



ANNELISE FRANÇA ARAÚJO

**USO DE HEMATITA POTENCIALIZADA COM SÍTIOS ÁCIDOS EM
PROCESSOS TIPO-FENTON**

**LAVRAS - MG
2020**

ANNELISE FRANÇA ARAÚJO

**USO DE HEMATITA POTENCIALIZADA COM SÍTIOS ÁCIDOS EM
PROCESSOS TIPO-FENTON**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química, área de concentração em Química, para a obtenção do título de Doutora.

Prof. Iara do Rosário Guimarães
Orientadora

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).

Araújo, Annelise França.

Uso de hematita potencializada com sítios ácidos em processos
tipo-Fenton / Annelise França Araújo. - 2020.

84 p. : il.

Orientador (a): Iara do Rosário Guimarães.

Coorientador (a): Jonas Leal Neto.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2020.

Bibliografia.

1. Fenton heterogêneo. 2. Óxido de ferro sulfatado. 3. Corantes
orgânicos. I. Guimarães, Iara do Rosário. II. Neto, Jonas Leal. III.
Título.

ANNELISE FRANÇA ARAÚJO

**USO DE HEMATITA POTENCIALIZADA COM SÍTIOS ÁCIDOS EM
PROCESSOS TIPO-FENTON**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química, área de concentração em Química, para a obtenção do título de Doutora.

APROVADA em 30 de Junho de 2020.

Profa. Dra. Maria Lucia Bianchi	UFLA
Profa. Dra. Cristiane Alves Pereira	UFLA
Prof. Dr. André Esteves Nogueira	UFOP
Profa. Dra. Aline Auxiliadora Tireli Miranda	IFB



Prof. Dra. Iara do Rosário Guimarães
Orientadora

Prof. Dr. Jonas Leal Neto
Coorientador

**LAVRAS-MG
2020**

AGRADECIMENTOS

A Deus por estar sempre presente em minha vida, iluminando meu caminho e dando-me forças para sempre continuar.

Aos meus pais, Suzi e Gilson, e minha irmã, Ana Flávia, que mesmo em meio a tantas dificuldades, sempre me apoiaram e acreditaram em todos os meus sonhos.

À professora Iara Guimarães pela orientação neste trabalho, os ensinamentos e a disposição apresentados a mim no decorrer dos estudos.

Ao professor Jonas Leal Neto pela disponibilidade e auxílio na coorientação nos últimos minutos do segundo tempo... rs.

Ao professor Mário César Guerreiro que sempre está disposto a sanar as dúvidas de todos.

À professora Katia Júlia de Almeida pela disponibilidade em ajudar e colaboração neste trabalho.

À Lidiany Zacaroni e Franciane Cardoso pelas análises feitas na CAPQ/UFLA e à Kele Carvalho pelas análises realizadas na UFSCar. Ao Joalis por sua disposição.

À Camila Cavalcante por me ajudar (e muito) para a concretização deste trabalho. Muito obrigada!

Aos colegas e amigos do laboratório de Catálise Ambiental pela oportunidade de realização do trabalho e pelos bons momentos compartilhados... Em especial os amigos, Andressa, Sibebe, André, Pricila, Paloma e Letícia, que sempre estiveram de prontidão para ajudar.

Às amigas de república, obrigada pela amizade!

À Universidade Federal de Lavras, ao programa PPGMQ-MG e ao Departamento de Química (professores e funcionários) pela oportunidade oferecida.

À CAPES pela concessão da bolsa de Doutorado. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

À FAPEMIG pelos recursos fornecidos.

A todos aqueles que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um catalisador preparado por meio da sulfatação da superfície de óxidos de ferro para aplicação em processos oxidativos avançados e utilizado na degradação de diferentes corantes orgânicos. Foi preparado um precursor, a goethita, por meio da técnica de coprecipitação e, posteriormente, esse precursor foi impregnado com solução aquosa de ácido sulfúrico, seguido de tratamento térmico à 500°C por 3 horas. Ao sofrer esse tratamento térmico, a goethita é convertida à fase hematita. Os catalisadores foram caracterizados por Espectroscopia Raman e Difração de Raios X, que possibilitaram identificar as fases de ferro. Antes da sulfatação a goethita foi a principal fase identificada e após o procedimento com ácido sulfúrico a hematita prevaleceu. A microscopia eletrônica de varredura acoplado espectroscópio de raios X por energia dispersiva permitiu analisar a morfologia dos catalisadores, sendo que estes são constituídos por uma distribuição não segregada dos principais elementos constituintes nas amostras. Os estudos por Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho identificaram os grupos funcionais presentes na estrutura dos catalisadores, no qual pôde-se constatar bandas características das fases goethita e hematita, assim como as bandas características da ligação do grupo sulfato com o metal do óxido. As Análises Térmicas (TG, DTG e DTA), permitiram analisar a estabilidade térmica dos catalisadores. A goethita é estável até os 40°C, a partir dessa temperatura começa a saída de moléculas de água. Já a hematita, apresenta uma perda de massa gradual, atribuída à desidroxilação de grupos Fe-OH. As hematitas sulfatadas apresentaram perda de massa próxima a 450 °C referente à decomposição de sulfato. Com o estudo das Isotermas de Fisissorção de Nitrogênio foi possível mensurar a área superficial específica dos catalisadores, sendo que aqueles submetidos a mais de um ciclo consecutivos tiveram os maiores valores de área. Com relação à acidez superficial, obtida pela retrotitulação dos grupos ácidos, foi possível determinar o número de sítios ácidos superficiais dos catalisadores, sendo que após a sulfatação a acidez do óxido aumentou cerca de 18 vezes. A cinética de degradação dos corantes mostrou 90% de redução do azul de Metileno em 9 minutos e para o violeta cristal e preto Remazol B, 87% e 80%, respectivamente, em 18 minutos. O catalisador aplicado em fase heterogênea foi bastante promissor, pois manteve sua atividade por mais de um ciclo reacional consecutivo, ou seja, após os 20 minutos de reação o catalisador ainda possuía atividade catalítica. Os testes de lixiviado mostraram que os grupamentos funcionais adicionados à superfície do catalisador não foram lixiviados para fase homogênea, garantindo assim a viabilidade operacional do processo. Após a perda de atividade no quinto ciclo, o catalisador pôde ser regenerado por tratamento térmico em

atmosfera oxidante, a partir de uma nova carga de solução aquosa de ácido sulfúrico. Após regeneração, o catalisador apresentou excelente capacidade catalítica, sendo capaz de realizar vários ciclos de degradação do azul de metileno.

