



**PALOMA APARECIDA LOPES**

**EFEITO DO ÍON ISOMÓRFICO ( $\text{Cu}^{2+}$ ) E DA ADIÇÃO DE  
AGENTE PRECIPITANTE NA ATIVIDADE DE UM ÓXI-  
HIDRÓXIDO DE FERRO**

**LAVRAS-MG  
2020**

**PALOMA APARECIDA LOPES**

**EFEITO DO ÍON ISOMÓRFICO ( $\text{Cu}^{2+}$ ) E DA ADIÇÃO DE AGENTE  
PRECIPITANTE NA ATIVIDADE DE UM ÓXI-HIDRÓXIDO DE FERRO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química, para obtenção do título de Mestre.

Profa. Dra. Iara do Rosário Guimarães  
Orientadora  
Prof. Dr. Jonas Leal Neto  
Coorientador

**LAVRAS-MG  
2020**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Lopes, Paloma Aparecida.

Efeito do íon isomórfico ( $\text{Cu}^{2+}$ ) e da adição de agente precipitante na atividade de um óxi-hidróxido de ferro / Paloma Aparecida Lopes. - 2020.

78 p. : il.

Orientador(a): Iara do Rosário Guimarães.

Coorientador(a): Jonas Leal Neto.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2020.

Bibliografia.

1. Ferroxita. 2. Substituição isomórfica. 3. Agente precipitante.  
I. Guimarães, Iara do Rosário. II. Neto, Jonas Leal. III. Título.

**PALOMA APARECIDA LOPES**

**EFEITO DO ÍON ISOMÓRFICO ( $\text{Cu}^{2+}$ ) E DA ADIÇÃO DE AGENTE  
PRECIPITANTE NA ATIVIDADE DE UM ÓXI-HIDRÓXIDO DE FERRO**

**EFFECT OF THE ISOMORPHIC ION ( $\text{Cu}^{2+}$ ) AND THE ADDITION OF  
PRECIPITANT AGENT ON THE ACTIVITY OF AN IRON OXYHYDROXIDE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química, para obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 17 de fevereiro de 2020.

Dr. Jonas Leal Neto - UFLA

Dra. Cristiane Alves Pereira - UFLA

Dra. Eliane Cristina de Resende - IFMG

Profa. Dra. Iara do Rosário Guimarães  
Orientadora  
Prof. Dr. Jonas Leal Neto  
Coorientador

**LAVRAS-MG  
2020**

*A Deus por permitir a realização desse sonho.  
Aos meus pais, Antônio e Esteva, minha avó, Efigênia,  
e minha irmã, Paola, pelo amor e apoio incondicional.*

*Dedico*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, por ter me concedido sabedoria e forças para concluir mais essa etapa.

À minha família, em especial, meus pais, Antônio e Esteva, minha avó, Efigênia e minha irmã, Paola, pelo amor e apoio incondicional em tudo que me aventuro a fazer. Obrigada por todas as orações. Amo vocês!

Ao meu namorado Marco Antônio, por ter se tornado um porto seguro nos meus momentos de insegurança. Obrigada por dividir comigo angústias, aflições, vitórias e risadas. Enfim, sou grata por ter cruzado meu caminho!

Aos meus orientadores, Iara e Jonas, por nunca medirem esforços para me ajudar. À Iara por ter me acolhido em seu grupo de pesquisa e por sempre me impulsionar a dar o meu melhor. Ao Jonas por estar me acompanhando desde o início da minha vida acadêmica, obrigada por todas as palavras de otimismo e por todo apoio e atenção. Agradeço a vocês pela amizade, pelos ensinamentos e, principalmente, por sempre me incentivarem a acreditar em mim mesma.

À Pricila por toda ajuda e contribuição nesse trabalho. Pela disponibilidade, paciência, sugestões e por sempre nos dar força diante de tantas adversidades. Muito obrigada, Pri!

Aos colegas e amigos do laboratório de Catálise Ambiental pelos momentos agradáveis de convivência e pela ajuda. Em especial, à Letícia, que dividiu comigo muitos momentos durante todo esse tempo, obrigada pelos puxões de orelha, pelos conselhos e, principalmente, pela sua amizade. Ao Régis por todo o companheirismo e por deixar meus dias mais alegres. À Aline, André, Annelise, Andressa, Larissa, Sibebe, Wil, por todas as palavras de força, pela ajuda e pelos momentos compartilhados. Ao Joalis, pela musiquinha toda manhã e pelas brincadeiras que deixavam nossos dias muito mais divertidos. À Mariana pela ajuda durante a síntese dos materiais.

A todos meus amigos e familiares pela torcida e apoio.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química pela ajuda, ensinamentos e contribuições para que eu pudesse chegar até aqui.

À Franciane, Lidyane e Rosembergue pela colaboração nas análises de caracterização.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química pela infraestrutura e pelas oportunidades.

Ao meu programa de pós-graduação, Multicêntrico em Química de Minas Gerais, pela oportunidade. E, especialmente, ao Professor Mauro que desde meu ingresso no curso foi muito gentil e prestativo em todas as situações.

À UNESP e CAPQ-UFLA pela realização das análises.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG), da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

## RESUMO

A ferroxita é uma fase pouco explorada dos óxidos de ferro de fórmula química  $\delta$ -FeOOH, de forma que seu estudo pode ser de grande valia para avaliar as propriedades desse material. Ela vem sendo empregada como adsorvente e catalisador em reações Fenton, para a remoção de compostos orgânicos potencialmente tóxicos. Modificações nesses materiais, sejam com a inserção de um segundo elemento ( $\text{Cu}^{2+}$ ) na estrutura, até mesmo, alterações em parâmetros de síntese, são realizadas a fim de aumentar a atividade. Dessa forma, objetivou-se nesse trabalho estudar a influência da inserção de cobre e do modo de adição (controlada e não controlada) do agente precipitante durante a síntese, sobre as propriedades da ferroxita frente a remoção dos corantes Azul de Metileno (AM) e Preto Remazol (PR) via adsorção e Fenton heterogêneo. Os materiais sintetizados foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) que permitiu analisar a morfologia dos mesmos, observando que os cristais se aglomeram na forma de folhas; Isotermas de Fisissorção de Nitrogênio, sendo possível mensurar a área superficial específica, verificando que os materiais apresentaram valores superiores a outras fases de óxido de ferro, atingindo  $157 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , além disso, averiguou-se que a dopagem e a adição controlada do agente precipitante, levam a uma redução na magnitude dessa propriedade; Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR), para identificar os grupos funcionais no óxido, confirmando a presença de grupos O-H característicos do óxi-hidróxido; Análise elementar por Espectrometria Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), sendo possível quantificar ferro e cobre, comprovando que a adição do elemento dopante seguiu os valores teóricos de 10%; Potencial de Carga Zero (PCZ), no qual foi possível determinar o valor de pH em que os óxidos possuem carga superficial nula, sendo os valores obtidos de 6,80-7,26 e Análises Térmicas, como a Análise Termogravimétrica (TGA) e a Análise Térmica Diferencial (DTA), que indicaram boa estabilidade dos óxidos de ferro obtidos, principalmente, dos dopados. A remoção do corante AM ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) foi desprezível via adsorção e com baixas taxas de degradação no processo Fenton, entretanto, ao adicionar-se hidroquinona (HQ), como aditivo orgânico, ao meio reacional, a remoção chegou a 98 %, atingindo 72 % de mineralização em 90 minutos quando empregado o material com melhor desempenho. Já no caso do PR ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) a adsorção exibiu uma remoção satisfatória, e quando combinada ao Fenton alcançou total remoção do corante em menor tempo. Os materiais que exibiram melhores resultados foram avaliados em 7 testes de reuso, não ocorrendo perda considerável da atividade catalítica. Os óxidos modificados com cobre apresentaram em todas as reações os melhores resultados para a remoção dos corantes e, de acordo com o método de síntese, aquele realizado sem controle da adição de base se mostrou equiparável ao controlado e até superior, em alguns casos. Sendo assim, foi possível obter um material com desempenho satisfatório em um menor intervalo de tempo.

**Palavras-chave:** Ferroxita. Substituição isomórfica. Agente precipitante.

## ABSTRACT

Feroxyhyte is a little explored phase of iron oxides of the chemical formula  $\delta$ -FeOOH, so that its study can be of great value to evaluate the properties of this material. It has been used as an adsorbent and catalyst in Fenton reactions, for the removal of potentially toxic organic compounds. Modifications in these materials, whether with the insertion of a second element ( $\text{Cu}^{2+}$ ) in the structure, even changes in synthesis parameters, are carried out in order to increase the activity. Thus, the objective of this work has been to study the influence of copper insertion and the manner of adding (controlled and uncontrolled) of the precipitating agent during the synthesis, on the properties of feroxyhyte when removing the dyes of Methylene Blue (MB) and Reactive Black (RB) via adsorption and heterogeneous Fenton. The synthesized materials have been characterised by Scanning Electron Microscopy (SEM) that allowed to analyze their morphology, observing that the crystals cluster in the form of sheets; Nitrogen Physisorption Isotherms, making it possible to measure the specific surface area, verifying that the materials presented larger values than other iron oxide phases, reaching  $157 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , also, it has been examined that the doping and the controlled addition of the precipitating agent, evidence to a reduction in the magnitude of this property; Fourier Transform Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflectance (FTIR-ATR), to identify the functional groups in the oxide, confirming the presence of O-H groups characteristic of the oxyhydroxide; Elementary analysis by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES), being possible to quantify iron and copper, proving that the addition of the doping element followed the theoretical values of 10%; Zero Charge Potential (ZCP), in which it have been able to determine the pH value at which the oxides have zero surface charge, and the values obtained 6.80-7.26 and Thermal Analysis, such as Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Thermal Analysis (DTA), that indicated good stability of the iron oxides obtained, mainly, of the doped. The removal of MB dye ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) have been despicable with adsorption and with low degradation rates in the Fenton process, however, when adding hydroquinone (HQ), as an organic additive, to the reaction, the removal reached 98 %, achieving 72 % mineralization, in 90 minutes, when using the material with the best performance. In the case of RB ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ), adsorption exhibited satisfactory removal, and when combined with Fenton, total dye removal have been achieved in less time. The materials that showed the best results were evaluated in 7 reuse tests, with no significant loss of catalytic activity. The copper-modified oxides showed the best results for the removal of dyes in all reactions and, according to the synthesis method, the one performed without controlling the addition of base proved to be comparable to the controlled and even superior, in some cases. Thus, it was possible to obtain a material with satisfactory performance in a shorter period of time.

**Keywords:** Feroxyhyte. Isomorphic substitution. Precipitating agent.



## LISTA DE ABREVIATURAS

AM – Azul de metileno

DMP – Dimetil Ftalato de Sódio

DTA – Análise Térmica Diferencial

FTIR-ATR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada

HQ – Hidroquinona

ICP-OES – Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente

PCZ – Potencial de Carga Zero

POA – Processos Oxidativos Avançados

PR – Preto Remazol

TGA – Análise Termogravimétrica

TOC – Carbono Orgânico Total

UV – Ultravioleta

Vis – Luz Visível

## LISTA DE SÍMBOLOS

● – Radical

() – Vacância

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mecanismo de ação das quinonas no ciclo redox $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ .....	22
Figura 2 – Representação da estrutura da hematita (a) e da ferroxita (b). .....	24
Figura 3 – Fluxograma dos materiais sintetizados.....	30
Figura 4 – Esquema do sistema de decomposição de peróxido de hidrogênio. ....	33
Figura 5 – Estrutura dos corantes azul de metileno (a) e preto remazol (b). ....	33
Figura 6 – Imagens fotográficas dos materiais obtidos após a síntese. ....	36
Figura 7 – Micrografias para as ferroxitas puras e dopadas.....	38
Figura 8 – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para os óxidos. ....	39
Figura 9 – Distribuição de tamanho de poros.....	41
Figura 10 – Espectros de FTIR para as ferroxitas dopadas e puras.....	42
Figura 11 – Valores de pH inicial e final obtidos no experimento de PCZ para as ferroxitas. ....	44
Figura 12 – Curvas de TGA/DTA para os óxidos puros e dopados. ....	46
Figura 13 – Decomposição de $H_2O_2$ usando as ferroxitas.. ....	48
Figura 14 – Fenton com o corante azul de metileno. ....	51
Figura 15 – Fenton com o corante azul de metileno na presença de hidroquinona.....	53
Figura 16 – Comparativo entre as reações para a remoção do AM.....	54
Figura 17 – Mineralização do composto orgânico após reação Fenton na presença de HQ obtido por TOC.....	56
Figura 18 – Remoção do corante AM na presença de HQ em ciclos de reuso. ....	57
Figura 19 – Espectros de FTIR para ferroxitas dopadas, $FxCu_U$ e $FxCu_C$ , antes e após os ciclos de reuso com adição de HQ.....	58
Figura 20 – Processo de adsorção (a) e Fenton (b) para remoção do corante preto remazol. .	59
Figura 21 – Solução de PR antes e após 15h de adsorção. ....	60
Figura 22 – Espectros de absorção na região do visível para acompanhamento da degradação do corante PR empregando $FxCu_U$ e $FxCu_C$ . ....	61
Figura 23 – Mineralização do corante PR após a reação Fenton.....	62
Figura 24 – Remoção do corante PR via Fenton após ciclos de reuso. ....	63
Figura 25 – Espectros de FTIR para as ferroxitas dopadas, $FxCu_U$ e $FxCu_C$ , antes e após os ciclos de reuso para remoção do PR via Fenton. ....	64
Figura 26 – Espectros de absorção na região do visível para acompanhamento da adsorção do corante preto remazol na presença de $FxCu_U$ e $FxCu_C$ ao longo do tempo.. ....	65

Figura 27 – Espectro de absorção (esquerda) na região do visível do complexo obtido entre PR (50 mg L <sup>-1</sup> ) e Cu <sup>2+</sup> e imagem fotográfica (direita) da solução obtida.....	66
Figura 28 – Espectro de absorção na região do visível para reação de degradação do complexo de coloração rosa.. .....	67
Figura 29 – Taxa de mineralização do corante PR após os processos de adsorção e Fenton da solução rosa empregando a FxCu <sub>C</sub> . .....	68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reações envolvidas no processo Fenton. ....	20
Tabela 2 – Área superficial específica e parâmetros de poros para as ferroxitas. ....	40
Tabela 3 – Composição dos materiais por ICP-OES. ....	43
Tabela 4 – Volume de O <sub>2</sub> liberado em cada sistema a partir da decomposição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	49
Tabela 5 – Remoção do AM em diferentes sistemas. ....	55
Tabela 6 – Concentração de Fe e Cu lixiviados após a reação de degradação do AM na presença de HQ. ....	57
Tabela 7 – Concentração de Fe e Cu lixiviados após a reação de degradação do PR. ....	63
Tabela 8 – Concentrações de Fe e Cu obtidas por ICP-OES após 15h de contato do material, FxCu <sub>C</sub> , com o PR e água. ....	66
Tabela 9 – Dosagem de ferro e cobre após a adsorção do PR e Fenton da solução rosa usando o material FxCu <sub>C</sub> . ....	69

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	17
<b>2.1. Poluição Ambiental associada a atividade industrial</b> .....	17
<b>2.2. Processos de Remediação</b> .....	17
<b>2.2.1. Adsorção</b> .....	17
<b>2.2.2. Processos Oxidativos Avançados</b> .....	18
<b>2.2.2.1. Fenton</b> .....	19
<b>2.2.2.1.1. Aditivos orgânicos na Reação Fenton</b> .....	21
<b>2.3. Óxidos de ferro</b> .....	22
<b>2.3.1. Ferroxita</b> .....	24
<b>2.3.2. Substituição isomórfica nos óxidos de ferro</b> .....	25
<b>2.3.3. Métodos de síntese</b> .....	27
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	29
<b>3.1. Síntese das ferroxitas</b> .....	29
<b>3.2. Caracterizações</b> .....	30
<b>3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	30
<b>3.2.2. Isotermas de Fisissorção de Nitrogênio</b> .....	31
<b>3.2.3. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR)</b> .....	31
<b>3.2.4. Análise elementar por Espectrometria Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)</b> .....	31
<b>3.2.5. Potencial de carga zero (PCZ)</b> .....	31
<b>3.2.6. Análises Térmicas</b> .....	32
<b>3.3. Testes catalíticos e adsorptivos</b> .....	32
<b>3.3.1. Decomposição de peróxido de hidrogênio</b> .....	32
<b>3.3.2. Avaliação da adsorção</b> .....	33
<b>3.3.3. Reação Fenton heterogêneo</b> .....	34
<b>3.3.4. Determinação de ferro e cobre</b> .....	34
<b>3.3.5. Teor de carbono orgânico total (TOC)</b> .....	35
<b>3.3.6. Reuso dos materiais</b> .....	35
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	35
<b>4.1. Apresentação dos materiais obtidos</b> .....	35
<b>4.2. Caracterizações</b> .....	37
<b>4.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	37

4.2.2.	Isotermas de Fisissorção de Nitrogênio .....	38
4.2.3.	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR) .....	42
4.2.4.	Análise elementar por Espectrometria Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).....	43
4.2.5.	Potencial de carga zero (PCZ) .....	43
4.2.6.	Análises Térmicas .....	45
4.3.	Testes catalíticos e adsorptivos .....	47
4.3.1.	Decomposição de peróxido de hidrogênio .....	47
4.3.2.	Ensaio com corante catiônico.....	51
4.3.3.	Ensaio com corante aniônico.....	58
4.3.3.1.	Ensaio com o intermediário rosa .....	64
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	70
	REFERÊNCIAS .....	72

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial traz consigo incontáveis avanços e melhorias para a sociedade no geral, entretanto, aliado a isso surgem também os problemas relacionados a geração de efluentes contendo compostos orgânicos nocivos. Esses compostos são, geralmente, refratários e tóxicos, fazendo com que as técnicas convencionais de separação e transformação dos mesmos sejam ineficientes. Assim, mediante a necessidade de buscar alternativas mais eficazes, técnicas como os processos de adsorção aliados aos Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm sendo aprimoradas.

A adsorção se refere a um processo no qual a molécula a ser removida, o adsorvato, é transferida para uma superfície sólida, o adsorvente. Esse processo, no entanto, apresenta a desvantagem de ser não destrutivo, exigindo um tratamento posterior do resíduo secundário (MIRZAEI *et al.*, 2017; SIDDIQUI; CHAUDHRY, 2017). Os POA, por sua vez, compreendem uma série de reações capazes de gerar radicais hidroxila ( $\text{HO}^{\bullet}$ ) *in situ*, tais radicais são espécies altamente reativas, reagindo com a matéria orgânica e podendo convertê-la, no estágio máximo de oxidação a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e espécies inorgânicas (WANG *et al.*, 2016).

A reação Fenton, pertencente aos POA, compreendem reações capazes de gerar radicais hidroxila ( $\text{HO}^{\bullet}$ ) a partir de íons de ferro e peróxido de hidrogênio (MIRZAEI *et al.*, 2017). Em sua versão original o Fenton se baseia em uma reação homogênea que no entanto possui algumas desvantagens como elevado custo, estreita faixa de pH de trabalho e geração de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  como produto da neutralização do meio reacional. Uma alternativa a isso é o Fenton heterogêneo, no qual os radicais são gerados na superfície de sólidos como os óxidos de ferro (BRILLAS; GARCIA-SEGURA, 2020).

Dentre os demais POA, o Fenton heterogêneo se apresenta o mais vantajoso, devido a sua viabilidade econômica atrelada a alta eficiência. Entretanto, uma etapa limitante desse processo é a regeneração dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  a partir do  $\text{Fe}^{3+}$ , sendo essa a determinante da velocidade do processo (ZHU *et al.*, 2019). A adição de determinados compostos orgânicos ao meio reacional, tais como a hidroquinona, ácido ascórbico, dentre outras, acelera a regeneração, potencializando o processo de degradação (HOU *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2016).

Assim, os óxidos de ferro são uma classe de materiais que vem sendo empregados como adsorventes em processos de adsorção e, também, preferencialmente, como catalisadores em Processos Oxidativos Avançados (POA). Eles são encontrados naturalmente e constituídos, em sua maioria, por átomos de ferro e de oxigênio. Ao todo são descritos dezesseis espécies, entre



óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos, nos quais o ferro pode assumir sua valência +2 e/ou +3 (SIDDIQUI; CHAUDHRY, 2017).

A ferroxita, de fórmula  $\delta$ -FeOOH, é um dos quatro polimorfismos dos óxi-hidróxidos de ferro e, ao contrário dos demais, é magnética a temperatura ambiente. Pode ser encontrada naturalmente ou ser facilmente sintetizada em laboratório e se apresenta como um sólido marrom-avermelhado. A ferroxita vêm sendo estudada como adsorvente de metais tóxicos e também como catalisador em reações de oxidação de compostos orgânicos (MARIC *et al.*, 2019).

Na tentativa de aprimorar o desempenho catalítico bem como as propriedades adsorptivas dos óxidos de ferro, o processo conhecido como substituição isomórfica ou dopagem, baseado na inserção de átomos, como o cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), em um material puro, se apresenta como uma alternativa. A inserção de um segundo elemento, pode culminar em uma melhoria na atividade catalítica de alguns óxidos à medida que são criados defeitos na estrutura, além do efeito sinérgico que possa vir a existir entre o íon dopante e o íon predominante no sólido (SANTOS *et al.*, 2016).

Além disso, a atividade dos óxidos está diretamente relacionada ao procedimento de síntese utilizado. O método de coprecipitação, no qual os cátions metálicos são precipitados com a adição de um agente precipitante, leva a formação direta ou indireta do produto desejado. A obtenção das partículas envolve as etapas de nucleação e crescimento dos núcleos formados. Portanto, a velocidade com que o agente precipitante é adicionado ao meio contendo os cátions permite controlar o tamanho das partículas formadas dependendo de qual etapa é favorecida, tornando-se uma variável interessante no preparo de materiais (SHUKLA *et al.*, 2013; SKOOG *et al.*, 2014; SOUSA FILHO; SERRA, 2015).

Diante do exposto, materiais a base de ferro foram sintetizados neste trabalho, tendo como fase principal o óxi-hidróxido de ferro, ferroxita. Visando melhorar as propriedades catalíticas e adsorptivas do óxido, um segundo elemento metálico, o cobre, foi incorporado à estrutura do mesmo, visto que tal elemento é capaz de gerar radicais adicionais e atua no ciclo redox do ferro. Além disso, as condições de síntese foram controladas pela velocidade de adição do agente precipitante. As propriedades químicas e morfológicas dos materiais foram avaliadas com as análises de caracterização, MEV, Isotermas de Fisissorção de  $\text{N}_2$ , FTIR, TGA/DTA, Análise Elementar via ICP-OES e PCZ. Os óxidos foram testados quanto à sua atividade oxidativa e/ou adsorptiva frente a remoção de moléculas orgânicas aniônicas e catiônicas. Além disso, as reações tipo Fenton ainda foram conduzidas na presença hidroquinona, um aditivo orgânico, capaz de potencializar o ciclo redox do ferro.

## **2. REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1. Poluição Ambiental associada a atividade industrial**

As atividades industriais, mesmo com suas inúmeras vantagens trazem um problema quando se trata de desenvolvimento sustentável, a geração de águas residuais poluídas. Alguns setores produzem toneladas de efluentes, contendo compostos orgânicos, que caso sejam descartados de maneira incorreta no meio afetam o ecossistema aquático devido sua toxicidade gerando problemas ambientais (RODRÍGUEZ *et al.*, 2020).

