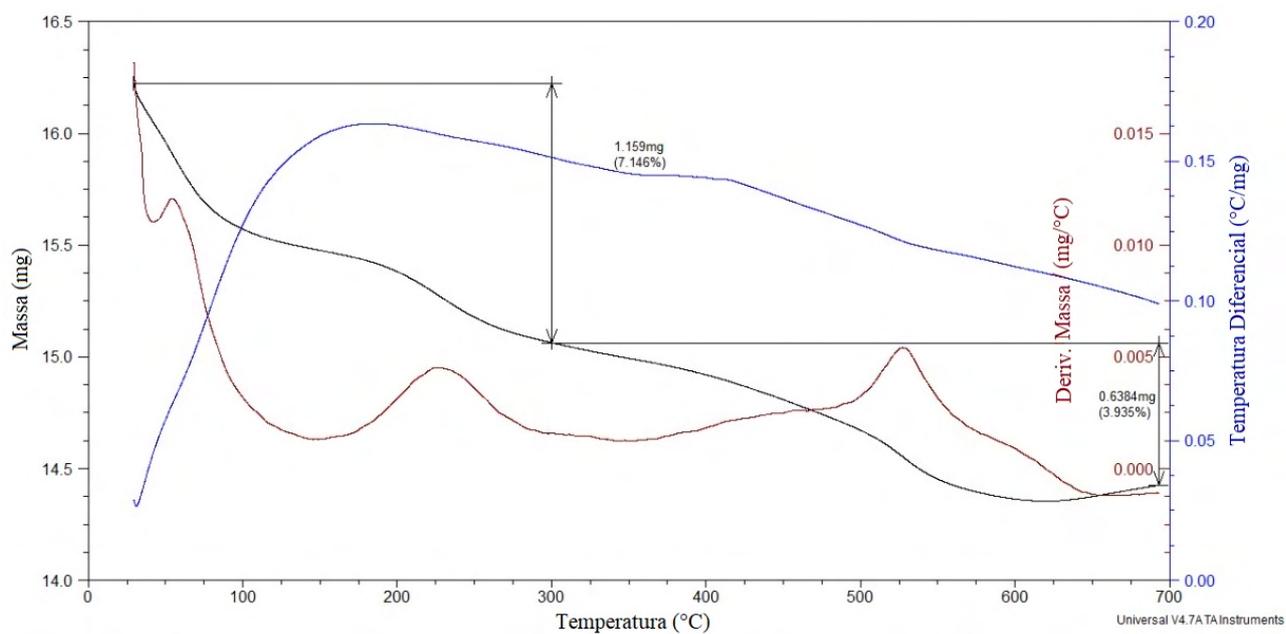


Figura C.8. Curvas de TG/DTG/DTA - 40%_Fe₂O₃/*BEA + Py adsorvida.

DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE DOUTORADO

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifique e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, 12 de Agosto de 2021.

Assinatura do/a discente: Giovana Magalhães dos Santos

Programa: Programa de pós-graduação em Química - PPGQ/UnB

Nome completo: Giovana Magalhães dos Santos

Título do Trabalho: Modificação de Zeólita *BEA com óxido de ferro(III)

Nível: Mestrado Doutorado

Orientador/a: José Alves Dias