Palavras-chave: Fenton heterogêneo, óxido de ferro sulfatado, corantes orgânicos.

ABSTRACT

In this work, a catalyst was prepared by sulfating the surface of iron oxides for application in advanced oxidative processes and used in the degradation of different organic dyes. A precursor, goethite, was prepared using the coprecipitation technique and, subsequently, this precursor was impregnated with an aqueous solution of sulfuric acid, followed by heat treatment at 500 ° C for 3 hours. When undergoing this heat treatment, goethite is converted to the hematite phase. The catalysts were characterized by Raman Spectroscopy and X-Ray Diffraction, which made it possible to identify the iron phases. Before sulfation, goethite was the main phase identified, and after the procedure with sulfuric acid, hematite prevailed. The scanning electron microscopy coupled with an X-rays spectroscope by dispersive energy allowed to analyze the morphology of the catalysts, which are constituted by a non-segregated distribution of the main constituent elements in the samples. The Molecular Absorption Spectroscopy studies in the Infrared Region identified the functional groups present in the catalyst structure, in which it was possible to verify characteristic bands of the goethite and hematite phases, as well as the characteristic bands of the bonding of the sulfate group with the oxide metal. The Thermal Analyzes (TG, DTG, and DTA), allowed to analyze the thermal stability of the catalysts. Goethite is stable up to 40 °C, from which temperature water molecules start to leave. Hematite, on the other hand, presents a gradual loss of mass, attributed to the dehydroxylation of Fe-OH groups. Sulfated hematites showed a loss of mass close to 450 ° C related to sulfate decomposition. With the study of Nitrogen Physisorption Isotherms, it was possible to measure the specific surface area of the catalysts, and those submitted to more than one consecutive cycle had the highest area values. Regarding the surface acidity, obtained by the back-titration of the acid groups, it was possible to determine the number of surface acidic sites of the catalysts, and after sulfation, the acidity of the oxide increased about 18 times. The degradation kinetics of the dyes showed a 90% reduction in methylene blue in 9 minutes and for crystal violet and black Remazol B, 87% and 80%, respectively, in 18 minutes. The catalyst applied in a heterogeneous phase was very promising, as it maintained its activity for more than one consecutive reaction cycle, that is, after the 20 minutes of reaction, the catalyst still had catalytic activity. The leachate tests showed that the functional groups added to the catalyst surface were not leached to a homogeneous phase, thus guaranteeing the operational viability of the process. After the loss of activity in the fifth cycle, the catalyst could be regenerated by heat treatment in an oxidizing atmosphere, from a new charge of aqueous sulfuric acid solution. After

regeneration, the catalyst showed excellent catalytic capacity, being able to carry out several cycles of methylene blue degradation.

Keywords: Heterogeneous Fenton, sulfated iron oxide, organic dyes.

LISTA DE ABREVIATURAS

AM: Azul de Metileno

ASS: área superficial específica

BET: Brunauer-Emmett-Teller

DFT: Teoria do funcional da densidade

DRX: Difractometria de Raios X

DTA: Análise Térmica Diferencial

DTG: Termogravimetria Derivada

EDS: Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva

Fe-OS: Hematita sulfatada:

Fe-OSa: Hematita regenerada com água

Fe-OSc: Hematita sulfatada após 5 ciclos consecutivos de reação

Fe-OSS: Hematita regenerada com H₂SO₄

Fe-OSSc: Hematita regenerada com H₂SO₄ após 15 ciclos consecutivos de reação

FTIR-ATR: Absorção Molecular na Região do Infravermelho como Reflectância Total Atenuada

Gt: Goethita

Hm: Hematita

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

PR: Preto Remazol B

POA: Processos Oxidativos Avançados

TG: Termogravimetria

UV – Ultravioleta

VC: Violeta cristal

Vis – Luz Visível

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação da fórmula estrutural plana da molécula do corante violeta cristal. ..	21
Figura 2	Representação da fórmula estrutural plana da molécula do corante preto remazol B.....	21
Figura 3	Representação da fórmula estrutural plana da molécula do corante azul de metileno.	22
Figura 4	Representação da estrutura cristalina da goethita.	28
Figura 5	Representação da estrutura cristalina da hematita.	28
Figura 6	Representação da estrutura cristalina da magnetita.	29
Figura 7	Representação da estrutura cristalina da akaganeita.	30
Figura 8	Representação dos sítios ácidos de Brönsted e Lewis em óxido sulfatado.....	33
Figura 9	Representação das diferentes formas que o grupo sulfato pode se ligar a um óxido.	33
Figura 10	Fluxograma para síntese de óxidos de ferro em fase goethita e hematita por método de coprecipitação.....	36
Figura 11	Fluxograma para síntese de óxido de ferro sulfatado.....	38
Figura 12	Representação do sistema equalizador de pressão utilizado no estudo da atividade dos catalisadores na decomposição de H ₂ O ₂	39
Figura 13	Esquema dos procedimentos realizados para execução dos ciclos de decomposição de azul de metileno.	40
Figura 14	Fluxograma para reativação do óxido de ferro sulfatado.....	41
Figura 15	Difratogramas de raios X para 2θ variando de 18° a 80°: (A) amostras de Gt; Hm; Fe-OS; Fe-OSc; Fe-OSS e Fe-OSSc. (B) Comparação na largura à meia altura da reflexão (104) da fase hematita e deslocamento do sinal das amostras. Padrões de difração de raios X descritas nas fichas JCPDS para (C) goethita (JCPDS 000-81-0464) e (D) hematita (JCPDS 000-79-0007) referentes ao banco de dados Search-Match.	45
Figura 16	Isotermas BET para as amostras (A) Gt, (B) Hm, (C) Fe-OS, (D) Fe-OSc, (E) Fe-OSS e (F) Fe-OSSc.	50
Figura 17	Imagem da superfície dos catalisadores (A) Gt; (B) Hm; (C) Fe-OS; e mapeamento dos principais elementos presentes nos catalisadores feito por energia dispersiva de raios X.....	51