As indústrias têxteis, por exemplo, consomem uma grande quantidade de água e geram excessivos volumes de efluentes contendo corantes sintéticos. Esses compostos, se presentes no meio aquático, são capazes de reduzir a absorção de luz, diminuir a quantidade de oxigênio dissolvido, além de muitos gerarem metabólitos tóxicos por se derivarem de compostos azos, que se caracterizam pela presença do grupo N=N em sua estrutura (HUSSAIN; WAHAB, 2018; MASI *et al.*, 2019).

Os compostos orgânicos são comumente refratários, característica essa que impossibilita o emprego eficiente de técnicas convencionais de tratamento a fim de remover tais compostos do meio aquático. Assim sendo, métodos que buscam a remoção e/ou oxidação desses compostos vêm sendo aprimorados, como os processos de adsorção e os Processos Oxidativos Avançados (OZBEY UNAL *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2019).

### **2.2. Processos de Remediação**

#### **2.2.1. Adsorção**

A adsorção se refere a um fenômeno superficial muito usado no tratamento de águas industriais por ser considerado um método simples, de baixo custo e eficiente para remoção de contaminantes da água (MAIA *et al.*, 2019). O processo se baseia nas interações intermoleculares de atração existentes entre uma fase líquida e uma fase sólida, fazendo com que moléculas presentes na solução se depositem sobre o sólido. As moléculas que são adsorvidas são denominadas como adsorvato e o material em que elas se depositam é conhecido como adsorvente. A acumulação de adsorvato no adsorvente caracteriza o processo de adsorção,

que se constitui como método de tratamento à medida em que se cria uma fase adsorvida de constituição distinta da fase fluida (RASHED, 2013).

O processo pode ser classificado, tomando como base as forças que o regem, em fisissorção e quimissorção. No processo de fisissorção as interações existentes entre adsorvente e adsorvato ocorrem por meio de interações de Van der Waals, tais como interações eletrostáticas, polares e dispersivas. A quimissorção, por sua vez, é um processo em que a interação entre adsorvente e adsorvato ocorre por ligações químicas. Enquanto a quimissorção é específica, visto que a natureza das espécies envolvidas favorece ou impede a ligação, a fisissorção é um processo não específico, dependendo da porosidade do sólido usado como adsorvente e, se constitui como primeira etapa da adsorção química (PETIT, 2011).

Considerando os diversos métodos físico-químicos a adsorção se destaca perante os demais visto a sua disponibilidade, baixo custo, eficiência, fácil operação e capacidade de remediar efluentes com alta concentração de contaminantes, como os corantes. Entretanto, é uma técnica que não permite a completa remoção da cor, apresenta dificuldade para descartar os resíduos e também no que diz respeito a separação do adsorvente do meio reacional (GUPTA; SHARMA; VYAS, 2015).

### 2.2.2. Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) compreendem uma série de reações capazes de converter compostos orgânicos em espécies menos nocivas, devido a geração de espécies reativas de oxigênio. A maior parte dos POA se baseiam na geração *in situ* de radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ) espécies com elevado potencial padrão de oxidação ( $E_0=2,8 \text{ V}$ ), estando abaixo apenas do flúor ( $E_0=3,06 \text{ V}$ ). Dependendo do tipo de oxidante presente na reação e do mecanismo envolvido, outras espécies, além do radical hidroxila, podem ser formadas nos POA, tais como radicais sulfato e cloro (CENTI; PERATHONER, 2014; GAUTAM; KUMAR; LOKHANDWALA, 2019; MIKLOS *et al.*, 2018).

Os radicais hidroxila são espécies não-seletivas e reagem rapidamente com constantes de velocidade na ordem de  $10^8$  a  $10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ , podendo transformar os compostos orgânicos em espécies mais simples, ou então, podem atingir a mineralização, levando a formação de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e sais inorgânicos. Esses radicais possuem uma curta vida útil, de cerca de 20 ns, o que exige que sua geração aconteça *in situ* pela combinação entre agentes oxidantes, irradiação e catalisadores. (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; GAUTAM; KUMAR; LOKHANDWALA, 2019)

Os orgânicos que possuem insaturações são mais susceptíveis ao ataque dos radicais quando comparados a moléculas saturadas. Ainda, a reatividade em relação aos compostos oxidativos cai com a diminuição do peso molecular e o aumento do nível de oxidação e a degradação pode ser influenciada pela variação da constante de velocidade. Essa possui maiores valores quando a reação se processa em meio ácido, uma vez que, em meio básico os íons carbonato e bicarbonato presentes, atuam sequestrando  $\text{OH}^\bullet$ , diminuindo sua quantidade e por conseguinte, o valor da constante (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017).

São descritos quatro mecanismos, Equações 1 a 6, nos quais o radical hidroxila pode interagir com os contaminantes orgânicos: adição eletrofílica dos radicais hidroxila às insaturações levando a formação de radicais orgânicos, ocorrendo em hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos (Eq. 1); abstração de hidrogênio, com a formação de radicais centrados no carbono, ocorre geralmente em hidrocarbonetos alifáticos (Eq. 2-3); transferência eletrônica, no qual o radical hidroxila obtém um elétron de um substituinte orgânico (Eq. 4) e interação de radicais (Eq. 5-6) (GAUTAM; KUMAR; LOKHANDWALA, 2019; NOGUEIRA *et al.*, 2007).



Os POA compreendem reações como Fenton (homogêneo e heterogêneo), tipo-Fenton, foto-Fenton, fotocatalise, ozonólise, eletro-Fenton, sono-Fenton, dentre outros. (BABU, *et al.*, 2019) Entre tais, o Fenton se destaca por ser o processo economicamente mais viável e desde que Henry J. Fenton descobriu que o peróxido de hidrogênio na presença de espécies  $\text{Fe}^{2+}$  poderia oxidar ácido tartárico, o processo Fenton e suas variações vem sendo empregados em diversas reações (ZHU *et al.*, 2019).

### 2.2.2.1. Fenton

O Fenton convencional é um processo homogêneo que se inicia com a ativação de peróxido de hidrogênio por  $\text{Fe}^{2+}$ , levando a formação dos radicais hidroxila. Os íons ferrosos

são então regenerados a partir da reação do  $\text{Fe}^{3+}$  com peróxido de hidrogênio, levando a formação dos radicais hidroperoxila ( $\text{HOO}^\bullet$ ). O processo como um todo envolve uma série de reações, agrupadas na Tabela 1 juntamente com suas respectivas constantes de velocidade, que podem ser divididas em três grupos: Iniciação, na qual são formadas as espécies reativas de oxigênio ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ); propagação, em que as espécies reativas vão atacar os compostos orgânicos gerando radicais alquil e peroxil alquil ( $\text{RO}^\bullet$ ,  $\text{RO}_2^\bullet$ , respectivamente) e suas posteriores reações; terminação em que os radicais reativos reagem entre si (ZHU *et al.*, 2019).

Tabela 1 – Reações envolvidas no processo Fenton.

<b>Etapas</b>	<b>Reações</b>	<b>Constante de velocidade (<math>\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}</math>)</b>
<b>Iniciação</b>	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^\bullet + \text{OH}^-$	40-27
	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+$	0,001-0,01
	$\text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^{\bullet-}$	$1,6 \times 10^{-5}$
<b>Propagação</b>	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$(1,7-4,5) \times 10^7$
	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HO}^\bullet$	0,5 e 3
	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}^\bullet + \text{OH}^-$	16 e 0,13
	$\text{RH} + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$>10^8-10^9$
	$\text{R}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2^\bullet$	—
	$\text{R}^\bullet + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{RH} + \text{Fe}^{3+}$	—
	$\text{R}^\bullet + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{R}^+ + \text{Fe}^{2+}$	—
<b>Finalização</b>	$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$3,3 \times 10^7$
	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$3,2 \times 10^8$
	$\text{HO}^\bullet + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,2 \times 10^9$
	$2\text{HO}^\bullet + 2\text{HO}^\bullet \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$7,15 \times 10^9$
	$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$2,3 \times 10^6$
	$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$7,1 \times 10^9$
	$\text{R}^\bullet + \text{R}^\bullet \rightarrow \text{R-R}$	—

Fonte: Adaptado de ZHU *et al.*, 2019.

No entanto, o processo homogêneo apresenta algumas desvantagens que dificultam sua aplicação, tais como elevado custo operacional, faixa de pH de trabalho limitada, devido a necessidade de se processar em pH ácidos (em torno de 3) para evitar a precipitação do ferro,

geração de lodo oriundo de hidróxido de ferro produzidos pela neutralização do meio reacional e dificuldades em reutilizar os íons  $\text{Fe}^{2+}$ . Nesse sentido, os processos heterogêneos se mostram mais eficientes, no qual as espécies ativas são imobilizadas em uma matriz sólida, de forma que a reação ocorra nos sítios ativos presentes na superfície do material, eliminando as desvantagens do processo homogêneo (WANG *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2019).

A etapa de regeneração dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  a partir do  $\text{Fe}^{3+}$  é a etapa limitante da eficiência do processo Fenton, visto que apresenta uma constante de velocidade muito pequena ( $0,001-0,01 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ ). Além disso, na etapa de regeneração, têm-se o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e formação da espécie hidroperoxila ( $\text{HOO}^*$ ) que também pode reagir com os compostos orgânicos, entretanto, esse radical apresenta um potencial de oxidação consideravelmente inferior ao do radical hidroxila, de cerca de 1,50 V. (ZHU *et al.*, 2019) Nesse contexto, o uso de aditivos no meio reacional pode ser empregado como uma estratégia a fim de acelerar o ciclo redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , culminando em um aumento na velocidade do processo Fenton heterogêneo.

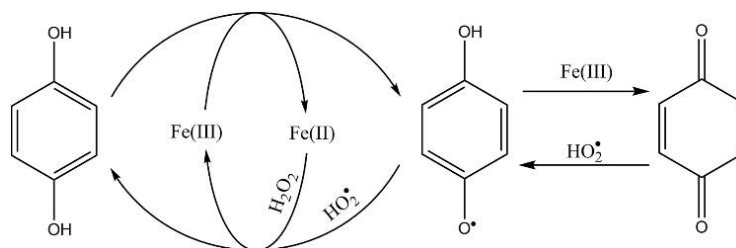
#### **2.2.2.1.1. Aditivos orgânicos na Reação Fenton**

A regeneração dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  a partir de  $\text{Fe}^{3+}$  é a etapa limitante da reação Fenton e os íons em questão não retornam ao sistema com a mesma velocidade com que são consumidos. Desse modo, qualquer processo capaz de acelerar a etapa de regeneração culminaria em uma melhoria do processo como um todo.

Du *et al.* (2006) estudaram a degradação dos compostos fenólicos 4-clorofenol, 4-nitrofenol e fenol e perceberam um aumento acentuado na velocidade do processo Fenton após os primeiros minutos de reação. Os autores constataram que isso estaria relacionado a formação dos intermediários do tipo quinona, como catecol, hidroquinona e 4-clorocatecol, tais compostos seriam capazes de reduzir os íons  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  a uma maior velocidade, o que leva a uma rápida degradação dos compostos estudados (DU; ZHOU; LEI, 2006).

A hidroquinona, quando utilizada como aditivo em reações Fenton, é adsorvida na superfície do óxido de ferro, seguida da transferência de elétrons, isso leva a formação de um radical semiquinona e a redução de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  (STACK; EGGLESTON; ENGELHARD, 2004). Ao reduzir as espécies de ferro, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é então decomposto por elas, levando a produção de radicais hidroxila. Ao mesmo tempo, os radicais quinona ou semiquinonas formados podem reagir com os radicais  $\text{HO}_2^*$  oriundos da reação Fenton de forma a regenerar a hidroquinona no meio reacional, constituindo um ciclo quinona (LI *et al.*, 2016). Esse mecanismo de ação dos compostos da família das quinonas é elucidado na Figura 1.

Figura 1 – Mecanismo de ação das quinonas no ciclo redox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ .



Fonte: Li *et al.* (2016).

Em um trabalho recente, Xiao *et al.* (2020) investigaram a capacidade de autocatálise de hidroquinona, catecol, fenol e resorcionol, bem como a influência dos mesmos na degradação tipo Fenton de dimetil ftalato de sódio (DMP). Notou-se que a degradação do DMP na presença de catecol e hidroquinona foi bastante aprimorada, apresentando ambos um efeito intensificador semelhante. A hidroquinona pode reduzir as espécies  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  e ser oxidada a *p*-benzoquinona, ela poderia ser regenerada de modo a formar um ciclo redox catalítico para o processo de oxidação (XIAO; WANG; LIU, 2020).

Além dos análogos da hidroquinona-quinona, outros compostos podem resultar na otimização do processo Fenton. Li *et al.* (2016) por exemplo constataram que a cisteína, um aminoácido de cadeia aberta é capaz de aumentar a degradação de compostos orgânicos, visto que também aceleram o ciclo  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Os autores concluíram ainda, que a cisteína supera o desempenho promovido pelo ácido salicílico, um análogo dos compostos quinona (LI *et al.*, 2016). Já Hou *et al.* (2018) constataram que o ácido ascórbico também pode otimizar o ciclo redox do ferro de modo a ativar o peróxido de hidrogênio e assim, remover poluentes em águas subterrâneas (HOU *et al.*, 2018).

### 2.3. Óxidos de ferro

Os óxidos de ferro vêm sendo largamente empregados nos processos de remediação ambiental para remoção e/ou destruição de compostos potencialmente tóxicos. Esta aplicabilidade pode ser justificada devido a facilidade de obtenção, baixo custo e desempenho considerável desses materiais em processos de adsorção e processos oxidativos avançados, como a reação Fenton.

O ferro, metal de transição de número atômico 26, é o sexto elemento mais abundante do Universo, ficando atrás apenas de elementos mais leves, como H, He, O, C e Ne e em termos de sua ocorrência na crosta terrestre é o quarto elemento de maior abundância, existindo tanto em ambientes aquáticos como terrestres. Ao se combinar com o oxigênio ou com a hidroxila

origina minerais (óxidos, hidróxidos ou óxi-hidróxidos de ferro) com inúmeras aplicações atuais. Esses materiais, além de serem encontrados abundantemente, sendo oriundos do intemperismo de rochas, como hematita e magnetita, podem ser facilmente sintetizados em laboratório (FRAIVE; FRANKEL, 2016; PARKINSON, 2016).

Os óxidos de ferro estão presentes em diversos sistemas biológicos. A magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), por exemplo, é capaz de orientar bactérias magnetotáticas e pombos-correio, nesses últimos, segundo estudo publicado na Nature (2004), esse óxido de ferro está presente no bico dessas aves fazendo com que tais percebam um campo magnético (MORA *et al.*, 2004; PARKINSON, 2016). Já no ser humano pode ser encontrada no cérebro e em outros tecidos, com funções até então desconhecidas. Esses óxidos se apresentam valiosos para a humanidade desde seu surgimento, sendo usados inicialmente como pigmentos pelos homens pré-históricos. A magnetita, alguns milênios mais tarde (850 dc), foi empregada no desenvolvimento de bússolas para navegação (PARKINSON, 2016). Hoje em dia, os óxidos de ferro são materiais valiosos para aplicações em catálise devido sua abundância e baixo custo (SANTOS *et al.*, 2016).

As diferentes formas que o ferro pode assumir, aliadas à composição e distintas estruturas cristalinas, dão origem a diferentes materiais com características diversas, que englobam óxidos, hidróxidos e óxi-hidróxidos de ferro. O ferro pode assumir diferentes valências, podendo estar em sua forma divalente, trivalente ou em uma combinação de ambas (FRAIVE; FRANKEL, 2016). Ao todo são descritos 16 materiais entre óxidos, hidróxidos e óxi-hidróxidos de ferro, que são comumente denominados apenas por óxidos de ferro.

Os óxidos são divididos em três grupos, sendo agrupados de acordo com o estado de oxidação do ferro, são eles: óxidos que contém apenas  $\text{Fe}^{3+}$ , tais como ferri-hidrita ( $\text{Fe}_5(\text{OH})_8.4\text{H}_2\text{O}$ ), hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), ferroxita ( $\delta\text{-FeOOH}$ ), acaganeita ( $\beta\text{-FeOOH}$ ), etc; óxidos contendo apenas  $\text{Fe}^{2+}$ , como a wustita ( $\text{FeO}$ ) e  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  e os óxidos mistos, que consistem em uma combinação entre o ferro nas valências 2+ e 3+, como a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e a green rusts ( $\text{Fe}^{\text{III}}_x\text{Fe}^{\text{II}}_y(\text{OH})_{3x+2y-z}(\text{A}^-)_z$ , sendo  $\text{A}^- = \text{Cl}^-$  ou  $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$ ). Devido à alta concentração de oxigênio na superfície terrestre, encontra-se comumente o ferro na forma de óxido de  $\text{Fe}^{3+}$  (USMAN *et al.*, 2018).

Os óxidos de ferro são organizados em uma rede compacta de ânions oxigênio ( $\text{O}^{2-}$ ), nas quais as espécies divalente e trivalente de ferro,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , respectivamente, com raio iônico menor ao  $\text{O}^{2-}$ , ocupam os interstícios em uma coordenação tetraédrica e octaédrica (FRAIVE; FRANKEL, 2016).

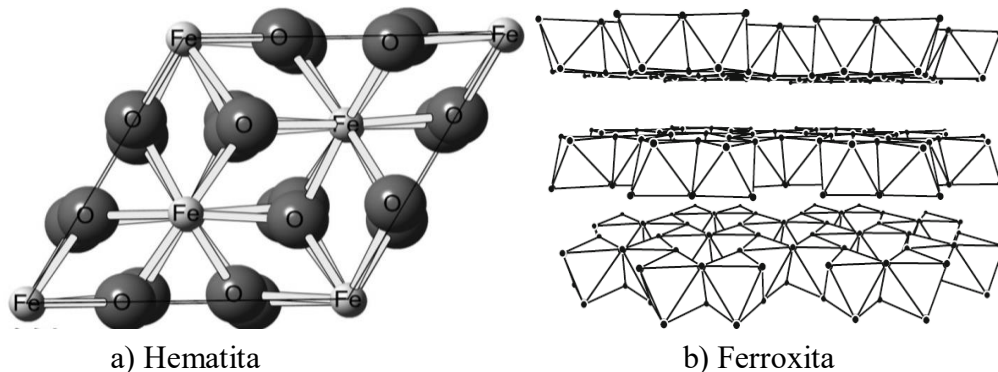


### 2.3.1. Ferroxita

A ferroxita é um óxi-hidróxido ferromagnético de fórmula  $\delta\text{-FeOOH}$ , que se apresenta como um sólido vermelho-amarronzado, podendo ser encontrado naturalmente ou sintetizado em laboratório. Este óxido de ferro foi descrito primeiramente por Chukhrow *et al.* em 1976 e ocorre em várias superfícies naturais (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

O  $\delta\text{-FeOOH}$  é um polimorfo de quatro óxi-hidróxidos de ferro, goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), ferroxita ( $\delta\text{-FeOOH}$ ) e akaganeita ( $\beta\text{-FeOOH}$ ). A ferroxita apresenta uma rede hexagonal compactada de oxigênio (hcp), que é similar a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), Figura 2a. Nesta rede, o  $\text{Fe}^{3+}$  ocupa metade dos sítios octaédricos, com um grau de ocupação menor que  $2/3$  e, as espécies OH e  $\text{OH}_2$  substituem, em partes, os ânions oxigênio. A estrutura desse óxi-hidróxido pode, ainda, ser representada em forma de folhas obtidas através do compartilhamento de arestas, como pode ser observado na Figura 2b (CHEN *et al.*, 2014; CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; MARIC *et al.*, 2019).

Figura 2 – Representação da estrutura da hematita (a) e da ferroxita (b).



Fonte: (MAJZLAN, 2012; OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

Os íons se distribuem seguindo a sequência de dois sítios preenchidos e logo em seguida dois sítios vazios. A presença de dois sítios não igualmente ocupados induz a magnetização do óxido, fazendo com que a ferroxita possua temperatura Curie próxima a temperatura ambiente (CHEN *et al.*, 2014; CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Uma grande parte dos trabalhos envolvendo esse pouco explorado óxi-hidróxido de ferro aborda seu uso em processos de adsorção, especialmente de íons metálicos potencialmente tóxicos. Kokkinos *et al.* (2018) estudaram a ferroxita dopada com  $\text{Mn}^{4+}$  para remoção dos metais Cd, Hg e Ni via adsorção. O material se mostrou um bom adsorvente para a remoção

dos metais em questão, diminuindo a concentração destes em níveis sub-ppb (KOKKINOS *et al.*, 2018).

Tresintsi *et al.* (2013) também estudaram a ferroxita modificada com  $Mn^{4+}$ , mas nesse caso, para remoção de arsênio da água. De acordo com o trabalho, o  $As^{5+}$  é adsorvido na forma de  $H_2AsO_4^-$  pela ferroxita, por meio do processo de troca iônica com os íons  $SO_4^{2-}$ , contra-íons da síntese, adsorvidos quimicamente ao óxido. Além disso, a presença de  $Mn^{4+}$  na estrutura do óxido permite a oxidação do  $As^{3+}$  a  $As^{5+}$ , para então ocorrer a sua adsorção, o que faz com que o  $Mn^{4+}$  se reduza a  $Mn^{3+}$ , segundo o mecanismo proposto pelos autores (TRESINTSI; SIMEONIDIS; MITRAKAS, 2013).

Em se tratando de catálise heterogênea a ferroxita se destaca por apresentar algumas vantagens, tais como: síntese simples e de baixo custo; área superficial relativamente alta em relação a outros óxidos de ferro, fato que aumenta o contato entre peróxido de hidrogênio, óxido e contaminante, resultando em maior remoção desse último; características ferromagnéticas a temperatura ambiente, o que possibilita a recuperação do material do meio reacional, após a reação, com a aproximação de um campo magnético. No entanto, são poucos os trabalhos que envolvem esse óxi-hidróxido em reações Fenton (PINTO *et al.*, 2012).

Lima *et al.* (2018) usaram a ferroxita como suporte para um óxi-hidróxido de nióbio obtendo um catalisador para conversão de anilina em azobenzeno tendo como oxidante o peróxido de hidrogênio. Os autores estudaram os efeitos da quantidade de oxidante, solvente e proporção de Nb no catalisador, sendo que obtiveram 100% de conversão do composto orgânico nas condições otimizadas de reação (LIMA *et al.*, 2018).

Pinto *et al.* (2012) sintetizaram  $\delta$ -FeOOH com diferentes tamanhos de partículas e área superficial a partir da variação do pH de síntese e estudaram a influência das propriedades físicas e químicas sobre a decomposição de peróxido de hidrogênio e oxidação dos corantes azul de metileno (catiônico) e índigo carmim (aniônico). Concluíram que a alta área superficial e a presença de mesoporos são fundamentais para a adsorção do oxidante e dos corantes e que os corantes aniônicos, como o índigo carmim, são preferencialmente adsorvidos no material (PINTO *et al.*, 2012).

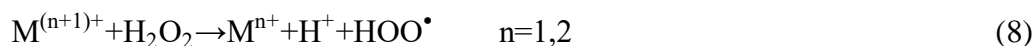
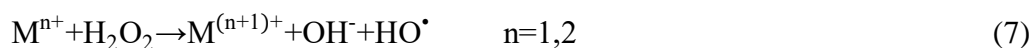
### 2.3.2. Substituição isomórfica nos óxidos de ferro

A substituição isomórfica, também conhecida como, dopagem é um processo que se refere a inserção de átomos ou impurezas à estrutura de um material puro, como os óxidos, a fim de alterar suas propriedades. O sucesso da substituição de determinado cátion por outro está

relacionado aos valores similares de raio iônico, bem como da valência dos mesmos, nos quais um raio até 18% maior ou menor possibilita uma substituição efetiva. A introdução de metais como Co, Mn, Cu, Cr, Ti, Zn e Nb na estrutura de óxidos de ferro pode promover a reatividade via Fenton heterogêneo (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; ZHU *et al.*, 2019).