Figura 18 Imagem da superfície dos catalisadores (A) Fe-OSc; (B) Fe-OSS; (C) Fe-OSSc; e mapeamento dos principais elementos presentes nos catalisadores feito por energia dispersiva de raios X.	53
Figura 19 Espectros FTIR-ATR para as amostras (A) Gt, Hm, Fe-OS e (B) Fe-OSc, Fe-OSS, Fe-OSSc.	56
Figura 20 Estruturas iniciais (a) e otimizadas B3LYP/CBSB7 dos sítios octaédricos de Fe(III) diretamente ligados às espécies de sulfatos (b). Sendo: em azul átomos de Fe, em amarelo átomos de enxofre, em vermelho átomos de oxigênio e branco átomos de hidrogênio.	57
Figura 21 Estrutura otimizada B3LYP/CBSB7 η^2 envolvendo o grupo sulfato (SO_4^{2-}) e o sítio octaédrico de Fe (III). Sendo: em azul átomos de Fe, em amarelo átomos de enxofre, em vermelho átomos de oxigênio e branco átomos de hidrogênio.	58
Figura 22 Análises térmicas dos catalisadores foi realizada sob atmosfera de nitrogênio (A) Gt; (B) Hm; (C) Fe-OS; (D) Fe-OSc; (E) Fe-OSS e (F) Fe-OSSc.	60
Figura 23 Espectroscopia Raman para os catalisadores Gt; Hm; Fe-OS; Fe-OSc; Fe-OSS; Fe-OSSc.	63
Figura 24 Decomposição de H_2O_2 na presença dos catalisadores Hm e Fe-OS.	63
Figura 25 Decomposição de peróxido de hidrogênio para o catalisador Fe-OS em água e em solução de ácido ascórbico 50 mg L^{-1}	65
Figura 26 Cinética de oxidação do corante azul de metileno na presença de H_2O_2 e dos catalisadores Hm e Fe-OS. (Dados: 25°C , 10 mg de catalisador, 9,9 mL de azul de metileno 10 mg L^{-1} e 0,1 mL de H_2O_2 50% v/v; controle de degradação com 9,9 mL de corante 10 mg L^{-1} e 0,1 mL de H_2O_2 50% v/v).	66
Figura 27 Cinética de oxidação dos corantes azul de metileno; violeta cristal e preto remazol B na presença de H_2O_2 e do catalisador Fe-OS. (Dados: 25°C , 10 mg de catalisador, 9,9 mL de corante 10 mg L^{-1} e 0,1 mL de H_2O_2 50% v/v; controle de degradação com 9,9 mL de corante 10 mg L^{-1} e 0,1 mL de H_2O_2 50% v/v).	68
Figura 28 Comparação entre os processos de oxidação e adsorção na descoloração dos corantes AM, VC e PR 10 mg L^{-1} em 20 minutos de reação utilizando o catalisador Fe-OS e o lixiviado do AM; pH do meio reacional = 3,0.	69
Figura 29 Ciclos de reação de decomposição de azul de metileno empregando-se Fe-OS e o oxidante H_2O_2 50% v/v; pH do meio reacional = 3,0.	70

Figura 30 Ciclos de reação de decomposição de Azul de metileno empregando-se o catalisador reativado com água (Fe-OSa) e o oxidante H ₂ O ₂ 50% v/v; pH do meio reacional = 3,0.	71
Figura 31 Ciclos de reação de descoloração do azul de metileno empregando-se o catalisador reativado com H ₂ SO ₄ 0,25 mol L ⁻¹ (Fe-OSS) e o oxidante H ₂ O ₂ 50% v/v; pH do meio reacional = 3,0.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Potencial de redução de alguns oxidantes em água.	24
Tabela 2	Resultados do cálculo de tamanho de cristalito dos catalisadores Hm, Fe-OS, Fe-OSc, Fe-OSS e Fe-OSSc pela Equação de Scherrer. Sendo FWHM a largura do pico a meia altura.	47
Tabela 3	Resultados do cálculo de espaçamento basal dos catalisadores Gt, Hm, Fe-OS, Fe-OSc, Fe-OSS e Fe-OSSc pela Equação de Bragg.....	48
Tabela 4	Valores de áreas superficiais dos catalisadores Gt; Hm; Fe-OS; Fe-OSc; Fe-OSS e Fe-OSSc.	49
Tabela 5	Número de sítios ácidos superficiais dos catalisadores Gt; Hm; Fe-OS; Fe-OSc; Fe-OSS e Fe-OSSc (mmol g^{-1}).	59

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo geral	19
2.2 Objetivos específicos	19
3 REFERENCIAL TEÓRICO	20
3.1 Contaminantes Orgânicos	20
3.2 Processos Oxidativos Avançados (POA)	22
3.2.1 Processo Fenton	23
3.2.2 Processo tipo-Fenton	25
3.3 Catalisadores contendo óxidos de ferro	25
3.3.1 Óxidos de ferro e suas características	26
3.3.1.1 Goethita	27
3.3.1.2 Hematita	28
3.3.1.3 Magnetita	29
3.3.1.4 Akaganeita	29
3.4 Óxidos de ferro modificados	30
3.4.1 Óxidos suportados	30
3.4.2 Óxidos dopados	31
3.4.3 Óxidos ácidos	32
4 PARTE EXPERIMENTAL	35
4.1 Síntese dos óxidos de ferro	35
4.2 Sulfatação dos óxidos de ferro	37
4.3 Testes catalíticos	38
4.3.1 Decomposição de H₂O₂	38
4.3.2 Oxidação de contaminantes orgânicos	39
4.3.3 Adsorção de contaminantes orgânicos	39