A substituição do ferro por outros elementos, promove alterações nas propriedades físico-químicas dos óxidos, estando essas alterações diretamente relacionadas com a natureza e a quantidade do metal que é inserido à estrutura. A dopagem pode provocar alterações no tamanho do cristal, carga e área superficial, responsáveis por alterar as propriedades dos materiais (SANTOS *et al.*, 2016).

Elementos que possuem polivalência, a exemplo do Co, Mn e Cu, podem interagir com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de modo a gerar espécies reativas, como HOO• e HO•, a partir da proposta de mecanismo de Haber-Weiss, da mesma forma que ocorre durante a reação Fenton convencional, como elucidado pelas reações 7 e 8. Esses metais, podem ainda, auxiliar no ciclo redox Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>, a ponto que o cobre, por exemplo, participa da regeneração do Fe<sup>2+</sup> a partir do Fe<sup>3+</sup> que em condições normais, consiste em um processo lento. As reações que exemplificam esse processo são apresentadas em 9, 10 e 11 (SANTOS *et al.*, 2016; ZHU *et al.*, 2019).



Xu e colaboradores (2016) estudaram a goetita ( $\alpha$ -FeOOH), um polimorfo de quatro óxi-hidróxidos de ferro, dopada com cobre para a degradação de diclofenaco de sódio via reação Foto-Fenton e, constataram que o material dopado apresentou uma melhor atividade catalítica que o material puro. Os autores afirmaram que a alta atividade catalítica do material dopado pode estar relacionada ao mecanismo fotocatalítico bidirecional do tipo Fenton, no qual tanto o cobre quanto o ferro são capazes de gerar radicais hidroxila e também, devido ao efeito sinérgico entre cobre e ferro (XU *et al.*, 2016).

A melhoria na atividade catalítica de catalisadores que combinam dois metais pode estar relacionada aos efeitos sinérgicos relacionados à criação de defeitos e novos sítios ativos, além

da ocorrência de reações redox entre os mesmos, como no caso do ferro e cobre. Ademais, a inserção de novos metais a estrutura do catalisador original pode ser responsável por estabilizar a atividade de oxidação de compostos orgânicos quando comparado a catalisadores constituídos por apenas um tipo de metal (SANTOS *et al.*, 2016).

Além da inserção de outros elementos na estrutura dos óxidos, outras modificações podem ser realizadas a fim de melhorar a atividade catalítica. Dessa forma, variações realizadas no método de síntese podem, também, resultar em alterações nas propriedades dos materiais.

### 2.3.3. Métodos de síntese

Os óxidos de ferro podem ser sintetizados por diversos métodos, dentre eles, pode-se citar o método de coprecipitação, método hidrotérmico e o método sol-gel. A coprecipitação é o mais empregado para a síntese de óxidos de ferro, permitindo um controle do tamanho, forma e composição das partículas (ANSARI *et al.*, 2017).

O método de coprecipitação se baseia na precipitação simultânea de mais de um íon metálico, por meio da combinação entre uma solução líquida de sais inorgânicos solúveis com uma solução contendo um agente de precipitação. Esse agente é escolhido de forma que um de seus íons se combinará com os íons metálicos formando como produto final um sal insolúvel. Tais sais se precipitam como partículas muito pequenas e intimamente misturados (SHUKLA *et al.*, 2013).

Os produtos formados a partir das reações de coprecipitação são obtidos em condições de saturação. A formação dos cristais envolve duas etapas, a nucleação, em que um elevado número de partículas pequenas é formado e, o crescimento de partícula. Dependendo da etapa dominante, tem-se ou não a formação de materiais nanométricos. A etapa de nucleação é predominante no processo de coprecipitação, visto que se processa em condições de supersaturação (SHUKLA *et al.*, 2013).

Na presença do agente precipitante, inicialmente ocorre a nucleação, primeira fase do processo de formação dos cristais e, se dá quando a concentração dos reagentes se aproxima da saturação crítica. Nesse momento ocorre a junção entre íons, átomos ou moléculas para formar os primeiros núcleos do sólido em questão. Após essa primeira etapa, ocorre o crescimento desses núcleos através da difusão dos solutos na superfície dos cristais, constituindo a etapa de crescimento de partículas (ANSARI *et al.*, 2017; SKOOG *et al.*, 2014)

A precipitação posterior envolverá uma competição entre os dois mecanismos envolvidos, caso a nucleação predomine serão formadas muitas partículas de pequenos

tamanhos, em contrapartida, se o crescimento for a etapa predominante, as partículas crescerão e o sistema será constituído por um pequeno número de partículas maiores, formando um sólido mais cristalino. Experimentalmente, algumas variáveis de síntese podem ser controladas a fim de evitar a supersaturação tais como temperaturas elevadas, soluções diluídas e adição lenta do agente precipitante sob vigorosa agitação (SKOOG *et al.*, 2014).

Em sua maioria os óxidos e óxi-hidróxidos de ferro são, geralmente, sintetizados pela reação entre uma solução salina contendo  $\text{Fe}^{2+}$  e/ou  $\text{Fe}^{3+}$  e uma solução básica. A síntese da ferroxita segue esse mesmo escopo. A sua síntese é baseada em uma reação de precipitação de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , proveniente de um sal do metal, pela adição de NaOH, levando a formação de hidróxido de ferro (II). Após essa primeira etapa, ocorre uma rápida oxidação com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e forma-se a ferroxita. Condições extremamente alcalinas são importantes para que o oxi-hidróxi seja formado a partir do hidróxido ferroso (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; JURKIN *et al.*, 2016).

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Síntese das ferroxitas

A síntese das ferroxitas foi realizada por meio de uma reação de precipitação de íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) na forma de hidróxido ferroso seguida de uma oxidação com peróxido de hidrogênio, levando a formação do óxi-hidróxido desejado, como descrito por Pinto *et al.* (2012) com algumas modificações (PINTO *et al.*, 2012). Realizou-se a síntese dos óxi-hidróxidos puros e dopados com 10 % de cobre em relação ao número de mols totais dos metais, essa taxa de substituição foi escolhida com base em trabalhos anteriores do grupo, nos quais se observou, para essa porcentagem, melhorias satisfatórias na atividade dos óxidos de ferro. Variou-se, tanto na síntese da ferroxita pura como na síntese do óxido dopado, o modo de adição da base, que foi realizado de forma controlada, através de gotejamento e, de forma não controlada, com adição vigorosa do agente precipitante.

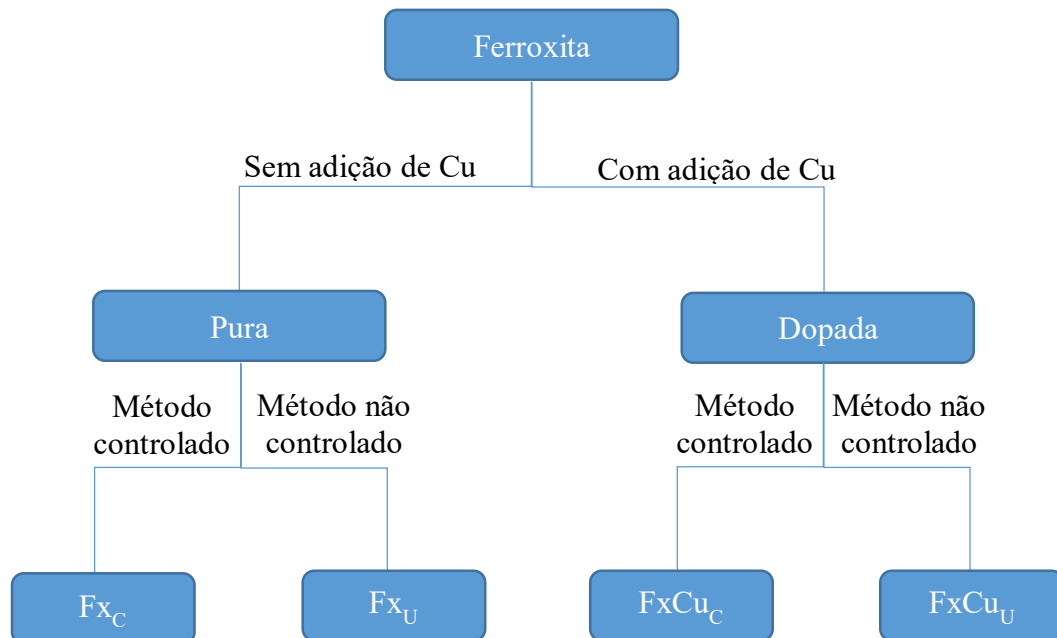
Para a síntese das ferroxitas puras dissolveu-se 31,36 g de sulfato ferroso amoniacal ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) em 200 mL de água deionizada a 60 °C sob agitação em chapa aquecedora magnética. Após a homogeneização da solução, adicionou-se 100 mL de hidróxido de sódio (NaOH) de concentração 5 mol L<sup>-1</sup> sob a solução ferrosa de maneira não controlada, sem gotejamento, levando a formação de uma solução esverdeada, indicando formação de hidróxido de ferro (II). Em seguida, adicionou-se lentamente 20 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50 % (17,65 mol L<sup>-1</sup>), formando uma suspensão marrom-avermelhada, caracterizando a presença da ferroxita. É importante, nessa etapa, manter sempre o controle da temperatura em torno de 60 °C para evitar a formação de outras fases de óxido de ferro. A ferroxita em suspensão foi mantida em agitação durante 30 min a 60 °C, após esse período, quando a mesma atingiu a temperatura ambiente (25±1 °C) foi filtrada à vácuo, lavada até pH 7 e seca em estufa a 60 °C por 24 h.

Para a síntese da ferroxita isomorficamente modificada com cobre, em um teor molar de 10% em relação ao número de mols totais de ferro, dissolveu-se 1,99 g de sulfato de cobre hexahidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e 28,23 g de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) em 200 mL de água deionizada, seguindo os mesmos procedimentos descritos para o material puro.

As sínteses, nas quais a adição de base ocorreu de forma não controlada, originaram os materiais denominados no trabalho como: Fx<sub>U</sub> e FxCu<sub>U</sub>, para os materiais puro e dopado, respectivamente. Já a síntese controlada, feita com adição lenta de base, seguiu o mesmo procedimento descrito para aquela com adição vigorosa, no entanto, o agente precipitante foi

adicionado ao meio por gotejamento utilizando uma bureta. Nessa, notou-se a alteração da coloração da suspensão contendo o óxi-hidróxido dopado, que adquiriu um tom mais voltado para o preto. Obteve-se, nessa fase, os materiais denominados no trabalho como:  $Fx_C$  e  $FxCu_C$ , para puro e dopado, nesta ordem. Na nomenclatura desses materiais o termo  $Fx$  corresponde a ferroxita,  $Cu$  ao cobre e a fim de diferenciar as variações na síntese, as letras  $U$  e  $C$  foram usadas em subscrito, sendo selecionadas a partir dos termos em inglês *uncontrolled* (não controlada) e *controlled* (controlada), respectivamente. Todos os materiais obtidos estão agrupados no fluxograma apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Fluxograma dos materiais sintetizados.



Fonte: Do autor (2020).

## 3.2. Caracterizações

### 3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Avaliou-se a morfologia das ferroxitas em um microscópio eletrônico de varredura MEVFEG, JEOL-7500F, com tensão 2,0 kV. As amostras foram colocadas sobre uma fita dupla face condutora sem a realização de nenhum tipo de banho.

### **3.2.2. Isotermas de Fisissorção de Nitrogênio**

A área superficial específica e a porosidade dos óxidos foram analisadas por adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K, em um analisador de isotermas de adsorção de gases, ASAP 2010 Micromeritics, capaz de avaliar sólidos micro e mesoporosos e fornecer valores de área superficial. Para isso, realizou-se a degaseificação da amostra sob vácuo a 150 °C por 12 h. A área superficial foi determinada através do método BET e a distribuição de tamanho de poros por BJH.

### **3.2.3. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR)**

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada foi realizada com o intuito de investigar os grupos funcionais presentes na ferroxita. Para isso, utilizou-se um equipamento Varian acoplado a um acessório de ATR da Pike Gladi ATR Technologies, sendo as análises obtidas na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup> e 32 varreduras.

### **3.2.4. Análise elementar por Espectrometria Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)**

A análise por ICP-OES foi realizada com o intuito de quantificar os elementos ferro e cobre presentes nos óxidos. O procedimento usou um ICP-OES da marca Spectro, modelo Blue, com potência de 1400 W e com vazão de gás argônio de 12 L min<sup>-1</sup>, vazões de 0,80 L min<sup>-1</sup> e 0,85 L min<sup>-1</sup> para o gás auxiliar e de nebulização, respectivamente. Para a análise, 20 mg dos materiais foram previamente dissolvidos em 1 mL ácido clorídrico concentrado a 25 ± 1 °C e a solução obtida foi diluída para 20 mL com adição de água. Os comprimentos de onda utilizados foram de 373,486 nm para o ferro e 324,754 nm para o cobre.

### **3.2.5. Potencial de carga zero (PCZ)**

O potencial de carga zero é definido como o valor de pH no qual um material apresenta carga superficial nula. O procedimento se baseou no método descrito por Mimura *et al.* (2010) com algumas modificações (MIMURA *et al.*, 2010). A metodologia consistiu em ajustar uma solução de KCl (0,1 mol L<sup>-1</sup>) em diferentes valores de pH (1 a 12), com a adição de NaOH e



HCl, usando um pHmêtro de mesa. Após o ajuste de cada solução, anotou-se o pH inicial e 10 mL das soluções com seus respectivos valores de pH foram adicionadas a 10 mg dos materiais, mantendo-se a suspensão em agitação por 24h. Após esse período os valores de pH final foram anotados e construiu-se uma curva pH inicial *versus* pH final, sendo que o valor de PCZ foi obtido na faixa onde se observa o efeito tampão, local em que o pH final é praticamente constante, independentemente do valor de pH inicial. Assim, realizou-se uma média aritmética dos valores de pH na região do patamar para determinação do PCZ.

### **3.2.6. Análises Térmicas**

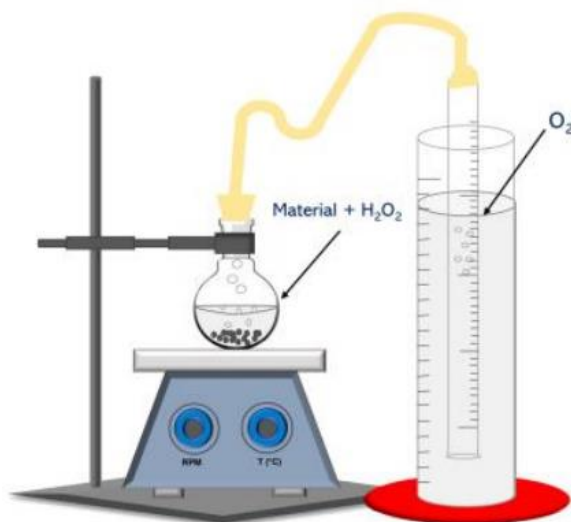
As propriedades térmicas dos óxidos foram investigadas através das técnicas de TGA e DTA. As análises térmicas foram realizadas em equipamento da marca Shimadzu, modelo DTG-60AH. As amostras foram aquecidas ( $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) utilizando ar sintético, no intervalo de  $25 - 900\text{ }^{\circ}\text{C}$  sob o fluxo de  $50\text{ mL min}^{-1}$  do gás.

## **3.3. Testes catalíticos e adsortivos**

### **3.3.1. Decomposição de peróxido de hidrogênio**

O teste de evolução de oxigênio foi realizado com 30 mg dos óxi-hidróxidos, 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $17,65\text{ mol L}^{-1}$ ) e 5 mL de água deionizada. Essa mistura foi mantida sob agitação vigorosa e à temperatura ambiente ( $25 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), por 30 minutos. O volume de  $\text{O}_2$  liberado pela reação foi mensurado, através do deslocamento de água em sistema equalizador de pressão em intervalos de 30 segundos. Na tentativa de elucidar o mecanismo reacional, que poderia ser de vacância ou radicalar, a mesma reação foi realizada, também, substituindo a água por mesmo volume de uma solução 35 % (v/v) de metanol, espécie conhecida como sequestradora de radicais hidroxila (PINTO *et al.*, 2012). O sistema usado no teste é apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Esquema do sistema de decomposição de peróxido de hidrogênio.

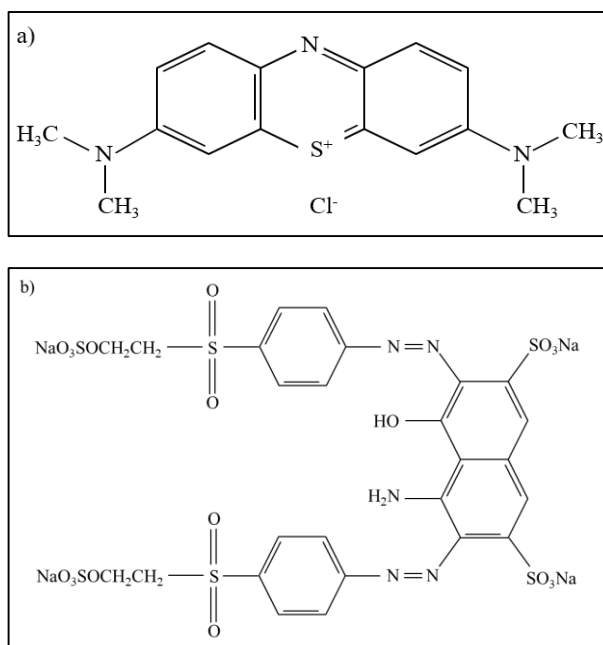


Fonte: Do autor (2020).

### 3.3.2. Avaliação da adsorção

A capacidade de adsorção dos materiais foi avaliada a partir de reações com os corantes AM e PR, usados como moléculas modelo, cujas estruturas são apresentadas na Figura 5 (CRUZ FILHO *et al.*, 2016; SAAD *et al.*, 2015).

Figura 5 – Estrutura dos corantes azul de metileno (a) e preto remazol (b).



Fonte: Adaptado de Cruz Filho *et al.* (2016) e Saad *et al.* (2015).

Para as reações, 50 mg dos materiais foram adicionados a 50 mL de solução dos corantes com concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>. As suspensões foram mantidas sob agitação em banho termostático a 25 ± 1 °C e, em intervalos de tempo, alíquotas da solução foram recolhidas e o sobrenadante foi separado do óxido, inicialmente, com o auxílio de um campo magnético, provocado por um ímã e, depois, centrifugadas por 5 minutos em centrífuga Fanem (Baby I 206 BL) para garantir uma separação eficiente. As amostras foram analisadas em espectrofotômetro UV-VIS (Shimadzu UV-1800) em 598 nm para o PR e 665 nm para o AM.

### **3.3.3. Reação Fenton heterogêneo**

A reação tipo Fenton foi realizada com 50 mg dos materiais, 50 mL de solução dos corantes, PR e AM, com concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50% (17,65 mol L<sup>-1</sup>) em banho termostático a 25 ± 1 °C sob agitação e em intervalos de tempo, alíquotas da solução foram recolhidas e o sobrenadante separado do sólido com o auxílio de um ímã e centrifugadas por 5 minutos em centrífuga Fanem (Baby I 206 BL). As amostras foram analisadas em espectrofotômetro UV-VIS (Shimadzu UV-1800). A mesma reação envolvendo o corante azul de metileno foi realizada com adição de 0,5 mL de solução de hidroquinona de concentração 5x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>, quantidade escolhida devido a otimizações realizadas em trabalhos anteriores do grupo (CERQUEIRA, 2019). Com as cinéticas de degradação, para ambos os corantes, selecionou-se o tempo no qual o sistema atingiu o equilíbrio, bem como os óxidos com melhor desempenho para a realização dos testes subsequentes.

### **3.3.4. Determinação de ferro e cobre**

A dosagem de ferro e cobre no sobrenadante das reações Fenton foi realizada com o intuito de averiguar a possível lixiviação dos metais após o processo reacional e foi determinada por meio do método da 2,2-Bipiridina modificado (CAETANO, 2019). Para isso, adicionou-se 0,5 mL de ácido ascórbico 1 % (m/v) sobre 0,5 mL do sobrenadante das reações, após 10 minutos de repouso, adicionou-se 0,5 mL de bipiridina 0,25 % (m/v) e 2 mL de etanol. Decorrido 10 minutos da última adição, aferiu-se a absorvância em 510 nm para o complexo formado com ferro e em 435 nm para aquele formado com cobre, através de um espectrofotômetro UV-VIS (Shimadzu UV-1800). A concentração dos metais foi calculada a partir de suas respectivas curvas analíticas.

### 3.3.5. Teor de carbono orgânico total (TOC)

O carbono orgânico total (TOC) presente no sobrenadante foi determinado em um equipamento Shimadzu 5000 A. A partir da comparação entre a quantidade de carbono orgânico nos padrões (AM e PR em concentrações de 50 mg L<sup>-1</sup>) e nas amostras após a reação Fenton, foi possível avaliar a quantidade do mesmo removida do meio e, assim, o grau de mineralização dos compostos.