4.3.4 Ciclos de degradação do azul de metileno	40
4.3.5 Reativação do catalisador sulfatado	40
4.3.6 Ciclos de degradação do azul de metileno utilizando os catalisadores reativados ..	42
4.4 Caracterizações dos catalisadores Gt, Hm, Fe-OS, Fe-OSc, Fe-OSS e Fe-OSSc.....	42
4.4.1 Difração de Raios X (DRX).....	42
4.4.2 Isotermas de Fisissorção de Nitrogênio	42
4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS).....	43
4.4.4 Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com reflexão total atenuada (FTIR-ATR).....	43
4.4.5 Estudo teórico	43
4.4.6 Acidez Superficial.....	43
4.4.7 Análises Térmicas	44
4.4.8 Espectroscopia Raman	44
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1 Caracterização dos catalisadores	44
5.1.1 Difração de Raios X (DRX).....	44
5.1.2 Isotermas de Fisissorção de Nitrogênio	48
5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a energia dispersiva de raios X (MEV-EDS)	51
5.1.4 Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com reflexão total atenuada (FTIR-ATR).....	55
5.1.5 Estudo teórico	56
5.1.6 Acidez Superficial.....	58
5.1.7 Análises Térmicas	59
5.1.8 Espectroscopia Raman	62
5.2 Testes catalíticos	63
5.2.1 Decomposição de H ₂ O ₂	63
5.2.2 Oxidação de contaminantes orgânicos.....	65

5.2.3 Ciclos de degradação do azul de metileno	69
5.2.4 Reativação do catalisador sulfatado	70
6 CONCLUSÕES.....	73
REFERÊNCIAS.....	75

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a questão ambiental tornou-se uma preocupação mundial. A grande maioria das nações do mundo reconhece a emergência em buscar soluções aos problemas ambientais, incluindo os decorrentes de atividades industriais.

A indústria têxtil é responsável pela geração de grandes volumes de resíduos com elevada carga orgânica e forte coloração. Evidências sugerem que o descarte inadequado desses corantes tem afetado negativamente o ambiente e a saúde da população humana.

Estudos vêm sendo realizados a fim de desenvolver metodologias que minimizem os impactos causados por esse tipo de contaminação. Catalisadores e adsorventes à base de óxidos de ferro têm sido utilizados em diversos processos de degradação de compostos orgânicos e no tratamento de efluentes. Estudos utilizando óxidos de ferro como catalisadores em Processos Oxidativos Avançados (POA), demonstram que eles são promissores, devido à formação de espécies reativas e oxidantes. A utilização de catalisadores sólidos ácidos nestes processos oxidativos avançados, que possua um microambiente ácido na sua superfície é uma alternativa para melhorar ainda mais a atividade catalítica sem que haja a necessidade de ajustar o pH do meio reacional.

Dessa forma, uma maneira de potencializar a ação do processo sem interferir de maneira direta nas características do meio reacional, tomada como a matriz do efluente ou a solução aquosa contendo a carga orgânica contaminante, seria a alteração na acidez superficial do catalisador por meio da incorporação de grupamentos com característica tipicamente ácida, como sulfatos ou fosfatos (LIU, X. et al., 2013; SUDARSANAM et al., 2018). Dentro deste cenário, sulfatar, por exemplo, a superfície de um sólido torna-se um processo muito interessante, pois visa à geração de um microambiente acídico independente do pH do meio reacional.

Portanto, neste trabalho objetivou-se desenvolver catalisadores que pudessem ser testados quanto suas capacidades catalíticas preparado por meio da sulfatação da superfície de um óxido de ferro, estudar o resultado das modificações empregando técnicas de caracterização específicas e avaliar sua atividade como catalisador heterogêneo na reação de descoloração dos corantes Azul de Metileno, Violeta Cristal e Preto Remazol B.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo desenvolver um catalisador com propriedades catalíticas preparado por meio da sulfatação da superfície de um óxido de ferro, estudar as modificações ocorridas nos catalisadores por meio de técnicas de caracterização, avaliar sua capacidade em atuar como catalisador heterogêneo em sistemas tipo-Fenton e verificar a possibilidade de reuso desse catalisador.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar um óxido e um oxihidróxido de ferro (fases goethita e hematita) com metodologia descrita por Cornell & Schwertman (CORNELL, R. M. S. U.; SCHWERTMANN, U., 2003);
- Incorporar grupos sulfato na superfície dos óxido de ferro sintetizados;
- Estudar o efeito da modificação superficial dos óxidos de ferro provocado pela presença de grupamentos SO_4^{2-} ;
- Estudar as alterações físicas dos catalisadores obtidos antes e após a sulfatação por meio das técnicas de:
 - Termogravimetria (TG/DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA);
 - Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR);
 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado EDS (espectroscopia de raios-X por energia dispersiva);
 - Difração de Raios-X (DRX);
 - Isotermas de Fisissorção de Nitrogênio;
 - Espectroscopia Raman;
 - Acidez superficial;
- Realizar testes de decomposição de H_2O_2 em água e em soluções dos corantes orgânicos azul de metileno, violeta cristal e preto remazol B;
- Realizar testes de adsorção;
- Aplicar os catalisadores preparados em reações de oxidação dos corantes Azul de Metileno, Violeta Cristal e Preto Remazol B.

- Estudar os processos de reuso do catalisador em processos reacionais consecutivos com e sem adição de novas cargas de oxidante;
- Avaliar a capacidade de regeneração das fases ativas do óxido de ferro modificado após diminuição da atividade;

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Contaminantes Orgânicos

Com o desenvolvimento industrial, uma grande quantidade de efluentes vem sendo despejada nos corpos de água. Dessa forma, são acarretados elevados volumes de efluentes contendo diversos subprodutos industriais, que ao serem lançados no ambiente sem tratamento adequado afetam a qualidade da água, ar e solo (SIKDER et al., 2019).

Os corantes provenientes de efluentes industriais têxteis são um dos problemas mais graves, pois estes são extremamente solúveis em água e capazes de pigmentar muito, mesmo estando em baixas concentrações. São produzidos em larga escala e nem sempre recebem o devido tratamento antes de serem descartados no meio ambiente, levando consigo diversas impurezas. Uma vez no meio ambiente, os corantes podem apresentar toxicidade, diminuir o oxigênio dissolvido na água, gerar efeitos genotóxicos nos organismos e reduzir a penetração de luz solar (ROBINSON et al., 2001).

Os corantes são classificados de acordo com sua aplicação e estrutura química, e são compostos por um grupo de átomos conhecidos como grupos cromóforos, responsáveis pela coloração. Esses centros contendo cromóforos são baseados em diversos grupos funcionais, como azo, antraquinona, nitro, arilmetano, carbonilo e outros (CHEQUER et al., 2013).

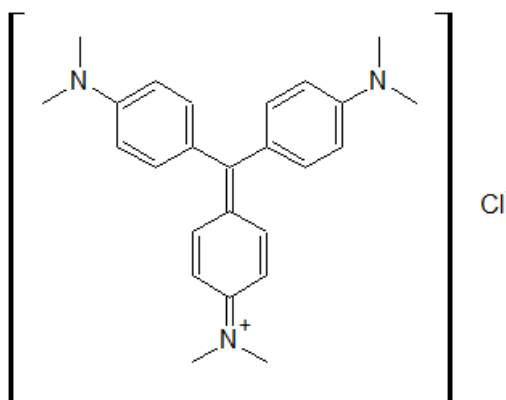
Além da classificação dos corantes poder ser feita em função das suas estruturas, dos grupos cromóforos ou dos heteroátomos presentes, eles podem ser classificados quanto à sua carga. Eles podem ser do tipo catiônico, não iônico ou aniônico.

Os corantes podem ser identificados pelo seu Color Index (Índice Internacional de Cores) que é um banco de dados referência mantido conjuntamente pela *Society of Dyers and Colourists* e a *American Association of Textile Chemists and Colorists*. O *index* é usado por fabricantes e consumidores, como artistas e decoradores, além do setor químico como um todo.

O corante Violeta Cristal é um composto catiônico colorido derivado de aminas cujo nome e número Color Index são Crystal Violet (C.I. 42555), respectivamente. Possui fórmula química $C_{25}H_{30}N_3Cl$, com massa molar $407,98 \text{ g mol}^{-1}$ e comprimento de onda máximo de

584 nm. O Violeta Cristal é um corante que possui estruturas moleculares trifenilmetano, ou seja, é um composto triarilmetano básico potencialmente perigoso. Ele é nocivo por inalação, ingestão, através de contato com a pele e também pode causar irritação ocular grave em seres humanos. Estudos mostram uma ligação entre a longa exposição a esse corante e cânceres (AHMAD, 2009). Sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 1.

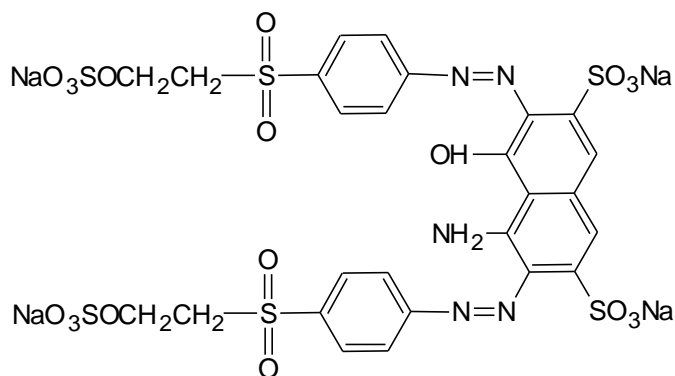
Figura 1 Representação da fórmula estrutural plana da molécula do corante violeta cristal.



Fonte: Do autor (2020).

O Preto de Remazol B é um corante aniônico do grupo azo. Seu Color Index é Reactive Black 5 (C.I. 20505). Possui fórmula química $C_{26}H_{21}N_5O_{19}S_6Na_4$, com massa molar $991,82 \text{ g mol}^{-1}$ e comprimento de onda máximo de 598 nm. É um dos corantes azo utilizado principalmente para tintura e estampagem de fibras celulósicas como algodão e viscose. Ele é um corante muito perigoso e pode gerar intermediários cancerígenos aos humanos (LANGHALS, 2004). Sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 2.

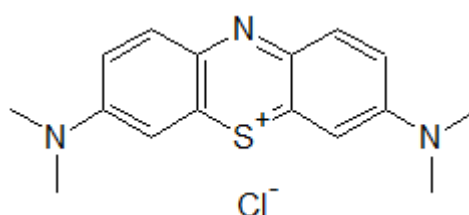
Figura 2 Representação da fórmula estrutural plana da molécula do corante preto remazol B.



Fonte: Do autor (2020).

No contexto do estudo de degradação de corantes, moléculas modelo podem ser normalmente empregadas nos estudos envolvendo novos métodos de remoção de contaminantes orgânicos. O azul de metileno está dentre as várias moléculas utilizadas como modelo. Possui fórmula química $C_{16}H_{18}N_3SCl$ e massa molar $319.85 \text{ g mol}^{-1}$ e comprimento de onda máximo de 665 nm. Ele é um corante catiônico solúvel em água, pouco tóxico, facilmente monitorado por espectroscopia na região UV-visível e apresenta propriedades semelhantes aos corantes têxteis, sendo de difícil degradação. Sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 3.

Figura 3 Representação da fórmula estrutural plana da molécula do corante azul de metileno.



Fonte: Do autor (2020).

3.2 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os tratamentos químicos vêm ganhando um grande destaque para promover a transformação de contaminantes orgânicos em produtos inofensivos ao meio ambiente, uma vez que podem ser capazes de promover a degradação e/ou mineralização de substâncias não biodegradáveis (MANSOURI et al., 2019). Dentre os diversos tratamentos que existem, os Processos Oxidativos Avançados (POA) merecem destaque.