### 3.3.6. Reuso dos materiais

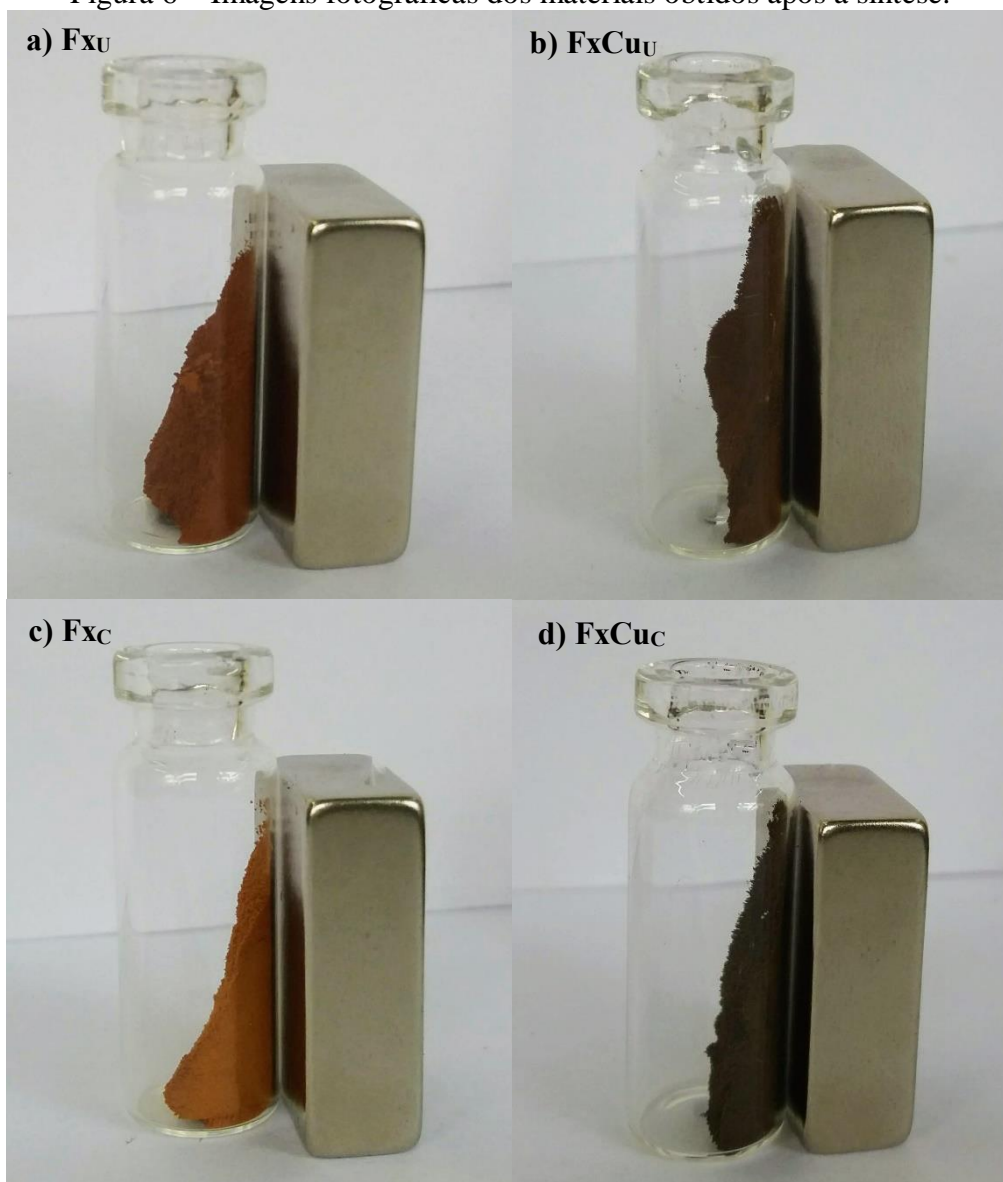
Após os testes adsorptivos e catalíticos, os melhores materiais, FxCu<sub>U</sub> e FxCu<sub>C</sub>, foram selecionados e empregados em testes de reuso, usando ambos os corantes e as melhores condições de reação, no caso do AM na presença de HQ. O tempo das reações variaram e foram escolhidos com base na cinética de degradação, sendo escolhido aquele no qual o sistema atinge o equilíbrio, de 90 minutos para o AM e 60 minutos para o PR. Nos ciclos as proporções de 50 mg de catalisador, 50 mL de corante com concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> e 0,5 mL de oxidante (e, no caso do AM, ainda 0,5 mL de HQ) foram mantidas. As reações se processaram em banho termostático a 25 ± 1 °C e, após cada ciclo os materiais foram lavados, secos a 60 °C e usados na reação seguinte, sendo realizado ao todo sete ciclos consecutivos para ambos os corantes.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Apresentação dos materiais obtidos

Uma das características marcantes dos óxidos de ferro é a sua coloração. Até certo ponto, essas cores podem ser um primeiro diagnóstico do tipo de mineral, tamanho e forma do cristal e até mesmo impurezas na estrutura do sólido. Mesmo pequenas diferenças de cor podem ser efetivamente distinguidas a olho nu, o que torna essa propriedade uma ferramenta útil na síntese, mesmo embora a identificação das fases do mineral seja confirmada por outros métodos (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Na Figura 6 são apresentadas as imagens fotográficas dos materiais obtidos nas sínteses.

Figura 6 – Imagens fotográficas dos materiais obtidos após a síntese.



Fonte: Do autor (2020).

Percebe-se para os óxidos puros a coloração marrom-avermelhada típica da ferroxita. Já ao se comparar os materiais puros e seus equivalentes dopados com Cu,  $Fx_U/FxCu_U$  (Fig. 6a e Fig. 6b) e  $Fx_C/FxCu_C$  (Fig. 6c e Fig. 6d), nota-se, em uma primeira análise, a alteração de cor quando o cobre é adicionado, o que se apresenta como um primeiro indício de que, certamente, ocorreu a substituição dos íons  $Fe^{3+}$  na matriz da ferroxita por íons  $Cu^{2+}$  (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Ao mesmo tempo, percebe-se também, a alteração da cor dos materiais dependendo da velocidade com que o agente precipitante é adicionado ao meio contendo os cátions metálicos, indicando a ocorrência de alguma alteração nas propriedades dos mesmos. Os íons  $Fe^{2+}$  usados para a síntese são facilmente oxidados a  $Fe^{3+}$ . Como a reação se processou em atmosfera não inerte, acredita-se que durante a síntese controlada (Fig. 6c e

Fig. 6d), que demanda mais tempo, uma maior parcela dos cátions ferrosos foi oxidada em comparação a síntese que se procedeu de forma não controlada (Fig. 6a e Fig. 6b). Isso, resulta em uma precipitação, na primeira etapa de, além de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , também  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  em menor quantidade, que pode ter refletido em alterações na estrutura dos materiais obtidos ao final do processo.

Nas figuras é possível verificar nitidamente que todas as amostras são atraídas pelo ímã. Esse comportamento confirma a característica magnética das ferroxitas à temperatura ambiente, como relatado na literatura (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; CORRÊA *et al.*, 2016).

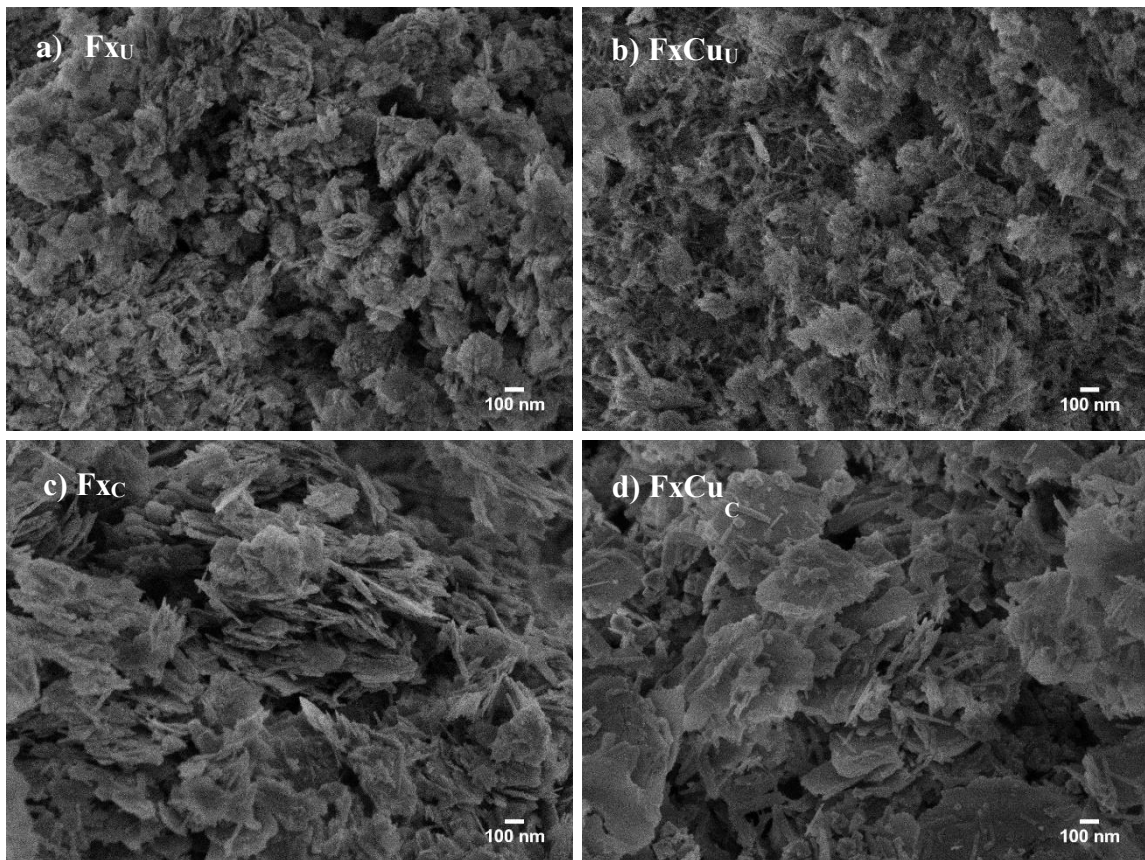
## 4.2. Caracterizações

### 4.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos materiais foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura e os resultados são apresentados na Figura 7 (a-d). Com as micrografias das ferroxitas puras (Fig. 7a e Fig. 7c) é possível notar a aglomeração dos cristais em forma de folhas. Estes resultados estão condizentes com a morfologia apresentada por Cornell e Schwertmann (2003) para os materiais ferromagnéticos como a ferroxita. Os materiais após a inserção do Cu (Fig. 7b e Fig. 7d), apresentam morfologia semelhante àquela apresentada pelas ferroxitas puras (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Analisando os óxidos de acordo com a variação na síntese é notório que há uma influência da velocidade de adição do agente precipitante na morfologia dos materiais. A adição rápida de base que levou a formação dos materiais,  $\text{Fx}_U$  e  $\text{FxCu}_U$  (Fig. 7a e Fig. 7b), propiciou a formação de aglomerados de menor tamanho quando comparados àqueles obtidos pela síntese controlada,  $\text{Fx}_C$  e  $\text{FxCu}_C$  (Fig. 7c e Fig. 7d). Tais resultados podem ser justificados em termos do favorecimento da etapa de nucleação em condições não controladas, levando a formação de cristais menores. Em contrapartida, quando a síntese se procede de maneira controlada, o crescimento dos cristais é favorecido e, assim, se obtém partículas com maior tamanho.

Figura 7 – Micrografias para as ferroxitas puras e dopadas.

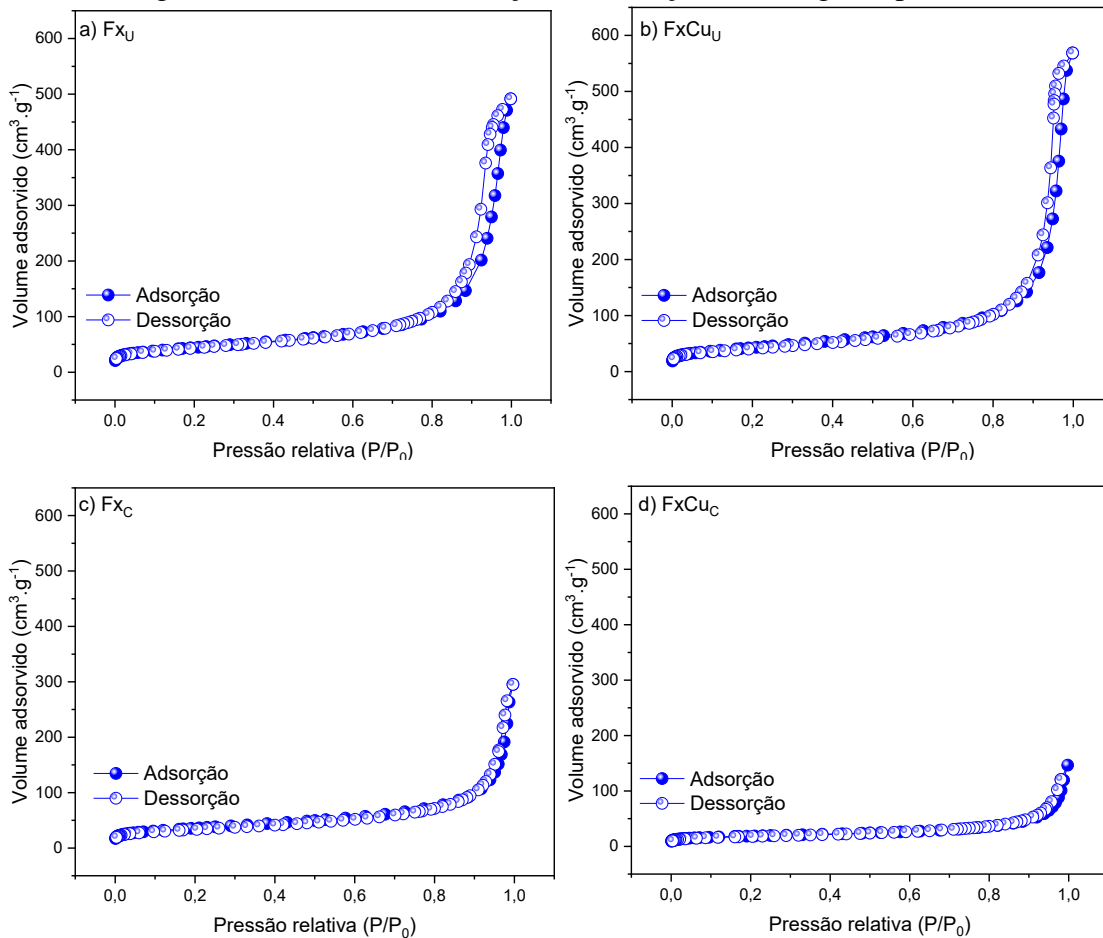


Fonte: Do autor (2020).

#### 4.2.2. Isotermas de Fisissorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram realizadas para as ferroxitas e estão dispostas na Figura 8 (a-d). Segundo a classificação proposta pela IUPAC (2015) as isotermas apresentadas para os quatro materiais são do tipo II, característica de materiais não porosos ou macroporosos, com diâmetro de poro maior que 50 nm (ALOTHMAN, 2012; THOMMES *et al.*, 2015). Analisando o volume de N<sub>2</sub> adsorvido pelos materiais, é notória a maior adsorção do gás pelos óxi-hidróxidos de ferro obtidos através do método de síntese não controlado quando comparados aos materiais obtidos pela síntese controlada. Isso corrobora com os resultados de MEV, em que Fx<sub>U</sub> e FxCu<sub>U</sub> apresentam menor tamanho de cristais e, portanto, maior área superficial.

Figura 8 – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para os óxidos.



Fonte: Do autor (2020).

Os materiais obtidos pela síntese não controlada, Fx<sub>U</sub> e FxCu<sub>U</sub>, (Fig. 8a e Fig. 8b) possuem um loop de histerese entre as isotermas de adsorção e dessorção, indicando a presença de mesoporos. A histerese identificada pode ser considerada do tipo H3, característica de materiais que possuem poros em forma de fendas, geralmente presentes em sólidos que se organizam como placas ou folhas (ALOTHMAN, 2012; THOMMES *et al.*, 2015). Esse resultado corrobora com as micrografias obtidas pelas análises de MEV, nas quais é possível notar que os materiais se organizam na forma de placas. A presença de histerese, apenas para esses materiais, pode ser justificada pelo menor tamanho das folhas dos mesmos. Como foi visto pelos resultados de MEV, eles são constituídos por placas menores quando comparados aos demais, o que pode resultar na formação de poros de menor tamanho, dentro da escala da faixa atribuída a mesoporos.

Os dados referentes as propriedades texturais dos materiais, tais como a área superficial específica, obtida pelo método BET, e o volume total de poros por BJH, estão dispostas na Tabela 2.



Tabela 2 – Área superficial específica e parâmetros de poros para as ferroxitas.

<b>Material</b>	<b>Área superficial (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volume total de poros (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>
<b>Fx<sub>U</sub></b>	157,94	0,1126
<b>FxCu<sub>U</sub></b>	153,56	0,1129
<b>Fx<sub>C</sub></b>	128,16	0,0883
<b>FxCu<sub>C</sub></b>	64,59	0,0424

Fonte: Do autor (2020).

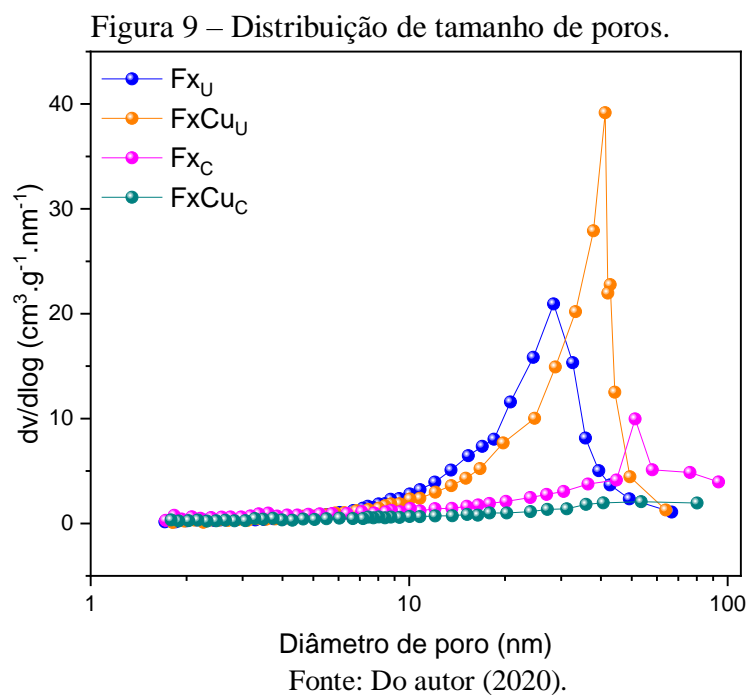
A ferroxita Fx<sub>U</sub> apresenta uma área específica relativamente alta (157,94 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) quando comparada com outras fases de ferro tais como magnetita (15,90 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), hematita (19,36 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) e goethita (4,37 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), por exemplo (ANDRADE NETO *et al.*, 2020; DEHBI *et al.*, 2019; MUNAGAPATI; YARRAMUTHI; KIM, 2017). Quando o material é preparado pelo método controlado, Fx<sub>C</sub>, percebe-se que a área superficial permanece alta quando comparado com as demais fases de óxido de ferro, entretanto, ocorre uma redução de, aproximadamente, 19 % em relação a Fx<sub>U</sub>. Sabe-se que o processo de formação de qualquer partícula envolve duas etapas, a nucleação e o crescimento dos núcleos, como já mencionado. Na síntese controlada ocorre um favorecimento da etapa de crescimento, o que leva a formação de um menor número de partículas maiores, culminando em óxidos com uma menor área superficial. Já quando os óxidos são obtidos pelo método não controlado a etapa predominante é a nucleação, resultando em um maior número de partículas de menor tamanho e, por conseguinte, apresentam uma maior área superficial.

A substituição isomórfica ocasionou uma diminuição na área superficial dos óxidos em ambas as variações de síntese. No caso da ferroxita modificada neste trabalho, pode ter ocorrido a formação de outras fases de ferro, com a inserção do íon dopante, que ao possuírem menor área superficial que o óxi-hidróxido em questão ocasionam a redução da área do óxido dopado. Além da área, percebe-se, também, uma diminuição no volume total de poros, comportamento evidente para os materiais obtidos através do método de coprecipitação controlado, Fx<sub>C</sub> e FxCu<sub>C</sub>.

Para os materiais sintetizados por meio da coprecipitação não controlada, Fx<sub>U</sub> e FxCu<sub>U</sub>, a diminuição da área superficial ao serem dopados é menos intensa, bem como a variação na magnitude do volume de poros que é praticamente igual para ambos. Na síntese não controlada, como já mencionado, a etapa predominante é a nucleação, dessa forma, as partículas, em sua maioria, não conseguem atingir a etapa de crescimento devido a elevada saturação do meio pelo

agente precipitante. Assim, os materiais puro e dopado, não crescem a ponto de se diferenciarem de forma tão acentuada, atingindo valores de área superficial próximas. Já para os materiais obtidos através do método controlado,  $Fx_C$  e  $FxCu_C$ , a partícula apresenta um tempo hábil de crescimento, visto que o meio não se satura pela base. Isso, faz com que a formação de cristais  $Fx_C$  e  $FxCu_C$  alcance tamanhos diferentes, de modo que seja possível obter uma área superficial nitidamente menor para a ferroxita dopada.

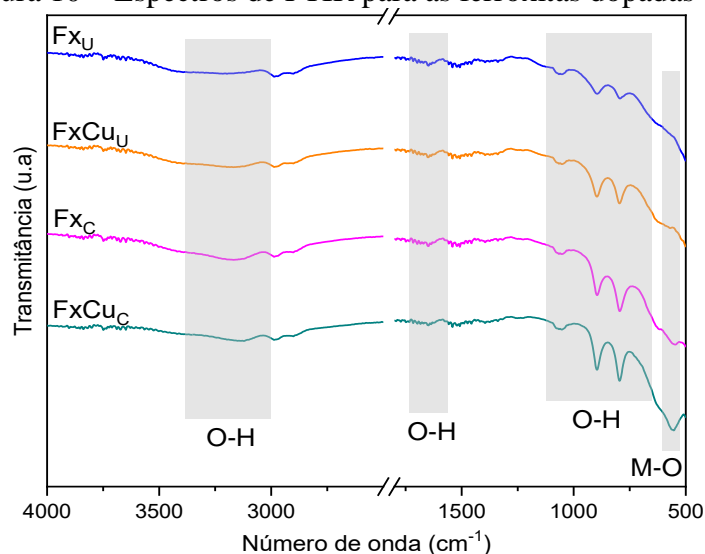
O perfil de distribuição de tamanho de poros dos materiais, Figura 9, foi obtido pelo método BJH e confirma a predominância de mesoporos nos óxidos obtidos por meio da síntese não controlada como sugerido pela presença de um loop de histerese entre as isotermas de adsorção e dessorção. Para  $Fx_U$  e  $FxCu_U$  o máximo da curva de distribuição ocorre em torno de 28,3 e 41,2 nm, respectivamente, tamanhos de poros esses pertencentes a região de mesoporos (2-50 nm). O material  $Fx_C$  apresenta o máximo em 51,2 nm, tamanho dentro da faixa atribuída a macroporos (>50 nm), o que pode ser um indício da presença desse tipo de poros no material, visto que a análise com  $N_2$  não é usada para estudo de macroporos (MERKUS, 2009). Já para  $FxCu_C$  a curva não apresenta um máximo, indicando que o óxido em questão não apresenta uma distribuição uniforme.



### 4.2.3. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR)

A presença de grupos funcionais nos óxidos de ferro foi determinada por FTIR-ATR e os espectros obtidos estão dispostos na Figura 10. Para os espectros dos materiais puros (Fx<sub>U</sub> e Fx<sub>C</sub>) nota-se a presença de uma banda larga em torno de 3125 cm<sup>-1</sup> sendo ambas atribuídas às vibrações de alongamento dos grupos hidroxila, tanto presentes em moléculas de água adsorvidas à superfície da ferroxita quanto dos grupos OH estruturais. Outro indício da presença de água adsorvida é a ocorrência de uma banda em torno de 1638 cm<sup>-1</sup>, relacionada a deformação dos grupos hidroxila de moléculas de água. Nota-se, ainda, a presença de bandas características da  $\delta$ -FeOOH centradas em 1072 cm<sup>-1</sup>, 895 cm<sup>-1</sup> e 789 cm<sup>-1</sup>, atribuídas as vibrações de flexão da ligação O-H. Percebe-se, em torno de 559 cm<sup>-1</sup>, uma banda característica da ligação Fe-O recorrente em óxidos de ferro (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; LI *et al.*, 2019; MAIA *et al.*, 2019).

Figura 10 – Espectros de FTIR para as ferroxitas dopadas e puras.



Fonte: Do autor (2020).

Os materiais com cobre apresentam um perfil semelhante aos seus respectivos puros, com a presença das bandas características da ferroxita. Já em termos da alteração do método de síntese não se observa nenhuma alteração significativa nos espectros obtidos para os óxi-hidróxidos.

#### 4.2.4. Análise elementar por Espectrometria Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

Os resultados da análise elementar para quantificação de Fe e Cu realizadas para todos os materiais a partir da técnica de ICP-OES estão dispostos na Tabela 3. A quantidade molar de ferro para todos os materiais mostra grande similaridade e a relação de substituição isomórfica do ferro pelo cobre, considerando o número de mols total de ambos os elementos, apresenta-se em concordância com o valor teórico de 10 % para substituição proposta dos cátions. Pela análise dos resultados, a velocidade de adição do agente precipitante não foi uma variável influente no processo de dopagem, visto que os valores determinados de substituição, tanto pelo método de coprecipitação controlada ( $Fx_C$  e  $FxCu_C$ ) quanto para a não controlada ( $Fx_U$  e  $FxCu_U$ ) são muito semelhantes.