Os POA têm sido amplamente estudados, pois apresentam potencial, como alternativa ou complemento, aos processos convencionais de tratamento de efluentes, uma vez que as espécies reativas geradas como os radicais hidroxila (HO^\bullet), H_2O_2 , O_3 e ânion superóxido ($O_2^{\bullet-}$) podem atuar na oxidação química de diversas substâncias (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018). Outra de suas principais vantagens em comparação com as tecnologias convencionais (os métodos biológicos, físico-químicos e químicos), é a sua capacidade de degradar componentes recalcitrantes com maior probabilidade de não gerar um fluxo de resíduos secundário (DEWIL et al., 2017).

Nos últimos anos, várias pesquisas a respeito do uso de POA foram feitas, principalmente para remoção de cor e de contaminantes orgânicos em efluentes industriais (JIMÉNEZ et al., 2019; MIKLOS et al., 2018).

Os POA mais citados na literatura científica são químicos (processo Fenton e Fenton heterogêneo), fotoquímicos ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, foto-Fenton, fotocatalise heterogênea), sonoquímicos (US, O_3/US , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$, fotocatalise/US, sono-Fenton), e eletroquímicos (oxidação Anódica, eletro-Fenton, fotoeletro-Fenton, sonoeletroquímico, sonoeletro-Fenton) (DEWIL et al., 2017; KANAKARAJU et al., 2018; SHI et al., 2018).

Saleh e Taufik (2019) desenvolveram um trabalho englobando diferentes combinações de POA na tentativa de desenvolver catalisadores heterogêneos compostos por $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{grafeno}$ para degradação dos corantes azul de metileno e vermelho congo. Foi realizado o teste em sistemas tipo-Fenton para a degradação dos corantes em soluções aquosas no escuro ou sob luz e ultrassom, separadamente ou simultaneamente. Os resultados obtidos por eles demonstraram que todos os catalisadores apresentam excelentes atividades durante a reação Fenton e que a incorporação de grafeno acelera significativamente a degradação dos corantes utilizados (SALEH; TAUFIK, 2019).

Um estudo realizado por Özcan e Özcan (2018) envolvendo a aplicação do método eletro-Fenton foi investigada com sucesso na oxidação eletrocatalítica do corante preto-azul de naftol para a descoloração de águas residuárias contendo este corante. Os experimentos revelaram que os radicais hidroxilas produzidos degradaram o corante a uma taxa de oxidação muito alta. Sua total descoloração foi obtida em 180 minutos (ÖZCAN; ÖZCAN, 2018).

Verma e Haritash (2019) investigaram a degradação da amoxicilina utilizando o processo Fenton e processos híbridos tipo Fenton, como foto-Fenton, foto-Fenton solar, sono-Fenton e sono-foto-Fenton. A eficiência em relação à degradação da amoxicilina foi aumentada quando o processo Fenton foi acoplado à iluminação por luz UV, iluminação por luz solar e tratamento por ultrassom com luz ultravioleta (VERMA, M.; HARITASH, 2019).

3.2.1 Processo Fenton

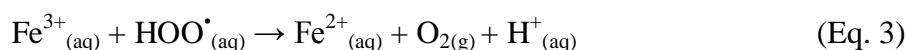
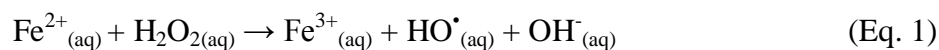
O sistema Fenton é um dos sistemas mais ativos para a oxidação de contaminantes orgânicos em água (MIRZAEI et al., 2017; ZHANG, Y.; ZHOU, 2019d). Esta reatividade é devida à geração de radicais hidroxila, que são espécies oxidantes e não seletivas (CUI et al., 2019; REZGUI et al., 2018; SHI et al., 2018). Os radicais hidroxilas (HO^\bullet), formados nestes processos, apresentam um elevado potencial padrão de redução (2,8 V), sendo, portanto, altamente oxidante como mostra a Tabela 1 (SHIN; YOON; JANG, 2008).

Tabela 1 Potencial de redução de alguns oxidantes em água.

Oxidante	Potencial de redução (V)
·OH	2,80
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
HOO·	1,70
MnO ₄ ⁻	1,69
O ₂	1,36

Fonte: (SHIN et al., 2008)

A primeira proposta de mecanismo radicalar para a decomposição catalítica do H₂O₂ por sais de ferro foi desenvolvida por Haber e Weiss (1934). A reação entre o Fe²⁺ e peróxido de hidrogênio leva à formação de espécies intermediárias do tipo radicais, como mostrado pela Eq. 1. Esta reação é propagada pela redução do Fe³⁺ a Fe²⁺ como evidenciado pela Eq. 2, com a geração de mais radicais (Eq. 3-4) (HABER; WEISS, 1934).



O sistema Fenton, na sua forma clássica, apresenta algumas desvantagens de operação, como por exemplo, o pH do meio reacional, que influencia de forma direta na oxidação (SHI et al., 2018). O pH ótimo para este tipo de reação é o próximo a três, para impedir que o ferro precipite na forma de Fe(OH)₃ (LAW; LEUNG, 2019). Assim, a reação exige quantidades estequiométricas de Fe²⁺ e após a reação, o efluente necessita ser neutralizado para ser descartado, o que gera uma quantidade significativa de hidróxido de ferro, conhecido como lodo. Este lodo, em quantidades grandes, gera uma poluição secundária e deve ser removido e descartado apropriadamente, aumentando o custo do tratamento, o que tem sido apontado como uma das limitações do sistema Fenton clássico (GUO et al., 2017; MIRZAEI et al., 2017).

Outras desvantagens da oxidação de Fenton abrange o alto consumo de produtos químicos, instabilidade do reagente Fenton, perda de oxidante e a dificuldade em otimizar as concentrações dos reagentes (BELLO; ABDUL RAMAN; ASGHAR, 2019).

Com o propósito de superar as desvantagens do Fenton clássico e não se limitar em pH ótimo próximo a 3, novos estudos empregam o uso de catalisadores em fase sólida (ARIMI,

2017; GUO et al., 2017; TIAN, X. et al., 2017). O precursor inicial passa a ser uma fonte de ferro, como sistemas imobilizados de ferro em uma matriz ou mesmo óxidos de ferro, de modo que as reações catalíticas ocorrem no sítio ativo na superfície do catalisador sólido, podendo impedir a lixiviação dos íons ferro, estendendo a faixa de pH de trabalho e, conseqüentemente, redução na produção de lodo $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (ZHANG et al., 2019a).

3.2.2 Processo tipo-Fenton

O processo tipo-Fenton ou Fenton heterogêneo tem despertado grande interesse para aplicação em diversos estudos devido às suas vantagens desse processo frente ao Fenton clássico. Isso porque ele possibilita a reação em uma ampla faixa de pH, extinguindo-se assim, a necessidade de acidificação e neutralização do efluente, evitando assim a formação de lodo; além da facilidade de recuperação do catalisador ao final do processo, uma vez que o mesmo se encontra na fase sólida (BENZAQUÉN et al., 2017; ZHANG et al., 2019a).

Os estudos em torno da utilização do ferro sólido são direcionados principalmente por meio da utilização de ferro zero valente, óxidos de ferro (como por exemplo, goethita $\alpha\text{-FeOOH}$, hematita Fe_2O_3 , magnetita Fe_3O_4 e Fe^0/Fe) e ferro suportado em matrizes porosas como argilas, zeólitas, aluminas, etc (HE et al., 2016; WANG, J. L.; XU, 2012).

Zhang e colaboradores (2019) empregaram o $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como um catalisador para a reação foto-Fenton e demonstraram que o fenol e vários corantes como rodamina B, laranja de metila e alizarina vermelha podem ser degradados por meio dessa reação (ZHANG, Y. et al., 2019c).

Augusto e colaboradores (2018) utilizaram rejeitos de minério de ferro como catalisadores para a oxidação do fármaco paracetamol e corantes por processo Fenton heterogêneo. Os catalisadores removeram cerca de 62% do azul de metileno, enquanto para moléculas dos fármacos rodamina B e paracetamol a remoção alcançou valores superiores a 90%. Os catalisadores foram recuperados por filtração, seco em estufa e reutilizado mantendo a mesma proporção do peso do catalisador, volume da solução de azul de metileno e H_2O_2 . O catalisador foi utilizado em 5 ciclos de reação sem perda significativa da atividade (AUGUSTO et al., 2018).

3.3 Catalisadores contendo óxidos de ferro

Diversos metais de transição, como Au, Pt, Pd, Ru e Rh, podem ser utilizados como promotores em sistemas de oxidação na remoção de compostos orgânicos por causa de sua alta atividade e seletividade, mas são escassos e por consequência, caros. Os metais

abundantes e, portanto, mais baratos como por exemplo, Mn, Fe, Co, Ni e Cu podem ser promotores substitutos por apresentarem propriedades comparáveis (KAUSHIK; MOORES, 2017). Dentre esses, o ferro tem sido largamente estudado e utilizado, pois apresenta uma série de vantagens frente aos demais metais, dentre os quais se destaca por ser o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, sendo de fácil obtenção, o que lhe confere baixo custo, apresentar-se em diferentes fases e, conseqüentemente, com diferentes estados de oxidação e, além disso, não possuir efeito tóxico ao meio ambiente (AKBARI et al., 2018).

Os óxidos de ferro estão presentes em diferentes componentes do sistema global. A maior parte do ferro encontrado na crosta terrestre está presente originalmente como Fe^{2+} , mas a ação oxidante da atmosfera rapidamente o converte em Fe^{3+} . Os óxidos de ferro podem ser amarelo, marrom ou vermelho dependendo da estrutura do composto e da concentração do metal. Além de serem comuns na natureza, os óxidos de ferro podem ser facilmente sintetizados em laboratório (CORNELL, R. M. S. U.; SCHWERTMANN, U., 2003).

Diversos estudos têm mostrado que formas comuns de diferentes óxidos de ferro podem também catalisar a oxidação de compostos orgânicos pelo H_2O_2 , visando à substituição do ferro solúvel em um sistema que se torna heterogêneo. Nosso grupo de pesquisa contribui para esses estudos e possui alguns trabalhos onde foram utilizados óxidos de ferro em diferentes fases, como a goethita, hematita e magnetita. Alguns deles são (FERREIRA et al., 2016; GUIMARÃES et al., 2013; GUIMARÃES et al., 2008; MESQUITA et al., 2016). Outros trabalhos encontrados na literatura também podem ser citados (DE LA PLATA; ALFANO; CASSANO, 2010; DEMARCHIS et al., 2015; HASSAN et al., 2016; LIANG et al., 2014; POURAN et al., 2015; WANG, Y. et al., 2015).

3.3.1 Óxidos de ferro e suas características

Existem 16 tipos de óxidos de ferro. Estes compostos são óxidos, hidróxidos ou óxido-hidróxido, e comumente chamados de óxidos de ferro. Eles são compostos químicos formados basicamente por Fe e O/OH. Em sua maioria, o ferro se encontra na forma trivalente (CORNELL, R. M. S. U.; SCHWERTMANN, U., 2003).

Os óxidos de ferro consistem de matrizes compactas na qual os interstícios são parcialmente preenchidos com ferro divalente ou trivalente predominantemente em geometria octaédrica, mas em alguns casos, em coordenação tetraédrica. Os vários óxidos diferem no modo como as unidades estruturais básicas ($Fe(O,OH)_6$ ou $Fe(O)_4$) estão dispostas no espaço (CORNELL, R. M. S. U.; SCHWERTMANN, U., 2003).

Os óxidos de ferro são compostos que possuem baixa solubilidade, o que acarreta uma alta estabilidade, principalmente nos óxidos de Fe^{3+} , possuem cores distintas, sendo que para maior concentração de Fe^{2+} tende a atingir um preto mais intenso, enquanto aqueles com uma concentração maior de Fe^{3+} possuem uma coloração mais castanha avermelhada. Outra característica dos óxidos de ferro é sua alta energia de cristalização. Muitas vezes, eles formam cristais minúsculos tanto em ambientes naturais quanto os sintetizados (CORNELL, R. M. S. U.; SCHWERTMANN, U., 2003).