Tabela 3 – Composição dos materiais por ICP-OES.

Materiais	Elementos		
	Fe (mol)	Cu (mol)	Cu/Fe (%)
$Fx_U$	0,2389	-	-
$FxCu_U$	0,2274	0,0248	9,85
$Fx_C$	0,2371	-	-
$FxCu_C$	0,2387	0,0275	10,34

Fonte: Do autor (2020).

#### 4.2.5. Potencial de carga zero (PCZ)

Na tentativa de determinar as propriedades correspondentes à carga superficial dos óxidos, determinou-se o potencial de carga zero. Esse potencial corresponde ao valor de pH no qual o material apresenta o número de cargas positivas igual ao número de cargas negativas, possuindo carga líquida nula. Em soluções que apresentem pH inferior ao valor de PCZ o sólido possui carga superficial positiva e, em soluções com pH superior ao potencial adquirem carga negativa (VIDOJKOVIC; RAKIN, 2017). As análises para determinação do PCZ foram realizadas em duplicata e na Figura 11 (a-d) é apresentada a relação entre os valores de pH inicial e final, obtidos para todos os materiais.

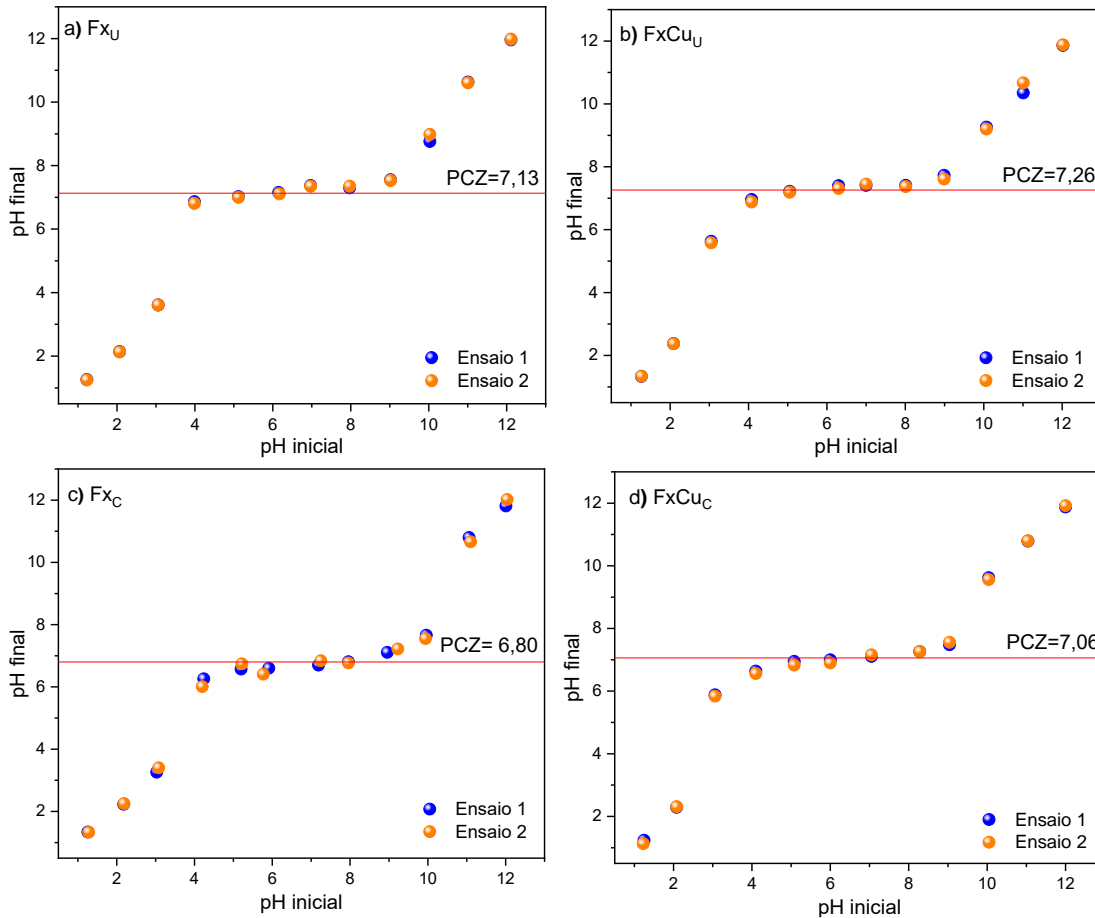
A adsorção e a catálise são fenômenos de superfície, de forma que a carga superficial dos sólidos empregados é uma propriedade capaz de influenciar no desempenho desses processos. Os óxidos de ferro quando presentes em solução aquosa possuem caráter anfótero,

podendo atuar como base, recebendo prótons, ou como ácido, doando prótons. Dessa forma, eles adquirem cargas superficiais devido as reações de protonação (Eq. 12) ou desprotonação (Eq. 13-14) que ocorrem em sítios do tipo Fe-OH (DEMANGEAT *et al.*, 2018; TOMBÁČZ *et al.*, 2016).



No PCZ a concentração de grupos Fe-O<sup>-</sup>, oriundos de reações de desprotonação, é igual a concentração de grupos Fe-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>, provenientes da protonação, fazendo como que a superfície apresente carga líquida nula. Se o pH do meio for mais ácido que o PCZ os grupos FeOH<sub>2</sub><sup>+</sup> predominam, no entanto, à medida que o pH vai ser tornando mais básico que o potencial, são os grupos FeO<sup>-</sup> que prevalecem na superfície (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Figura 11 – Valores de pH inicial e final obtidos no experimento de PCZ para as ferroxitas.



Fonte: Do autor (2020).

Com os resultados apresentados na Figura 11 foi possível determinar o valor de PCZ a partir de uma média aritmética dos pontos ao redor do patamar no qual o valor de pH permaneceu, aproximadamente, constante. O valor do potencial encontrado para todos os materiais foi próximo a 7,0 estando de acordo com os valores reportados por Cornell e Schwertmann. Segundos os autores os óxidos de ferro, geralmente, apresentam valores de PCZ variando entre 6 e 10 (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Já para a  $\delta$ -FeOOH, na literatura são reportados diferentes valores, sendo citados por exemplo, valores de 2,9 e 8,5 para o óxido puro (PINTO *et al.*, 2012; TRESINTSI *et al.*, 2013).

Para ambas as variações da síntese foi observado um ligeiro aumento no valor de pH em que os materiais apresentam balanço de carga nula, quando ocorre a dopagem do material com cobre. Esse comportamento pode ser explicado pelo caráter menos ácido do íon  $\text{Cu}^{2+}$  em relação ao  $\text{Fe}^{3+}$ , que ao ser incorporado na estrutura da ferroxita resulta em uma alteração do PCZ para valores na faixa de pH básico (HUHEEY; KEITER; KEITER, 1993).

#### 4.2.6. Análises Térmicas

As análises térmicas de TGA e DTA foram realizadas a fim de determinar a estabilidade térmica dos materiais e estão dispostas na Figura 12. A curva de TGA fornece informações sobre a perda de massa de uma amostra em função da temperatura. Já as curvas de DTA indicam a ocorrência de eventos endotérmicos ou exotérmicos. Segundo Cornell e Schwertmann os óxidos de ferro contendo OH estrutural, como a ferroxita, apresentam duas regiões de perda de massa decorrentes de eventos endotérmicos. A primeira perda (40-200°C) é atribuída a saída de moléculas de água adsorvidas, sendo seguida por uma segunda perda (250-400°C), que está relacionada a reação de desidroxilação, representada pela Equação 15 (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

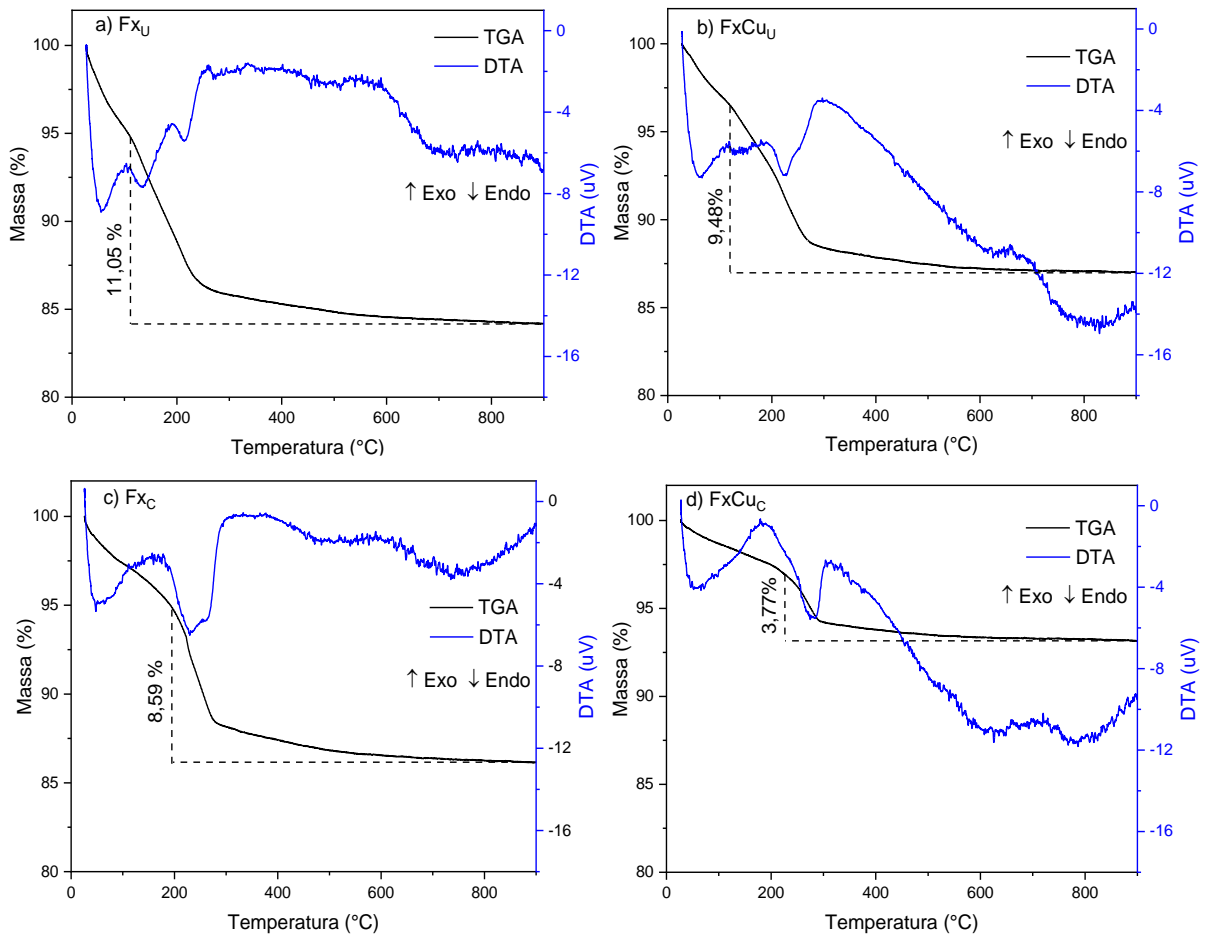


Percebe-se pela curva de TGA a presença, em todos os materiais, de duas regiões de perda de massa, como esperado para os óxi-hidróxidos de ferro. A primeira perda, correspondente a saída de moléculas de água adsorvidas fisicamente, variou de 3% a 7% entre os materiais, sendo acompanhada por um evento endotérmico observado pelos perfis de DTA, em torno de 55°C. Já a segunda perda de massa, referente a desidroxilação, saída dos grupos OH estruturais, variou de 3,77 % a 11,05%, sendo também associada a um evento endotérmico

que ocorreu em temperaturas diferentes para cada material, sugerindo diferenças na estrutura dos materiais.

Para os materiais obtidos pelo método não controlado, percebe-se, além dos dois eventos já mencionados, a presença de um terceiro pico na região da segunda perda de massa, em  $134^{\circ}\text{C}$  para  $\text{FxCu}$  e  $129^{\circ}\text{C}$  para  $\text{FxCuCu}$ . Esse sinal pode ser atribuído ainda, a saída de moléculas de água desses materiais, visto que correspondem a temperaturas nas quais esse evento ainda é observado. Uma possível explicação para esse fato é que, os cristais desses óxidos possuem menor tamanho quando comparado aos materiais via síntese controlada, o que proporciona maior superfície de contato e aumento dos sítios de ligações disponíveis, fazendo com que, até mesmo moléculas de água fiquem adsorvidas quimicamente por ligações de hidrogênio. Dessa forma, por se tratar de uma adsorção química, demanda uma maior energia para serem removidas, o que explica elas saírem em temperaturas maiores quando comparadas a água adsorvida fisicamente (LIU *et al.*, 2013).

Figura 12 – Curvas de TGA/DTA para os óxidos puros e dopados.



Fonte: Do autor (2020).

As propriedades térmicas dos materiais foram alteradas com a incorporação do íon isomórfico. Verifica-se, ao comparar os materiais puros e seus equivalentes dopados ( $Fx_U/FxCu_U$  e  $Fx_C/FxCu_C$ ), uma diminuição na segunda perda de massa quando o cobre está presente na estrutura do óxido. Isso pode estar relacionado à compensação da carga extra pela substituição dos íons  $Fe^{3+}$  por  $Cu^{2+}$ , o que resulta na introdução de uma menor concentração de grupos  $HO^-$  na estrutura para efeitos de balanceamento de carga (SANTOS *et al.*, 2016).

Quando se analisa a curva de DTA, percebe-se que os eventos atribuídos a segunda perda de massa ocorrem em temperaturas mais altas quando o cobre é incorporado. Para os materiais obtidos pela síntese não controlada a temperatura da desidroxilação passa de  $214^\circ C$  ( $Fx_U$ ) para  $225^\circ C$  ( $FxCu_U$ ), já para os óxidos via síntese controlada a temperatura é alterada de  $247^\circ C$  ( $Fx_C$ ) para  $279^\circ C$  ( $FxCu_C$ ), o que revela uma melhora na estabilidade térmica. O mesmo comportamento foi verificado por Dos Santos *et al.* (2016) ao doparem a akaganeita ( $\beta$ - $FeOOH$ ), um óxi-hidróxido de ferro, com cobre. Essa variação na temperatura indica que o processo de dopagem culmina em um aumento da energia de ligação dos óxidos isomorficamente modificados (SANTOS *et al.*, 2016).

Ao avaliar o efeito da variação da síntese para os materiais obtidos a partir da síntese controlada percebe-se, mais uma vez, a ocorrência do evento endotérmico, atribuído a desidroxilação, em temperaturas superiores, como pode ser observado pela curva DTA. Dentre os materiais puros, a temperatura se altera de  $214^\circ C$  ( $Fx_U$ ) para  $247^\circ C$  ( $Fx_C$ ) e em relação aos dopados a variação é de  $225^\circ C$  ( $FxCu_U$ ) para  $279^\circ C$  ( $FxCu_C$ ). Isso, pode ser explicado em termos do tamanho dos cristais desses óxidos. Para os óxidos via coprecipitação controlada, a condição de síntese na qual eles foram obtidos leva a um predomínio da etapa de crescimento de partículas, o que favorece a formação de cristais de maior tamanho. De certa forma, sabe-se que cristais maiores são menos acessíveis, demorando mais para alcançar o equilíbrio a uma determinada temperatura em relação a cristais menores (IONASHIRO, 2004; MOTHÉ; DE AZEVEDO, 2009). Assim sendo, a desidroxilação para  $Fx_C$  e  $FxCu_C$  demanda maior energia para acontecer, ocorrendo em regiões de maior temperatura.

### **4.3. Testes catalíticos e adsortivos**

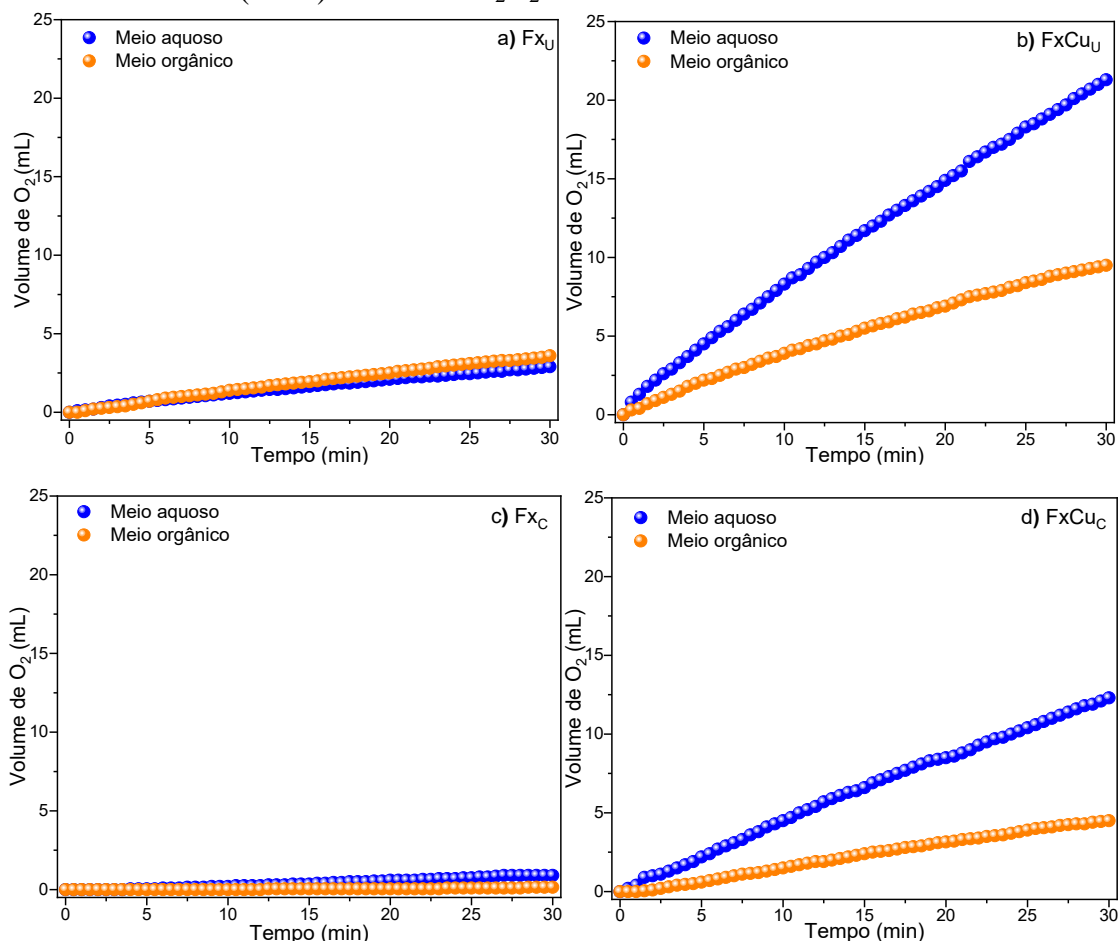
#### **4.3.1. Decomposição de peróxido de hidrogênio**

O potencial catalítico das amostras de ferroxitas sintetizadas foi avaliado na reação de decomposição de peróxido de hidrogênio, visto que tal reação auxilia na compreensão da



atividade em sistemas heterogêneos. A reação se processou em meio aquoso e na presença de metanol. Os gráficos da decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  estão dispostos na Figura 13.

Figura 13 – Decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  usando as ferroxitas. Reação conduzida a temperatura ambiente em agitação constante, com 30 mg dos materiais, 5 mL de água ou metanol (35 %) e 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  50 %.



Fonte: Do autor (2020).

Para efeito de comparação os volumes de  $\text{O}_2$  liberados pela reação de decomposição de peróxido de hidrogênio em meio aquoso e meio orgânico (na presença de metanol), para cada um dos quatro óxi-hidróxido de ferro, estão organizados na Tabela 4.

Tabela 4 – Volume de O<sub>2</sub> liberado em cada sistema a partir da decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

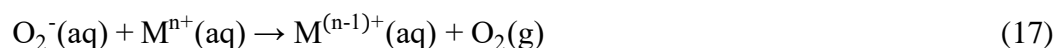
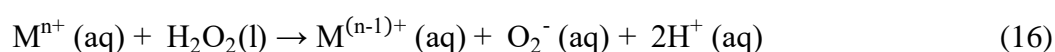
Materiais	Volume de O <sub>2</sub> (mL)	
	Meio aquoso	Meio orgânico
<b>Fx<sub>U</sub></b>	2,9	3,6
<b>FxCu<sub>U</sub></b>	21,3	9,5
<b>FxC</b>	0,9	0,2
<b>FxCu<sub>C</sub></b>	12,3	4,5

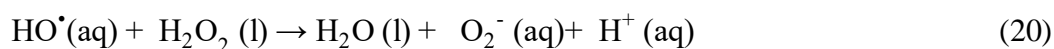
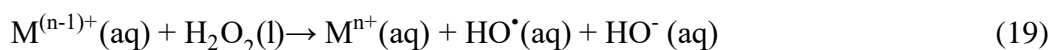
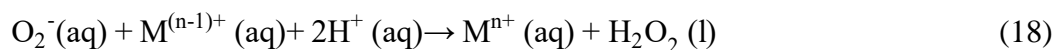
Fonte: Do autor (2020).

Analisando o volume de O<sub>2</sub> liberado em meio aquoso, nota-se um melhor desempenho dos materiais dopados frente aos puros. O sistema constituído por FxCu<sub>U</sub> (Fig. 13b) liberou um volume de O<sub>2</sub> cerca de 86 % maior quando comparado ao Fx<sub>U</sub> (Fig. 13a) e o mesmo foi observado para o material FxCu<sub>C</sub> (Fig. 13d), que liberou, aproximadamente, 93 % a mais de O<sub>2</sub> que o FxC (Fig 13c). Esse comportamento pode ser justificado devido a criação de defeitos na estrutura do óxido pela incorporação dos íons cobre.

Avaliando a influência da velocidade de adição do agente precipitante, os materiais obtidos com a síntese não controlada apresentam uma melhor atividade catalítica que os provenientes da coprecipitação controlada. Comparando o volume de O<sub>2</sub> liberado, nota-se que entre os materiais puros há um aumento de 70 % e para os materiais substituídos isomorficamente o aumento é de 42 %, quando a síntese se processa sem controle da velocidade de adição de hidróxido de sódio. Esse melhor desempenho pode ser atribuído a maior área superficial destes materiais, resultando em um aumento dos sítios ativos disponíveis para a ocorrência da reação.

A decomposição do peróxido de hidrogênio, que leva a formação de oxigênio molecular, pode seguir dois mecanismos distintos: o radicalar e o de vacância. O primeiro, predominante em reações Fenton, envolve a formação de radicais HO• como intermediários. As reações a seguir (Eq. 16-20) apresentam a sequência de acontecimentos envolvidos no mecanismo radicalar e são denominadas por reações de Haber-Weiss (PHAM *et al.*, 2009). A espécie M<sup>n+</sup> corresponde ao cátion metálico, de nox variável, que no caso dos catalisadores em questão representa o íon Fe<sup>3+</sup> para os materiais puros e os íons Fe<sup>3+</sup> e Cu<sup>2+</sup> para os materiais dopados.





Somando as reações de 16 a 20, obtém-se a reação 21:



O mecanismo de vacância (Eq. 22-23), por sua vez, leva a conversão de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  sem passar pela etapa de formação de radicais. Neste, caso o peróxido de hidrogênio é adsorvido nas vacâncias de oxigênio, ( ), presentes na superfície do material. Após a adsorção, a ocorrência de reações de transferência eletrônica faz com que o peróxido de hidrogênio se reduza a  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (OLIVEIRA *et al.*, 2008; PHAM *et al.*, 2009).



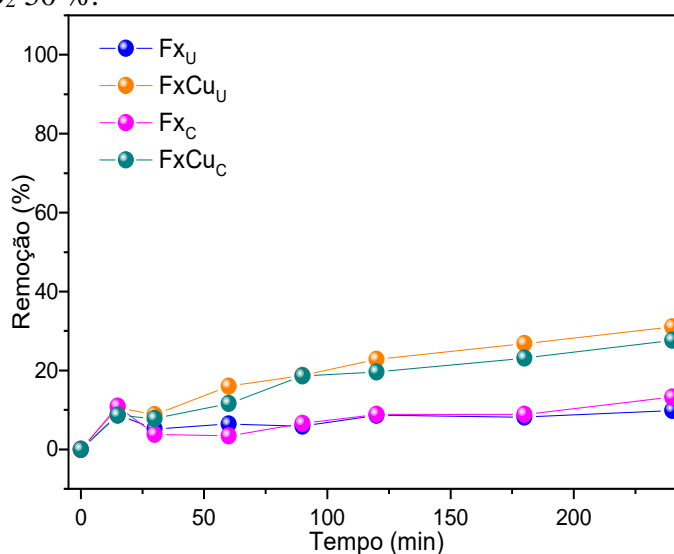
Comparando a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meio orgânico e aquoso, torna-se possível pressupor um mecanismo reacional para os materiais. Isso acontece, porque os compostos orgânicos possuem afinidade por radicais hidroxila, assim sendo, caso a reação se processe por meio de um mecanismo radicalar, a liberação de  $\text{O}_2$  seria inibida, pois os radicais hidroxila reagem preferencialmente com os compostos orgânicos e as reações não avançam até a formação de  $\text{O}_2$  (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

A fim de avaliar o mecanismo envolvido na remoção dos compostos orgânicos, realizou-se a decomposição de peróxido de hidrogênio em meio orgânico, usando uma solução 35 % de metanol. Esse composto orgânico é conhecido como um eficiente sequestrador de radicais hidroxila, sendo então apropriado para a investigação do mecanismo envolvido (PINTO *et al.*, 2012). Portanto, comparando os resultados da evolução de  $\text{O}_2$  em meio aquoso e orgânico, nota-se que o meio orgânico diminui o volume do  $\text{O}_2$  liberado em 55 % e 63 % para  $\text{FxCu}_U$  e  $\text{FxCu}_C$ , respectivamente. Essa diminuição indica que a reação de decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  acontece via um mecanismo radicalar. Já para os materiais puros,  $\text{FxCu}_U$  e  $\text{FxCu}_C$ , a baixa decomposição do oxidante não permite definir com clareza qual o mecanismo envolvido, uma vez que, os volumes liberados de  $\text{O}_2$  tanto em meio aquoso quanto orgânico são muito semelhantes.

### 4.3.2. Ensaio com corante catiônico

O corante azul de metileno foi usado em reações de adsorção e Fenton como molécula modelo catiônica, a fim de averiguar o desempenho catalítico e adsorptivo dos materiais. A remoção do corante via adsorção foi praticamente insignificante, podendo ser desprezada. Isso, é condizente, uma vez que a solução do corante possui pH igual a 5,0, no qual, de acordo com os resultados de PCZ (6,80 – 7,26) os materiais possuem carga superficial positiva. Assim, pelo fato do AM ser uma molécula catiônica não ocorre atração eletrostática entre o mesmo e a superfície dos sólidos, não favorecendo a adsorção. O controle, realizado apenas com o corante e o peróxido de hidrogênio, também apresentou remoção desprezível do composto orgânico, podendo, assim, ser desconsiderada. Os resultados de remoção do corante obtidos pelo processo Fenton são apresentados na Figura 14.

Figura 14 – Fenton com o corante azul de metileno. Reação conduzida a 25°C sob agitação (6,5 rpm) na presença de 50 mg de catalisador, 50 mL AM 50 mg L<sup>-1</sup> (pH 5,90) e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50 %.



Fonte: Do autor (2020).

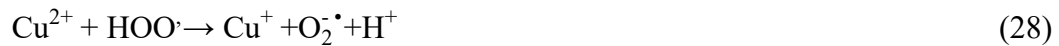
Todos os materiais apresentaram cinéticas lentas e baixa eficiência na remoção do corante AM ao final de 240 min de reação. Os óxidos substituídos com íons Cu<sup>2+</sup> (FxCu<sub>U</sub> e FxCu<sub>C</sub>) apresentam maior atividade catalítica, com cerca de 30 % de degradação, frente a apenas 10 % de remoção do corante para os materiais puros (Fx<sub>U</sub> e Fx<sub>C</sub>). Esse ligeiro aumento da atividade do material dopado pode ser atribuído a presença de cobre na ferroxita. Entretanto, percebe-se um perfil semelhante entre os materiais independentemente do modo de adição do agente precipitante. Assim sendo, observa-se que as propriedades físicas, como área superficial

e morfologia, não influenciam na degradação do AM nesse caso, mas sim as propriedades químicas, relativas a presença de cobre.

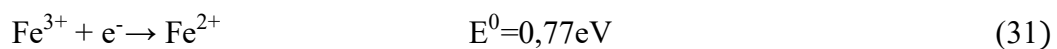
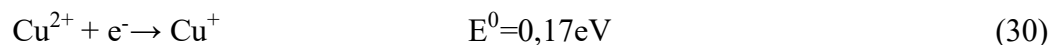
Os íons  $\text{Fe}^{3+}$  presentes na ferroxita são reduzidos a  $\text{Fe}^{2+}$  por meio da reação com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e, por reações subsequentes, são formados os radicais  $\text{OH}^\bullet$ , como apresentado nas reações de 24 a 26 com elevado potencial padrão de redução (SANTOS *et al.*, 2016).



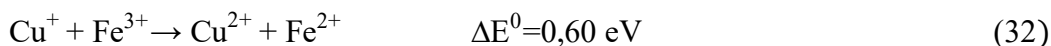
As espécies,  $\text{Cu}^{2+}$ , presentes como íons dopantes no óxi-hidróxido de ferro, podem propiciar a formação de radicais hidroxila adicionais, em uma reação denominada Cupro-Fenton. Esse processo, pode apresentar uma constante de velocidade de cerca de três vezes maior que o Fenton convencional, usando apenas espécies  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ . As reações (Eq. 27-29) envolvidas são apresentadas a seguir (DOS SANTOS *et al.*, 2016).



A ocorrência tanto do processo Cupro-Fenton, quanto do Fenton heterogêneo convencional, explica a maior atividade dos materiais dopados, visto que culminam em uma maior produção de radicais hidroxila, condizente com os dados obtidos da decomposição de peróxido de hidrogênio. Além disso, os íons  $\text{Cu}^{2+}$  podem reduzir o  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , etapa lenta durante o processo Fenton, em uma reação espontânea e as espécies ferrosas levam a formação de radicais hidroxila. As semi reações (Eq. 30-31) envolvidas no processo de redução, bem como a reação global (Eq. 32) são apresentadas a seguir:

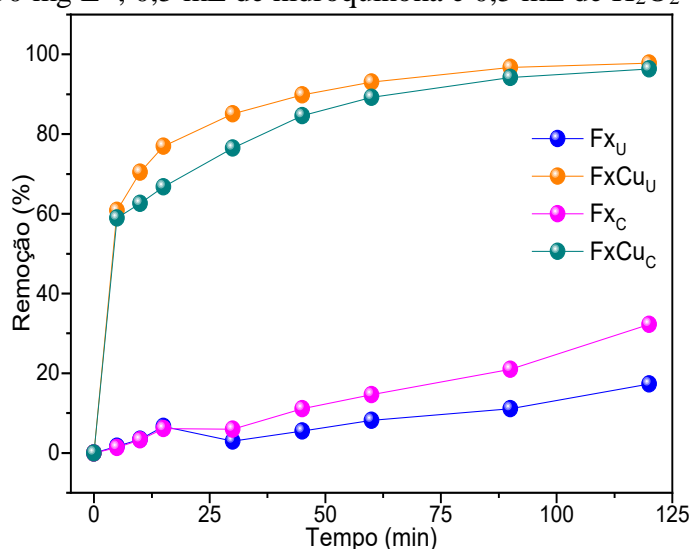


Dessa forma:



Visto as condições reacionais realizadas serem pouco favoráveis à cinética de degradação do corante AM pelos materiais, realizou-se a mesma reação Fenton com adição de hidroquinona ao meio reacional. Os resultados obtidos de remoção do corante com a adição do composto orgânico estão apresentadas na Figura 15.

Figura 15 – Fenton com o corante azul de metileno na presença de hidroquinona. Reação conduzida a 25°C sob agitação (6,5 rpm) na presença de 50 mg de catalisador, 50 mL AM 50 mg L<sup>-1</sup>, 0,5 mL de hidroquinona e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50 %.



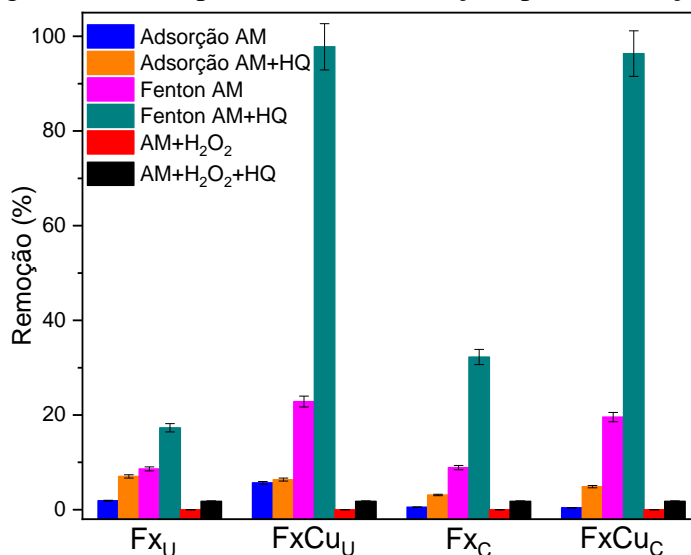
Fonte: Do autor (2020).

O perfil das cinéticas de remoção do corante foi visivelmente modificado com a adição da hidroquinona, principalmente para as ferroxitas modificadas com Cu. Os materiais dopados (FxCu<sub>U</sub> e FxCu<sub>C</sub>) apresentaram maior atividade catalítica alcançando 98 % de remoção do corante na presença do composto fenólico em 120 min de reação. Assim como nos resultados obtidos na Figura 14, nota-se o melhor desempenho dos materiais dopados, devido a presença de cobre na estrutura, como já justificado. Novamente, o potencial catalítico dos materiais é independente do controle do modo de adição do agente precipitante durante a síntese, uma vez que, o desempenho dos materiais mostra-se equiparável. Para os materiais dopados pode-se perceber uma pequena vantagem cinética do material obtido a partir da síntese não controlada, FxCu<sub>U</sub>, que apresenta uma velocidade de reação um pouco maior nos primeiros 60 minutos de reação, mas ao final da cinética se compara ao FxCu<sub>C</sub>. Isso, pode ser resultado da sua maior área superficial quando comparado ao material via síntese controlada. Já para as ferroxitas puras, Fx<sub>U</sub> e Fx<sub>C</sub>, há um discreto aumento na degradação por síntese controlada.

Alguns trabalhos descritos na literatura mostram que a presença de determinados compostos orgânicos no meio reacional é capaz de melhorar a atividade catalítica de alguns catalisadores, devido a ocorrência de processos redox paralelos. Xiao *et al.* (2020) investigaram a capacidade de autocatálise de hidroquinona, catecol, fenol e resorcionol, bem como a influência dos mesmos na degradação tipo Fenton de dimetil ftalato de sódio (DMP). Notou-se que a degradação do DMP na presença de catecol e hidroquinona foi bastante aprimorada, apresentando ambos um efeito intensificador semelhante. A hidroquinona pode reduzir as espécies  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  e ser oxidada a *p*-benzoquinona, sendo está regenerada de modo a formar um ciclo redox catalítico para o processo de oxidação (XIAO *et al.*, 2020).

Buscando avaliar a capacidade adsortiva dos materiais, bem como a capacidade de remoção dos controles, foram realizados os testes de adsorção com os materiais usando apenas o corante AM ( $50\text{ mg L}^{-1}$ ) e na presença de hidroquinona. Averiguou-se ainda, a capacidade de remoção do corante apenas na presença de peróxido de hidrogênio e do oxidante combinado com o composto fenólico. Os resultados da degradação do corante na presença e ausência de hidroquinona, após 2h de reação, para efeitos de comparação, estão apresentados na Figura 16.

Figura 16 – Comparativo entre as reações para a remoção do AM.



Fonte: Do autor (2020).

Os dados de remoção do corante AM nos diferentes sistemas, apresentados na Figura 16, para efeitos de comparação estão organizados na Tabela 5.

Tabela 5. Remoção do AM em diferentes sistemas.

Sistema	Remoção (%)			
	Fx <sub>U</sub>	FxCu <sub>U</sub>	FxC	FxCu <sub>C</sub>
Adsorção AM	1,9	5,7	0,5	0,4
Adsorção AM+HQ	7,0	6,4	3,1	4,9
Fenton AM	8,6	22,8	8,9	19,6
Fenton AM+HQ	17,3	97,8	32,2	96,4
AM+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0
AM+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +HQ	1,8	1,8	1,8	1,8

Fonte: Do autor (2020).

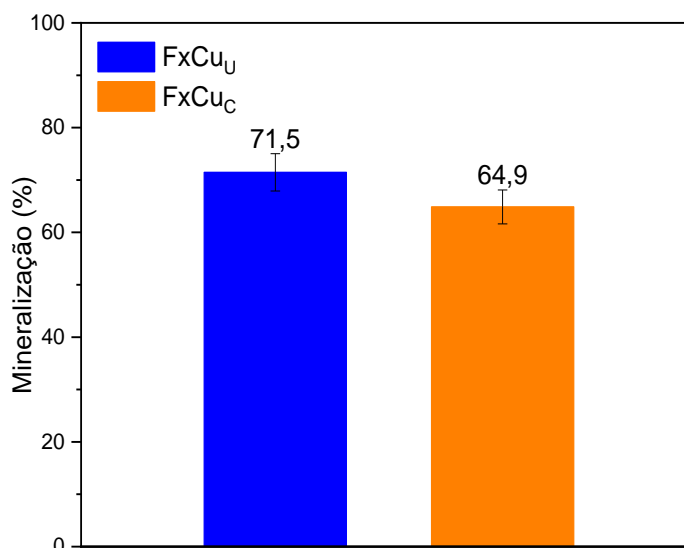
Com os resultados da Figura 16 e Tabela 5 é possível inferir que a contribuição da adsorção em todas as condições analisadas, para a remoção do corante, pode ser desprezada, visto que foi muito baixa quando comparada com a remoção via Fenton na presença de hidroquinona. Da mesma forma, a oxidação sem a presença do catalisador foi quase nula. Isso, demonstra que os melhores sistemas para a remoção do corante azul de metileno, foram aqueles obtidos pela combinação entre peróxido de hidrogênio, catalisadores dopados e hidroquinona.

Pelos dados da cinética de degradação, Figura 15, foi possível observar, como já mencionado, que os materiais dopados, FxCu<sub>U</sub> e FxCu<sub>C</sub>, apresentaram o melhor desempenho para degradação do AM e atingiram o equilíbrio cinético em torno de 90 minutos de reação quando a hidroquinona é utilizada. Dessa forma, selecionou-se esse intervalo de tempo e os dois óxidos isomorficamente modificados para a realização dos testes posteriores envolvendo o corante AM.

A fim de averiguar o grau de mineralização dos compostos, ou seja, a sua completa oxidação a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e espécies inorgânicas, determinou-se o teor de carbono orgânico total (TOC) no sobrenadante após 90 minutos de reação usando os materiais dopados. Os resultados da mineralização estão apresentados na Figura 17.



Figura 17 – Mineralização do composto orgânico após reação Fenton na presença de HQ obtido por TOC.



Fonte: Do autor (2020).

Pela análise da Figura 17, percebe-se que os materiais FxCu<sub>U</sub> e FxCu<sub>C</sub> propiciaram uma alta taxa de mineralização de cerca de 71,5 % e 64,9 % dos compostos orgânicos, respectivamente. Esse resultado sugere que não somente apenas o carbono presente no AM, mas também na HQ é convertido em CO<sub>2</sub>. Esse resultado de mineralização do azul de metileno se mostra satisfatório, visto que, em trabalhos da literatura são reportadas menores taxas de remoção do carbono orgânico durante a reação Fenton. Pang *et al.* (2019), por exemplo, obtiveram cerca de 31,4 % de mineralização do AM após 120 minutos de reação empregando um óxido binário de Fe-Mn combinado a diatomita (PANG *et al.*, 2019). O material FxCu<sub>U</sub> ocasiona uma maior taxa de mineralização do composto orgânico em comparação com o FxCu<sub>C</sub>. Essa ligeira vantagem pode ser resultado da sua maior área superficial, o que resulta, como já mencionado, em uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis para ocorrência da reação de decomposição do peróxido de hidrogênio, culminando em um aumento na concentração de radicais hidroxila.

Para averiguar a possível lixiviação da fase ativa (ferro e cobre) foram realizadas a quantificação destes elementos após 90 minutos da reação de degradação do azul de metileno na presença de hidroquinona. Os resultados estão apresentados na Tabela 6 para FxCu<sub>U</sub> e FxCu<sub>C</sub>, materiais com melhor desempenho catalítico. A realização da análise forneceu baixa concentração dos metais lixiviados, reforçando a atividade heterogênea dos catalisadores e indicando boa estabilidade dos mesmos.

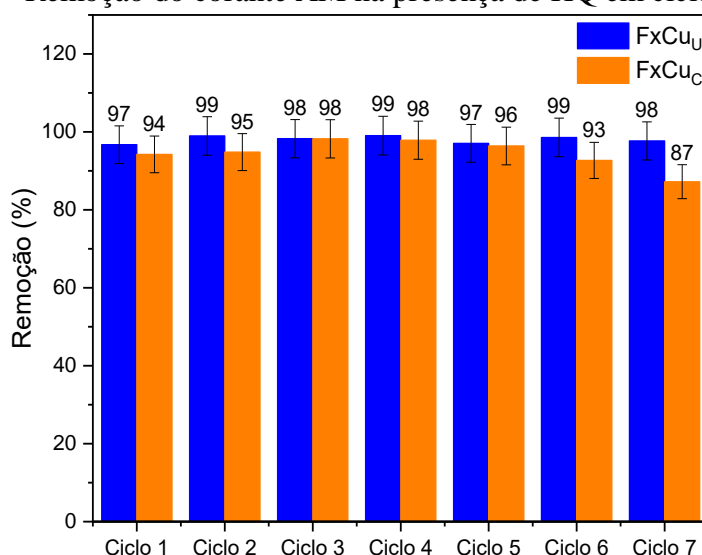
Tabela 6 – Concentração de Fe e Cu lixiviados após a reação de degradação do AM na presença de HQ.

Materiais	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	
	Fe	Cu
<b>FxCu<sub>U</sub></b>	2,0	3,0
<b>FxCu<sub>C</sub></b>	3,3	3,8

Fonte: Do autor (2020).

A fim de avaliar a viabilidade da utilização dos catalisadores verificou-se a atividade dos materiais dopados em sete ciclos consecutivos de 90 minutos de duração cada, com adição de hidroquinona ao meio. Os resultados obtidos para a remoção do corante ao longo dos ciclos de reuso são apresentados na Figura 18.

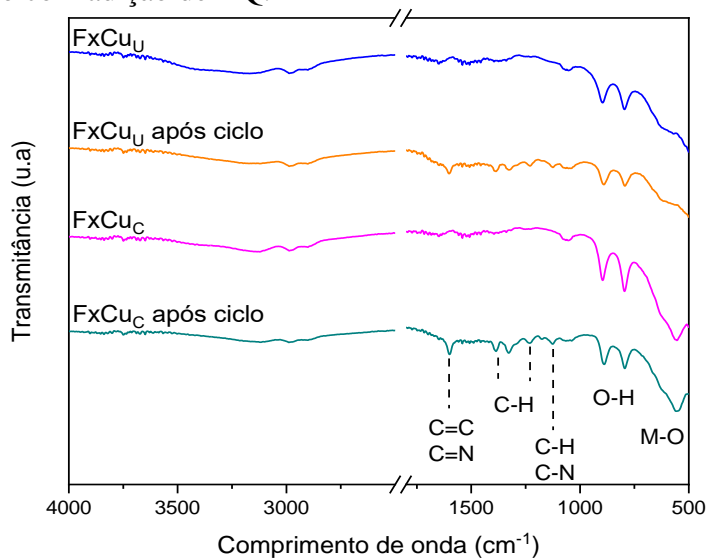
Figura 18 – Remoção do corante AM na presença de HQ em ciclos de reuso.



Fonte: Do autor (2020).

Pela análise da Figura 18, percebe-se que a remoção do corante se manteve, aproximadamente, constante ao longo de sete ciclos de reuso, não havendo evidencia de perda da atividade e, por isso os testes de reciclagem se deram até esse ponto. Tais resultados mostram que as ferroxitas dopadas possuem uma alta reciclabilidade, podendo ser empregadas por pelo menos até sete vezes sem uma perda considerável de sua atividade catalítica. Isso demonstra, mais uma vez, a alta estabilidade dos catalisadores sem lixiviação da fase ativa em solução, reforçando que o processo catalítico é heterogêneo. Após a realização dos sete ciclos os materiais foram lavados, secos e obteve-se os espectros de infravermelho dos mesmos. Os resultados estão dispostos na Figura 19.

Figura 19 – Espectros de FTIR para ferroxitas dopadas, FxCu<sub>U</sub> e FxCu<sub>C</sub>, antes e após os ciclos de reuso com adição de HQ.



Fonte: Do autor (2020).

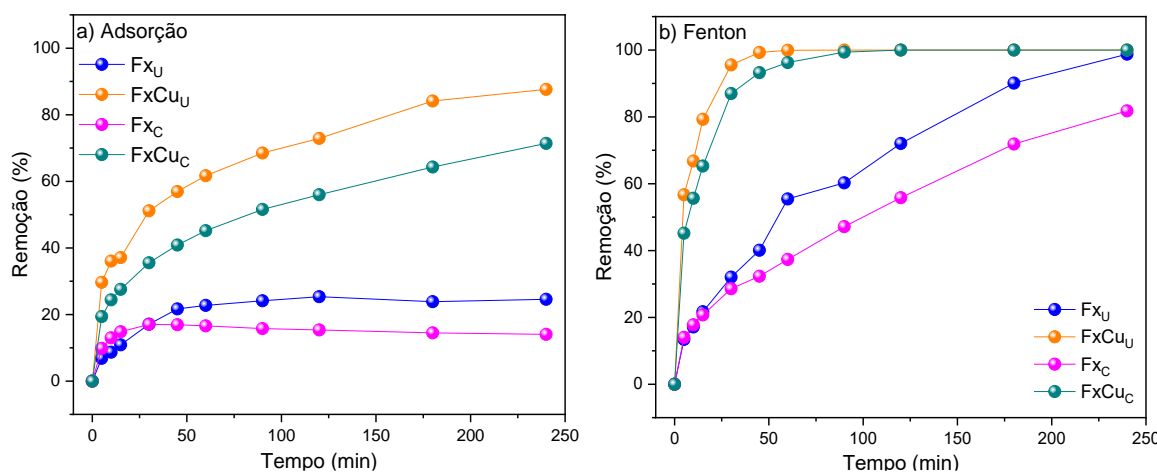
Pela análise dos espectros de infravermelho, Figura 19, para os catalisadores após o processo de reutilização evidencia-se que as bandas correspondentes a ferroxita, em torno de 1072 cm<sup>-1</sup>, 789 cm<sup>-1</sup>, 895 cm<sup>-1</sup>, e àquela correspondente as ligações Fe-O e Cu-O, em torno de 559 cm<sup>-1</sup> foram preservadas. Esse resultado é um indício que não houve a formação de outras fases de óxido de ferro ao longo da reação de degradação. Pode-se notar, ainda, analisando o espectro, o surgimento de algumas bandas de baixa intensidade entre 1640 cm<sup>-1</sup> e 1099 cm<sup>-1</sup> para os materiais após os ciclos de reuso. Essas bandas podem estar relacionadas a presença de produtos oriundos da degradação tanto do azul de metileno quanto da própria hidroquinona usada como aditivo na reação, que ficaram adsorvidos na superfície dos óxi-hidróxidos de ferro. A banda em torno de 1605 cm<sup>-1</sup>, provavelmente, corresponde as vibrações da ligação C=C de aromáticos e uma banda em 1378 cm<sup>-1</sup> pode corresponder as vibrações de C-H de alifáticos. Em menores frequências, as bandas centradas em 1230 cm<sup>-1</sup> e 1130 cm<sup>-1</sup> são típicas de vibrações das ligações C-H, ambas características de aromáticos (STUART, 2004). As bandas identificadas em 1605 cm<sup>-1</sup> e 1130 cm<sup>-1</sup> também podem ser atribuídas as ligações C=N e C-N presentes na molécula de azul de metileno, respectivamente (MARIMUTHU *et al.*, 2018).

#### 4.3.3. Ensaio com corante aniônico

O potencial catalítico e adsorptivo dos materiais foi avaliado também frente a remoção do corante aniônico preto remazol (PR). A Figura 20 mostra os resultados obtidos através do

processo de adsorção e das reações Fenton empregando todos os materiais na remoção do composto orgânico.

Figura 20 – Processo de adsorção (a) e Fenton (b) para remoção do corante preto remazol. Reações conduzidas a 25°C sob agitação (6,5 rpm) na presença de 50 mg dos catalisadores, 50 mL do corante PR 50 mg L<sup>-1</sup> e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50 % (apenas para o Fenton).



Fonte: Do autor (2020).

Ao contrário do que foi observado no processo de adsorção do AM, todos os materiais são capazes de adsorver o corante PR, Figura 20a. Os materiais dopados, FxCu<sub>U</sub> e FxCu<sub>C</sub>, atingiram cerca de 81 % e 71 % de remoção do corante, respectivamente, em 4h de reação, enquanto os materiais puros, Fx<sub>U</sub> e FxC atingiram 24 % e 14 %, nesta ordem.

A adsorção do PR pode ser explicada em termos da carga superficial dos óxidos, assim como já mencionado para o AM. A solução de PR possui um pH inicial igual a 5,90, nesse pH, segundo os valores de PCZ (6,80 – 7,26) todos os materiais assumem uma carga líquida positiva. Como o corante PR é aniônico, pode ocorrer atração eletrostática entre ele e a superfície dos óxidos, fazendo com que o mesmo seja adsorvido, o que justifica a alta adsorção dessa molécula.

Os resultados de remoção via Fenton (Fig. 20b) correspondem a combinação entre o processo de adsorção e o Fenton. Ao se comparar tais resultados com aqueles obtidos pelo processo de adsorção isolado, em ambos os casos se obtém uma boa remoção do corante em estudo. No entanto, a combinação dos dois processos leva a um aumento na velocidade da reação, conseguindo atingir para alguns materiais 100 % de remoção em um menor intervalo de tempo. Os materiais dopados apresentam um melhor desempenho via Fenton, no qual,

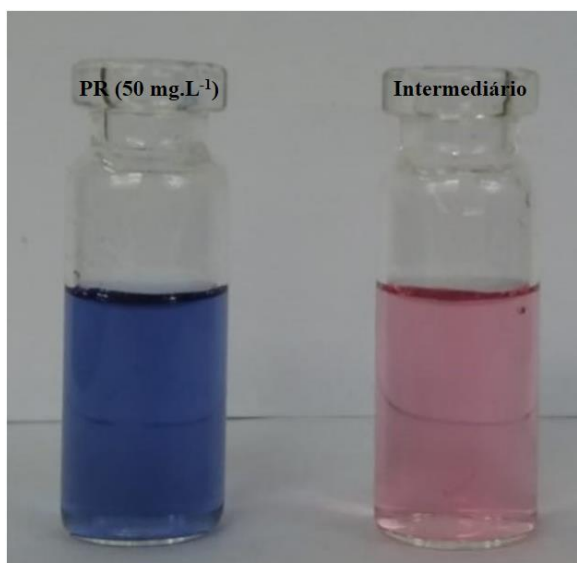
FxCu<sub>U</sub> e FxCu<sub>C</sub>, atingem a completa remoção do corante em, aproximadamente, 45 e 90 min, respectivamente.

A melhor atividade dos materiais dopados, em termos de adsorção e Fenton, quando comparados aos puros pode ser atribuída a criação de defeitos na estrutura do óxido, que criam sítios disponíveis para a adsorção do corante. No caso da remoção via Fenton, especificamente, a maior velocidade quando comparados aos puros pode ser atribuída a incorporação de íons cobre na estrutura da ferroxita. As espécies, Cu<sup>2+</sup>, como já mencionado nesse trabalho, são capazes de gerar radicais hidroxila, em uma velocidade maior que o processo Fenton baseado apenas em espécies ferro (SANTOS *et al.*, 2016).

Em termos do método de síntese, no processo de adsorção assim como no Fenton, percebe-se que tanto para os materiais dopados quanto para os puros, àqueles obtidos pelo método não controlado do agente precipitante exibem um melhor desempenho catalítico. Esse comportamento é coerente com os valores de área superficial, visto que os materiais obtidos por tal método, com maior área, apresentam as melhores taxas de remoção do corante, devido a presença de um maior número de sítios disponíveis para ocorrência das reações.

Percebeu-se para os materiais contendo cobre, tanto durante a adsorção quanto durante a reação Fenton, a formação de um intermediário de coloração rosa. Na adsorção, esse intermediário surgia após um maior intervalo de tempo de contato entre o corante e os materiais dopados. Na Figura 21 é apresentada uma comparação entre a solução do corante antes e após 15h de reação.

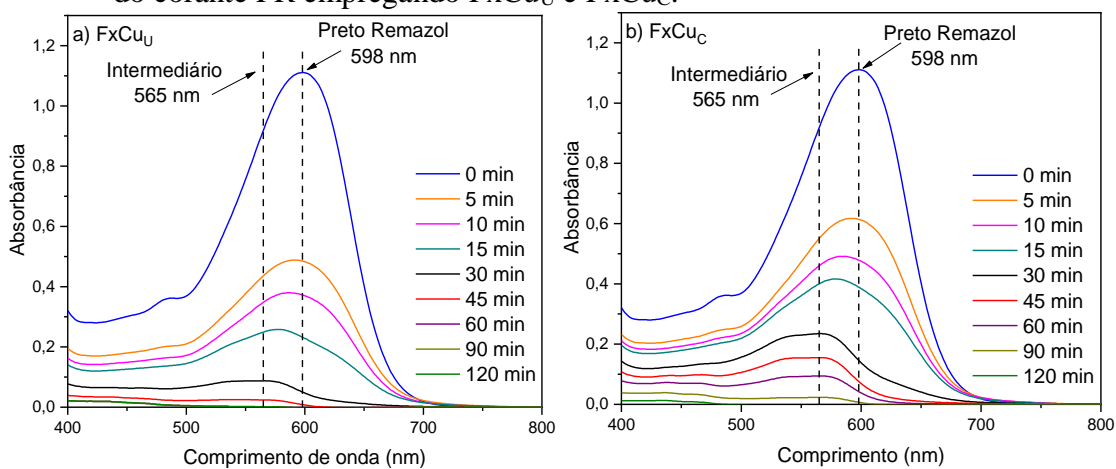
Figura 21 – Solução de PR antes e após 15h de adsorção.



Fonte: Do autor (2020).

No caso do processo Fenton, o intermediário ao mesmo tempo que surgia era removido ao longo da reação. Na Figura 22 são apresentadas as linhas espectrais (400-800 nm) ao longo da reação, evidenciando o surgimento de um novo sinal que possa ser atribuído ao intermediário de coloração rosa bem como seu desaparecimento, quando, apenas, as ferroxitas dopadas são empregadas durante o Fenton. A solução rosa aparece a partir de 30 min de reação, evidenciado pelo deslocamento da banda de absorção de 598 nm para 565 nm.

Figura 22 – Espectros de absorção na região do visível para acompanhamento da degradação do corante PR empregando FxCu<sub>U</sub> e FxCu<sub>C</sub>.

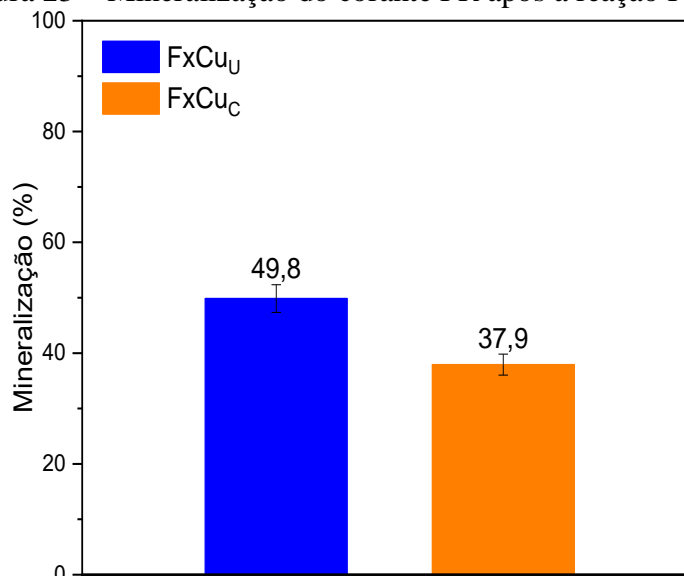


Fonte: Do autor (2020).

Os óxidos dopados apresentaram os melhores resultados de remoção do corante via Fenton, atingindo o equilíbrio cinético em torno de 60 minutos de reação, de acordo com os dados da cinética dispostos na Figura 20b. Dessa forma, selecionou-se esse intervalo de tempo e os óxidos em questão para realização dos testes posteriores envolvendo o corante PR.

O carbono orgânico total (TOC) do sobrenadante foi determinado após 60 minutos de reação, para averiguar o grau de mineralização do composto orgânico, quando os materiais FxCu<sub>U</sub> e FxCu<sub>C</sub> são usados. Os resultados de mineralização estão apresentados na Figura 23.

Figura 23 – Mineralização do corante PR após a reação Fenton.



Fonte: Do autor (2020).

Os materiais FxCu<sub>U</sub> e FxCu<sub>C</sub> propiciaram uma taxa de mineralização de cerca de 49,8 % e 37,9 % dos compostos orgânicos, respectivamente (Fig. 23). O material FxCu<sub>U</sub> ocasiona uma maior taxa de mineralização do composto orgânico em comparação com o FxCu<sub>C</sub>, como também foi observado quando foram usados na degradação do AM. Isso, pode ser resultado, também, de sua maior área superficial. Pelos dados de cinética Fenton apresentados na Figura 20b, a reação usando os materiais dopados propiciou, aproximadamente, total remoção do corante, entretanto, como visto pelos dados de TOC, a mineralização não foi completa. Isso, indica que parte da remoção do corante não ocorre pela sua conversão a CO<sub>2</sub>, mas pela remoção da cor, possivelmente pela sua conversão em outros produtos não detectáveis pelas condições de análise realizadas por espectrofotometria Uv-Vis.

Novamente, para verificar a possível transferência dos metais da matriz sólida para o meio contendo o corante, determinou-se a concentração de ferro e cobre presente no sobrenadante após a reação Fenton quando os materiais dopados foram empregados. Os resultados são apresentados na Tabela 7, nos quais a concentração dos metais, Fe e Cu, transferida para a solução foi muito pequena, considerando os dois materiais. Esse resultado reforça, mais uma vez, a atividade heterogênea dos catalisadores.

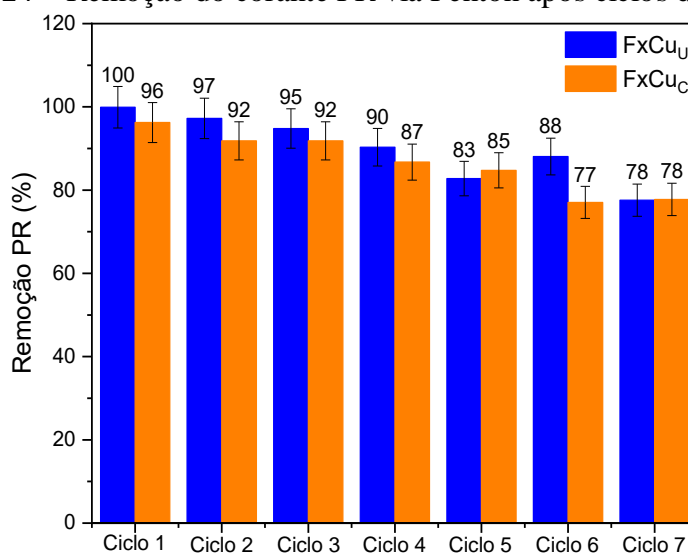
Tabela 7 – Concentração de Fe e Cu lixiviados após a reação de degradação do PR.

Materiais	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	
	Fe	Cu
<b>FxCu<sub>U</sub></b>	1,8	1,0
<b>FxCu<sub>C</sub></b>	0,0	0,8

Fonte: Do autor (2020).

Realizou-se testes de reutilização dos catalisadores para a reação Fenton nos quais os materiais dopados foram submetidos a sete ciclos consecutivos com duração de 60 minutos cada. Após cada ciclo os materiais foram lavados e secos para o uso no ciclo seguinte. Os resultados da remoção do corante preto remazol são apresentados na Figura 24.

Figura 24 – Remoção do corante PR via Fenton após ciclos de reuso.

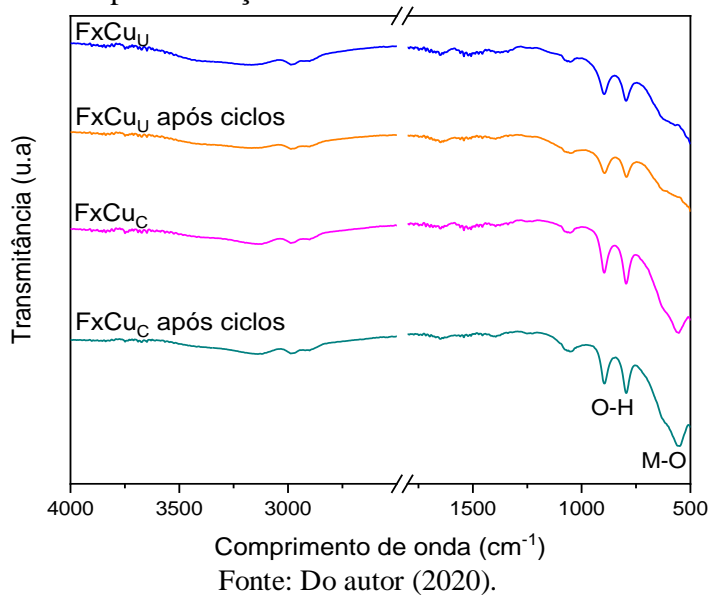


Fonte: Do autor (2020).

Os materiais apresentaram boa atividade catalítica ao longo dos ciclos, Figura 24, sendo observado uma diminuição na taxa de remoção do corante durante o reuso. Esse comportamento pode estar associado ao envenenamento dos materiais, decorrente da adsorção química de intermediários da reação na superfície dos óxidos. Isso, impede o acesso dos reagentes aos sítios ativos causando a desativação do catalisador. Em se tratando de reações de degradação, esse envenenamento possivelmente está associado ao acúmulo de produtos carbonáceos, originários da transformação de orgânicos com elevada massa molecular em subprodutos intermediários (BUTT; PETERSEN, 2012; SUSHMA; KUMARI; SAROHA, 2018). Após a realização dos ciclos, os materiais foram lavados, secos e obteve-se os espectros de infravermelho dos mesmos. Os resultados estão dispostos na Figura 25.



Figura 25 – Espectros de FTIR para as ferroxitas dopadas, FxCu<sub>U</sub> e FxCu<sub>C</sub>, antes e após os ciclos de reuso para remoção do PR via Fenton.

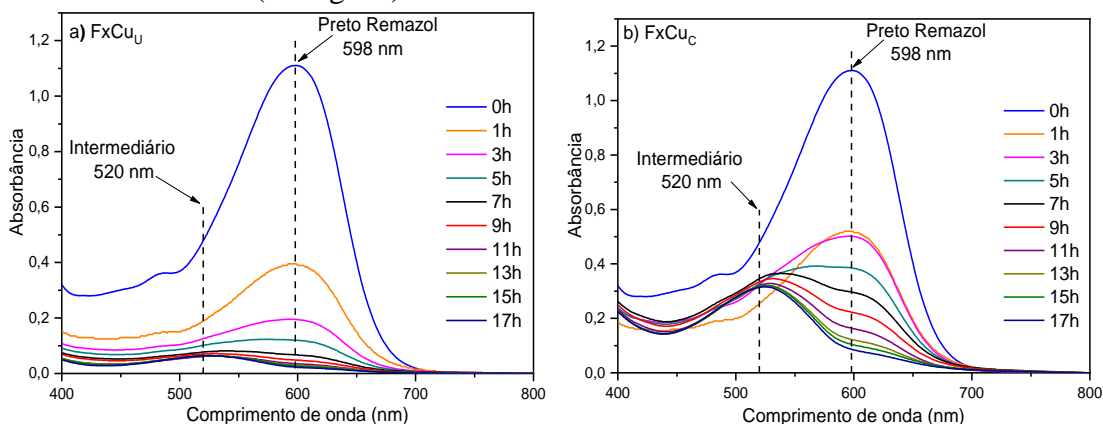


Pela análise dos espectros de infravermelho, Figura 25, para os catalisadores após o processo de reutilização evidencia-se a manutenção das bandas referentes a ferroxita e a ausência de novas bandas. Esse resultado, no entanto, não exclui a possibilidade de que produtos carbonáceos estejam adsorvidos no óxido. Como visto pelos ciclos de reuso, ocorre uma pequena inibição da atividade das ferroxitas dopadas à medida que são reutilizadas, podendo ser atribuída a acumulação de uma baixa concentração de produtos carbonáceos, de modo que não são detectados pela técnica utilizada.

#### 4.3.3.1. Ensaios com o intermediário rosa

Com os testes de adsorção e Fenton para o corante aniônico, como já mencionado, observou-se a formação de um intermediário de coloração rosa, pelos materiais dopados. Na adsorção, esse intermediário era notado após um maior tempo de contato entre o corante e os materiais e, no Fenton, era observado nos primeiros minutos e logo, em seguida, já era degradado. Assim sendo, realizou uma cinética de adsorção dos materiais para averiguar o momento de formação dos mesmos. Em intervalos de 1h foram retiradas alíquotas para varredura no UV-Vis. Esse acompanhamento foi realizado apenas para os materiais dopados, visto que os materiais puros não desenvolvem a coloração rosa na solução do corante em questão. As curvas espectrais das cinéticas de remoção do PR via adsorção feita com as ferroxitas dopadas, FxCu<sub>U</sub> e FxCu<sub>C</sub>, estão apresentadas na Figura 26.

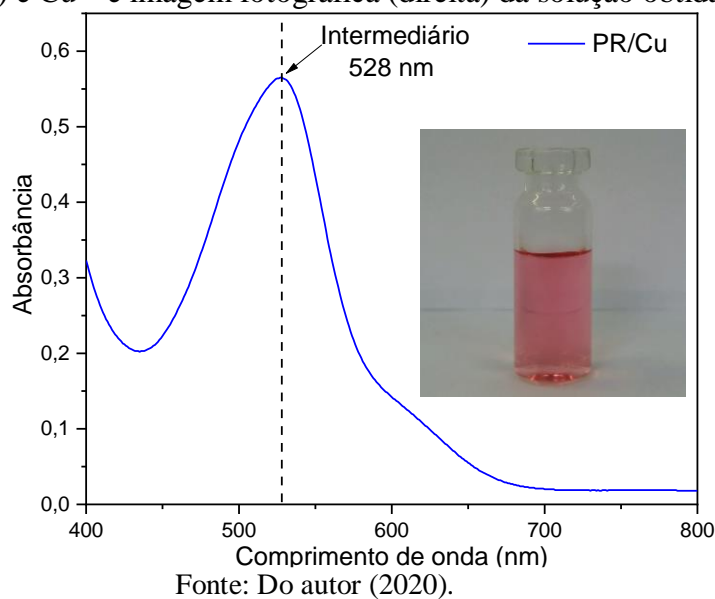
Figura 26 – Espectros de absorção na região do visível para acompanhamento da adsorção do corante preto remazol na presença de  $\text{FxCu}_U$  e  $\text{FxCu}_C$  ao longo do tempo. Reação conduzida a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  sob agitação (6,5 rpm) na presença de 50 mg de catalisador e 50 mL PR ( $50\text{ mg L}^{-1}$ ).



Fonte: Do autor (2020).

Pela análise da Figura 26, nota-se o deslocamento no comprimento de onda de máxima absorção do corante PR ao longo do tempo, de 598 nm para 520 nm, indicando a formação do intermediário durante a adsorção do mesmo, evidenciado, principalmente, para o material  $\text{FxCu}_C$ . Acredita-se que a alteração da coloração do meio de azul para rosa seja ocasionada pela formação de um complexo entre as moléculas do corante preto remazol e o cobre presente nos materiais dopados. Tal suposição foi fundamentada por meio de testes nos quais o corante, em condições similares àquelas em que a adsorção foi realizada, foi mantido em contato com íons ferro e cobre, oriundos de seus respectivos nitratos. Após cerca de 30 horas em contato, notou-se para a mistura PR/Cu a formação de um produto rosa, semelhante àquele formado durante a adsorção empregando os materiais dopados. Assim sendo, excluiu-se a possibilidade de ocorrência de um processo de adsorção reativa e confirmou-se tratar de uma interação do corante com o metal. Na Figura 27 é apresentado o espectro de absorção do complexo obtido pela mistura entre o corante e cobre solúvel e sua coloração após 30 horas de reação.

Figura 27 – Espectro de absorção (esquerda) na região do visível do complexo obtido entre PR ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) e  $\text{Cu}^{2+}$  e imagem fotográfica (direita) da solução obtida.



Realizou-se análises via ICP-OES do sobrenadante da reação para quantificar a presença de cobre no meio reacional após as 15h de adsorção do corante em  $\text{FxCu}_C$  e, por esse mesmo tempo mantido em agitação com água. Dessa forma, é possível determinar se o cobre está lixiviando do material para o meio devido a interação dele com o corante ou se trata de um processo natural dos materiais. Além disso, o resultado pode ser um indício se é a interação do corante com o cobre lixiviado ou do cobre presente na estrutura do material que leva a formação do complexo de coloração rosa. Os resultados da concentração de Fe e Cu obtidos pela análise são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Concentrações de Fe e Cu obtidas por ICP-OES após 15h de contato do material,  $\text{FxCu}_C$ , com o PR e água.

Sistema	Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ )	
	Fe	Cu
<b><math>\text{FxCu}_C + \text{H}_2\text{O}</math></b>	0,1	0,0
<b><math>\text{FxCu}_C + \text{PR}</math></b>	0,4	0,4

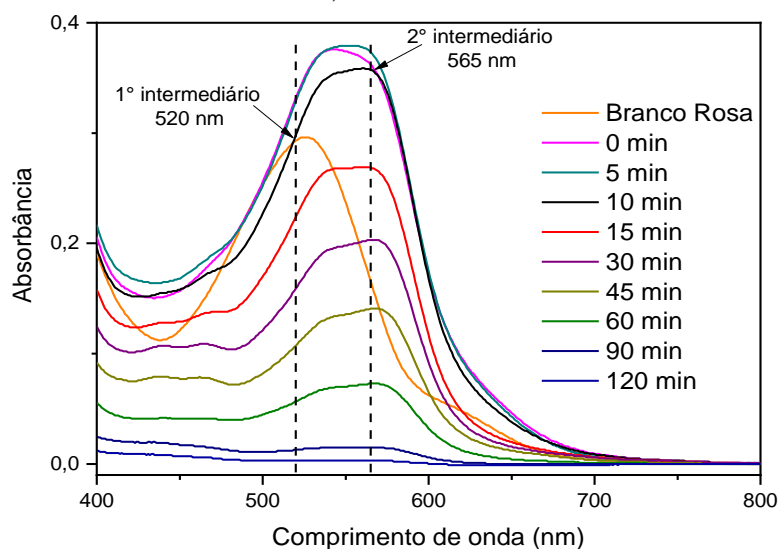
Fonte: Do autor (2020).

Percebe-se pela análise dos dados presentes na Tabela 8 que ocorre uma perda de íons cobre do material para a solução quando o mesmo é mantido em contato com o composto orgânico. Esse resultado, comparado com aquele apresentado quando o óxido é mantido em contato com a água, indica que a interação do corante para com a superfície da ferroxita provoca

uma saída dos íons da estrutura. Assim, sendo, sugere-se que os íons  $\text{Cu}^{2+}$  eliminados formem um complexo com o corante PR responsável pelo surgimento da solução rosa.

A solução rosa obtida com a formação do complexo entre preto remazol e cobre foi submetida a reação Fenton. Optou-se por usar o sobrenadante proveniente da reação de adsorção entre o corante PR e  $\text{FxCu}_C$ , visto que este possui maior intensidade da coloração, evidenciado pelo maior valor de absorbância em 520 nm, possibilitando um acompanhamento mais eficiente de sua degradação. As linhas espectrais provenientes da cinética de degradação do intermediário rosa, ao longo do tempo, na região do visível está apresentada na Figura 28.

Figura 28 – Espectro de absorção na região do visível para reação de degradação do complexo de coloração rosa. Reação conduzida a 25°C sob agitação (6,5 rpm) na presença da solução rosa contendo a  $\text{FxCu}_C$  e 0,5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  50 %.



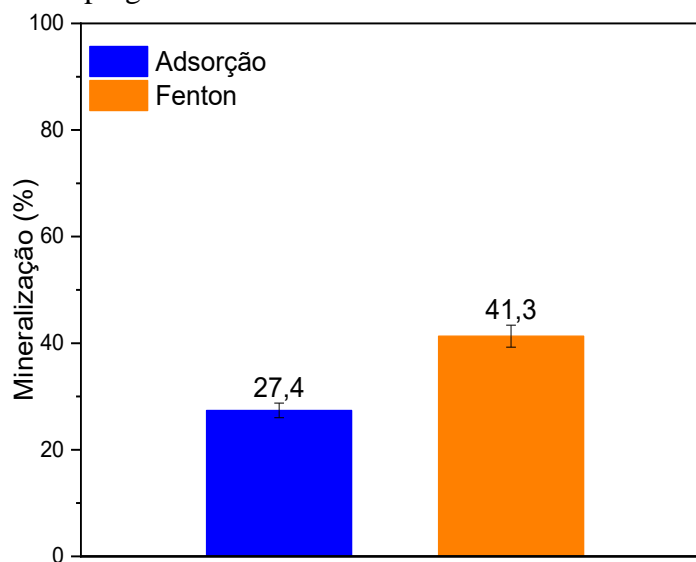
Fonte: Do autor (2020).

O resultado da degradação do intermediário leva a um novo deslocamento do máximo de absorção (Fig. 28). Neste caso, a banda se desloca de 520 nm para 565 nm e, passa a possuir uma maior intensidade. Tal comportamento, pode ser devido ao aumento da absorvidade molar do complexo através da interação do mesmo com o peróxido de hidrogênio. Esse novo deslocamento (de 520 nm para 565 nm) coincide com àquele obtido durante a reação Fenton do PR, como mostrado no tópico anterior na Figura 23. Ao longo da reação, ocorre a degradação desse novo composto formado, até que ao final da reação esse segundo intermediário é totalmente removido.

Ao fim da reação, realizou-se a análise de TOC a fim de averiguar a diminuição do carbono orgânico presente no corante PR, tanto ao final do processo de adsorção como ao final

do processo Fenton sob a solução rosa. Os resultados de mineralização estão apresentados na Figura 29.

Figura 29 – Taxa de mineralização do corante PR após os processos de adsorção e Fenton da solução rosa empregando a FxCu<sub>C</sub>.



Fonte: Do autor (2020).

Conforme os dados obtidos, Figura 29, há uma maior remoção do carbono orgânico após a reação Fenton do que ao final do processo de adsorção. Ao mesmo tempo, a diminuição do número de carbonos na adsorção, provavelmente, não é resultado da degradação do corante, mas sim, apenas resultado da transferência de massa da solução para o sólido, não podendo ser classificada como uma mineralização do composto orgânico. Pelos dados de cinética de degradação apresentados na Figura 28, aproximadamente, 100 % do composto orgânico foi removido, entretanto, como visto pelos dados de TOC, a mineralização correspondeu a 41,31 % de remoção do carbono orgânico ao final do processo. Isso, indica que parte da remoção do corante não ocorre pela sua conversão a CO<sub>2</sub>, mas possivelmente pela sua conversão em outros sub-produtos não detectáveis pelas condições de análise realizadas por espectrofotometria Uv-Vis.

As quantidades de ferro e cobre lixiviadas após a reação Fenton da solução rosa foram determinadas e os resultados são apresentados na Tabela 9. Com a metodologia utilizada não foi detectável quantidades dos metais após o processo de adsorção. Já durante o Fenton, os metais em questão são lixiviados para a solução, no entanto, em baixa concentração, indicando que reação se procede predominantemente em meio heterogêneo.

Tabela 9 – Dosagem de ferro e cobre após a adsorção do PR e Fenton da solução rosa usando o material FxCu<sub>C</sub>.

<b>Reação</b>	<b>Concentração (mg L<sup>-1</sup>)</b>	
	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>
<b>Adsorção</b>	0	0
<b>Fenton</b>	2,0	1,7

Fonte: Do autor (2020).

Com os resultados obtidos ao se comparar o processo de adsorção e Fenton isolados e combinados, pode-se notar um melhor desempenho quando esses dois processos se realizam de forma única, obtendo-se assim, a mesma taxa de remoção do composto em um menor intervalo de tempo. Além disso, a taxa de remoção de carbono orgânico obtida quando ocorre a combinação de ambos os métodos é, ainda, maior.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As ferroxitas puras e dopadas com íons cobre foram sintetizadas com sucesso pelo método de coprecipitação. Ainda como otimização do meio de síntese, foi possível obter os óxidos de ferro com a adição do agente precipitante de forma controlada e não controlada. Alguns aspectos visuais e morfológicos dos materiais evidenciaram características diferentes com a forma de adição do agente precipitante e com a inserção do cobre na estrutura dos óxidos. Estas mudanças foram correlacionadas ao crescimento do cristal e a etapa de nucleação que associados determinam o tamanho das partículas.

Desta maneira com as Isotermas de Fisissorção, observou-se que a presença de cobre ocasiona uma diminuição na área superficial dos óxidos em ambos os métodos de síntese. Em contrapartida, os materiais sintetizados sem controle do agente precipitante possuem uma área superficial maior do que quando obtidos de forma controlada, o que é explicado pelo favorecimento da etapa de nucleação, formando um maior número de partículas menores.

Como primeira investigação da atividade catalítica os óxidos de ferro foram empregados como catalisadores na reação de decomposição de peróxido de hidrogênio, sendo possível determinar o mecanismo reacional, observando que os óxidos seguiram o mecanismo radicalar. Além disso, o material dopado, obtido por meio do método não controlado, FxCu<sub>U</sub>, apresentou o maior potencial catalítico para a evolução de O<sub>2</sub>, o que pode ser um efeito combinado entre sua elevada área superficial e a incorporação do segundo metal à estrutura do óxido.

Os materiais apresentaram adsorção desprezível do AM e baixa remoção via Fenton e a atividade catalítica dos mesmos, foi favorecida na presença do aditivo orgânico. A adição de hidroquinona durante a reação resultou em uma melhora significativa do processo, que passou de 30 % de remoção da molécula modelo, sem a presença do aditivo, para 98 % com o aditivo em 120 minutos, para o material, FxCu<sub>U</sub>, devido a capacidade da mesma em atuar no ciclo redox do ferro. Tanto a presença do cobre na estrutura dos óxidos de ferro dopados como a adição do composto orgânico auxiliou na regeneração do Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>, favorecendo a cinética de degradação do azul de metileno.

Para a remoção do corante preto remazol os materiais apresentaram elevada taxa de remoção via adsorção. No entanto, com os processos combinados Adsorção/Fenton foi possível atingir a total remoção do composto orgânico em um menor intervalo de tempo. Foi verificado a formação de um intermediário durante as reações, caracterizado pelo aparecimento da coloração rosa, que está relacionado com as interações entre o próprio corante e os íons cobre.

A possível substituição isomórfica de  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Cu}^{2+}$  culminou em uma melhora na remoção de ambos os corantes. Isso pode ser explicado em termos da criação de defeitos na estrutura do material que propicia mais sítios ativos para a ocorrência da reação. Além disso, durante a degradação, o cobre atua no processo Cupro-Fenton com velocidade de reação cerca de três vezes maior que o Fenton convencional, devido a atuação dos íons cobre no ciclo redox do ferro. As análises via TOC indicaram uma elevada taxa de mineralização dos compostos orgânicos quando os óxidos dopados são usados, sobretudo, no caso do AM quando a hidroquinona é adicionada ao meio reacional, atingindo cerca de 72 % de remoção do carbono orgânico empregando o  $\text{FxCu}_U$  após 90 minutos de reação. Além disso, não há lixiviação da fase ativa dos catalisadores, confirmando a ocorrência do processo heterogêneo. Os materiais dopados,  $\text{FxCu}_U$  e  $\text{FxCu}_C$ , foram empregados em ciclos de reuso usando os corantes, AM e PR. Eles demonstraram satisfatória atividade catalítica ao longo de sete ciclos, indicando viabilidade no uso desses óxidos.

Em termos da variação da síntese os materiais obtidos pelo método não controlado apresentaram um desempenho catalítico e adsorptivo semelhante aos materiais controlados, sendo, por vezes até melhores. Isso, foi atribuído ao maior valor de área superficial desses óxidos, devido ao favorecimento da etapa de nucleação durante a formação dos cristais, originando um maior número de partículas de menores dimensões. Assim sendo, é possível obter resultados semelhantes através de uma síntese muito mais simples e realizada em um menor intervalo de tempo.

Dessa forma, com os resultados obtidos nota-se a viabilidade do emprego dos materiais sintetizados e modificados com cobre, em especial o óxido dopado via método não controlado, para a aplicação em processos adsorptivos e também catalíticos. O método de síntese não controlado se mostrou mais simples, de modo com que este seja mais vantajoso perante ao método controlado, ao mesmo tempo que a presença de cobre também potencializou tais óxidos. Assim, o desenvolvimento de novos materiais se apresenta como uma área de grande relevância à medida que permite obter materiais com uma maior atividade através do controle de algumas variáveis.



## REFERÊNCIAS

ALOTHMAN, Z. A. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials**, v. 5, p. 2874–2902, 2012.

ANDRADE NETO, N. F. *et al.* Characterization and photocatalytic application of Ce<sup>4+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles obtained by the co-precipitation method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 242, 2020.

ANSARI, M. O. *et al.* Iron Oxide Nanoparticles-Synthesis, Surface Modification, Applications and Toxicity: A Review. **Materials Focus**, v. 6, p. 1–11, 2017.

BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608–633, 2017.

BRILLAS, E.; GARCIA-SEGURA, S. Benchmarking recent advances and innovative technology approaches of Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and related processes: A review on the relevance of phenol as model molecule. **Separation and Purification Technology**, v. 237, 2020.

BUTT, J. B.; PETERSEN, E. E. **Activation, Deactivation, and Poisoning of Catalysts**. [s.l.] Elsevier, 2012.

CAETANO, A. A. **Óxidos de ferro nanoestruturados parcialmente substituídos: efeito do íon isomórfico na degradação de compostos orgânicos**. 2019. 77f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2019.

CENTI, G.; PERATHONER, S. Advanced oxidation processes in water treatment. In: DUPREZ, D.; CAVANI, F. (Eds.). **Handbook of Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis: From Laboratory to Industry**. [s.l.] Imperial College Press, 2014. p. 251–290.

CERQUEIRA, G. H. C. **Akaganeita dopada com cobre: reação Fenton potencializada por compostos orgânicos**. 2019. 38f. Monografia (Graduação em Química) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2019.

CHEN, P. *et al.* Ultrathin nanosheets of ferroxhyte: A new two-dimensional material with robust ferromagnetic behavior. **Chemical Science**, v. 5, p. 2251–2255, 2014.

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

CORRÊA, S. *et al.* Synthesis, Structural Characterization, and Thermal Properties of the Poly(methylmethacrylate)/ $\delta$ -FeOOH Hybrid Material: An Experimental and Theoretical Study. **Journal of Nanomaterials**, 2016.

CRUZ FILHO, I. J. DA *et al.* Otimização do processo de remoção do corante preto de remazol B por uso de biomassa mista de *Aspergillus niger* van Tieghem, 1867 ( Ascomycota :

Trichocomaceae ) e Pennisetum purpureum Schumach ., 1827 ( Poales : Poaceae ). **Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, v. 3, n. 6, p. 375–384, 2016.

DEHBI, A. *et al.* Hematite Iron Oxide Nanoparticles ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): Synthesis and Modelling Adsorption of Malachite Green. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2019.

DEMANGEAT, E. *et al.* Colloidal and chemical stabilities of iron oxide nanoparticles in aqueous solutions: The interplay of structural, chemical and environmental drivers. **Environmental Science: Nano**, v. 5, p. 992–1001, 2018.

DU, Y.; ZHOU, M.; LEI, L. Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, p. 859–865, 2006.

FRAIVE, D.; FRANKEL, R. B. **In Reply: BEHAVIOUR THERAPY**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016.

GAUTAM, P.; KUMAR, S.; LOKHANDWALA, S. Advanced oxidation processes for treatment of leachate from hazardous waste landfill: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 237, 2019.

GUPTA, V. K.; SHARMA, M.; VYAS, R. K. Hydrothermal modification and characterization of bentonite for reactive adsorption of methylene blue: An ESI-MS study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 2172–2179 Contents, 2015.

HOU, X. *et al.* Fenton oxidation of organic contaminants with aquifer sediment activated by ascorbic acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 348, p. 255–262, 2018.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**. 4<sup>a</sup> ed. New York: Harper Collins College Publishers, 1993.

HUSSAIN, T.; WAHAB, A. A critical review of the current water conservation practices in textile wet processing. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 806–819, 2018.

IONASHIRO, G. M. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004.

JURKIN, T. *et al.* Synthesis route to  $\delta$ -FeOOH nanodiscs. **Materials Letters**, v. 173, p. 55–59, 2016.

KOKKINOS, E. *et al.* Cadmium, mercury, and nickel adsorption by tetravalent manganese ferrihydrite: selectivity, kinetic modeling, and thermodynamic study. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 12263–12273, 2018.

LI, T. *et al.* Strongly enhanced Fenton degradation of organic pollutants by cysteine: An aliphatic amino acid accelerator outweighs hydroquinone analogues. **Water Research**, v. 105, p. 479–486, 2016.

LI, Y. *et al.* Synergistic effect of mesoporous ferrihydrite nanoparticles and Fe(II) on phosphate immobilization: Adsorption and chemical precipitation. **Powder Technology**, v. 345, p. 786–

795, 2019.

LIMA, A. L. D. *et al.* Room temperature selective conversion of aniline to azoxybenzene over an amorphous niobium oxyhydroxide supported on  $\delta$ -FeOOH. **Catalysis Today**, 2018.

LIU, H. *et al.* Thermal treatment of natural goethite: Thermal transformation and physical properties. **Thermochimica Acta**, v. 568, p. 115–121, 2013.

MAIA, L. F. O. *et al.* Simple synthesis and characterization of L-Cystine functionalized  $\Delta$ -FeOOH for highly efficient Hg(II) removal from contaminated water and mining waste. **Chemosphere**, v. 215, p. 422–431, 2019.

MAJZLAN, J. Minerals and Aqueous Species of Iron and Manganese as Reactants and Products of Microbial Metal Respiration. In: GESCHER, J.; KAPPLER, A. (Eds.). **Microbial Metal Respiration: From Geochemistry to Potential Applications**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012. p. 1–28.

MARIC, I. *et al.* Characterization of radiolytically synthesized ferrihydrite and oxidized magnetite nanoparticles. **Materials Characterization**, 2019.

MARIMUTHU, M. *et al.* Methylene Blue-Modified Molybdenum Trioxide Nanoparticles: Harnessing Radical Scavenging Property. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, p. 43429–43438, 2018.

MASI, F. *et al.* Lessons learnt from a pilot study on residual dye removal by an aerated treatment wetland. **Science of the Total Environment**, v. 648, p. 144–152, 2019.

MERKUS, H. G. **Particle Size Measurements: Fundamentals, Practice, Quality**. [s.l.] Springer, 2009.

MIKLOS, D. B. *et al.* Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118–131, 2018.

MIMURA, A. M. S. *et al.* Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1279–1284, 2010.

MIRZAEI, A. *et al.* Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – A review. **Chemosphere**, v. 174, p. 665–688, 2017.

MORA, C. V. *et al.* Magnetoreception and its trigeminal mediation in the homing pigeon. **Nature**, v. 432, n. 7016, p. 508–511, 2004.

MOTHÉ, C. G.; DE AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: Artliber, 2009.

MUNAGAPATI, V. S.; YARRAMUTHI, V.; KIM, D. S. Methyl orange removal from aqueous solution using goethite, chitosan beads and goethite impregnated with chitosan beads. **Journal of Molecular Liquids**, v. 240, p. 329–339, 2017.

NOGUEIRA, R. F. P. *et al.* Fundamentals and environmental applications of Fenton and photo-

Fenton processes. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

OLIVEIRA, L. C. A. *et al.* Catalytic properties of goethite prepared in the presence of Nb on oxidation reactions in water : Computational and experimental studies. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 83, p. 169–176, 2008.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: Uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013.

OZBEY UNAL, B. *et al.* Adsorption and Fenton oxidation of azo dyes by magnetite nanoparticles deposited on a glass substrate. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, 2019.

PANG, J. *et al.* Fe-Mn binary oxide decorated diatomite for rapid decolorization of methylene blue with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Applied Surface Science**, v. 478, n. June 2018, p. 54–61, 2019.

PARKINSON, G. S. Iron oxide surfaces. **Surface Science Reports**, v. 71, n. 1, p. 272–365, 2016.

PETIT, C. **Factors Affecting the Removal of Ammonia from Air on Carbonaceous Materials: Investigation of Reactive Adsorption Mechanism**. New York: Springer, 2011.

PHAM, A. L. T. *et al.* A silica-supported iron oxide catalyst capable of activating hydrogen peroxide at neutral pH values. **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 23, p. 8930–8935, 2009.

PINTO, I. S. X. *et al.* Nanostructured  $\delta$ -FeOOH: An efficient Fenton-like catalyst for the oxidation of organics in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 119–120, p. 175–182, 2012.

RASHED, M. N. Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater. In: **Intech**. [s.l: s.n.], 2013, p. 167–194.

RODRÍGUEZ, S. *et al.* Comparison of real wastewater oxidation with Fenton/Fenton-like and persulfate activated by NaOH and Fe(II). **Journal of Environmental Management**, v. 255, 2020.

SAAD, M. E. K. *et al.* Removal of methylene blue onto mineral matrices. **Desalination and Water Treatment**, v. 56, n. 10, p. 2773–2780, 2015.

SANTOS, P. L. DO. *et al.* Copper-doped akaganeite: Application in catalytic Cupro-Fenton reactions for oxidation of methylene blue. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 424, p. 194–202, 2016.

SHUKLA, R. *et al.* Nanocrystalline Functional Oxide Materials. In: VAJTAI, R. (Ed.). **Springer Handbook of Nanomaterials**. Heidelberg: Springer, 2013. p. 517–551.

SIDDIQUI, S. I.; CHAUDHRY, S. A. Iron oxide and its modified forms as an adsorbent for arsenic removal: A comprehensive recent advancement. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, p. 592–626, 2017.

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. 9<sup>a</sup> ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014.

SOUSA FILHO, P. C. DE; SERRA, O. A. Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de Terras Raras. **Química Nova**, v. 38, n. 5, p. 679–696, 2015.

STACK, A. G.; EGGLESTON, C. M.; ENGELHARD, M. H. Reaction of hydroquinone with hematite: I. Study of adsorption by electrochemical-scanning tunneling microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 274, n. 2, p. 433–441, 2004.

STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. [s.l.] Wiley, 2004.

SUSHMA; KUMARI, M.; SAROHA, A. K. Performance of various catalysts on treatment of refractory pollutants in industrial wastewater by catalytic wet air oxidation: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 228, p. 169–188, 2018.

THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, 3 jul. 2015.

TOMBÁČZ, E. *et al.* Polyelectrolyte coating on superparamagnetic iron oxide nanoparticles as interface between magnetic core and biorelevant media. **Interface Focus**, v. 6, 2016.

TRESINTSI, S. *et al.* Tetravalent manganese ferrihydrite: A novel nanoadsorbent equally selective for As(III) and As(V) removal from drinking water. **Environmental Science and Technology**, v. 47, p. 9699–9705, 2013.

TRESINTSI, S.; SIMEONIDIS, K.; MITRAKAS, M. Mn-ferrihydrite: The role of synthesis conditions on As(III) and As(V) removal capacity. **Chemical Engineering Journal**, v. 251, p. 192–198, 2014.

USMAN, M. *et al.* Magnetite and Green Rust: Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Mixed-Valent Iron Minerals. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 7, p. 3251–3304, 2018.

VIDOJKOVIC, S. M.; RAKIN, M. P. Surface properties of magnetite in high temperature aqueous electrolyte solutions: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 245, p. 108–129, 2017.

WANG, N. *et al.* A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 762–787, 2016.

XIAO, J.; WANG, C.; LIU, H. Fenton-like degradation of dimethyl phthalate enhanced by quinone species. **Journal of Hazardous Materials**, v. 382, 2020.

XU, J. *et al.* Large scale preparation of Cu-doped  $\alpha$ -FeOOH nanoflowers and their photo-Fenton-like catalytic degradation of diclofenac sodium. **Chemical Engineering Journal**, v.

291, p. 174–183, 2016.

ZHANG, M. HUI *et al.* A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. **Science of the Total Environment**, v. 670, p. 110–121, 2019.

ZHU, Y. *et al.* Strategies for enhancing the heterogeneous fenton catalytic reactivity: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 255, 2019.