Para identificar as fases dos óxidos de ferro, são utilizadas letras gregas. O uso de letras gregas era uma antiga prática comum em química para distinguir compostos que possuíam a mesma composição, mas com propriedades diferentes (SANTOS; SANTOS; TOLEDO, 2000). Como é o caso da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), em que a letra α é usada para diferenciá-la da maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) que apresenta a mesma fórmula química; e também da goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), em que a letra α é usada para diferenciá-la tanto da akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$) quanto da lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), entre outros.

A seguir são apresentadas características de algumas fases de óxidos de ferro existentes.

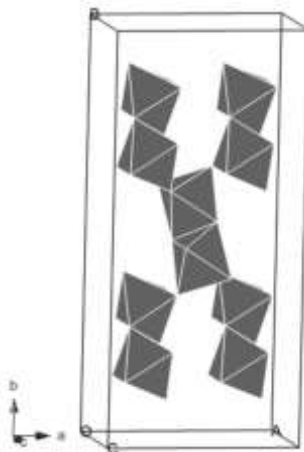
3.3.1.1 Goethita

A goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) é um óxido de ferro largamente utilizado em diferentes trabalhos científicos. Ele serve como um sistema modelo para uma grande variedade de investigações, em parte porque sua estrutura superficial e morfologia do cristal são bem caracterizadas e em parte porque é o óxido de ferro mais encontrado em ambientes naturais (CORNELL, R. M. S. U.; SCHWERTMANN, U., 2003).

A goethita é um mineral do grupo dos oxihidróxido. Ela possui uma estrutura ortorrômbica com cada íon Fe^{3+} coordenado com três O^{2-} e três OH^- , formando octaédricos, como mostra a Figura 4. Possui comportamento antiferromagnético e estrutura termicamente estável até temperaturas em torno de 200°C , quando começa a sofrer desidroxilação convertendo sua estrutura a hematita (CORNELL, R. M. S. U.; SCHWERTMANN, U., 2003; LIU; GAO, 2006; PONOMAR, 2018).

A goethita apresenta partículas com dimensões nanométricas tanto para as que são formadas naturalmente quanto para o as sintetizadas em laboratório. Dependendo do ambiente de transformação e das condições sintéticas, a goethita pode obter uma área superficial específica alta quando comparada a outros óxidos de ferro (LIU; CHEN; FROST, 2014).

Figura 4 Representação da estrutura cristalina da goethita.



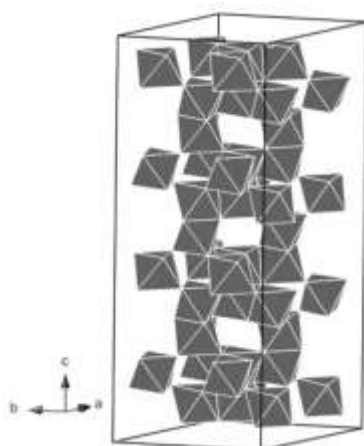
Fonte: (PEREIRA; OLIVEIRA; MURAD, 2012).

3.3.1.2 Hematita

A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) apresenta célula unitária hexagonal formada por pares de $\text{Fe}(\text{O})_6$ octaédricos ligados, com dois terços dos sítios ocupados por Fe^{3+} e o restante arranjado regularmente, formando anéis hexagonais de octaedros, conforme a Figura 5. O compartilhamento de faces é realizado por uma ligeira distorção dos octaedros, o que causa um deslocamento regular dos íons férricos. Essa distorção e a ausência de ligações de hidrogênio fazem com que ela seja uma estrutura compacta (SCHWERTMANN; CORNELL, 2000).

Dentre todos os óxidos de ferro, a hematita se destaca apresentando benefícios como o baixo custo, boa estabilidade em soluções aquosas e compatibilidade ambiental. Diante disso, ela foi escolhida como principal óxido a ser estudado no presente trabalho.

Figura 5 Representação da estrutura cristalina da hematita.



Fonte: (PEREIRA et al., 2012).

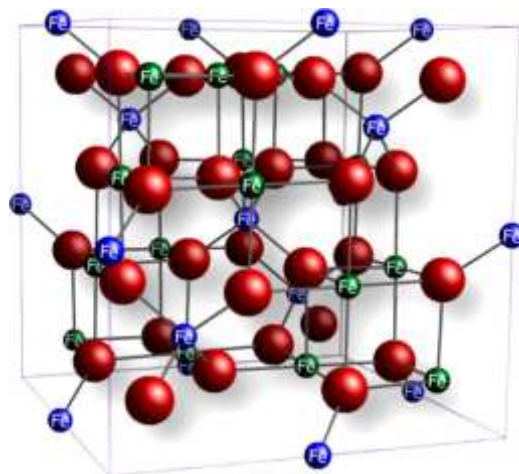
3.3.1.3 Magnetita

A magnetita (Fe_3O_4), Figura 6, difere dos outros óxidos por possuir íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em sua estrutura. Consequentemente, ela não é termodinamicamente estável em condições normais de temperatura e pressão. Os cristais sintéticos de magnetita são geralmente muito pequenos (<100 nm) e podem, se não estiverem protegidos contra o oxigênio atmosférico, oxidar durante a síntese ou depois disso (SCHWERTMANN; CORNELL, 2000).

A magnetita apresenta um sistema de cristalização cúbico com estrutura do tipo espinélio invertido. Sua célula unitária apresenta oito íons Fe^{3+} localizados no sítio tetraédrico e no sítio octaédrico apresenta oito íons Fe^{3+} e oito Fe^{2+} (CORNELL, R. M. S. U.; SCHWERTMANN, U., 2003).

Apesar de não ser muito estável em atmosfera de O_2 , a magnetita tem sido relatada como um catalisador eficiente para processos tipo-Fenton devido suas propriedades magnéticas e redox (PEREIRA et al., 2012).

Figura 6 Representação da estrutura cristalina da magnetita.



Legenda: Representação da cela unitária da magnetita. Íons ferro octaédricos em verde, tetraédricos em azul e oxigênio em vermelho.

Fonte: (USMAN et al., 2018).

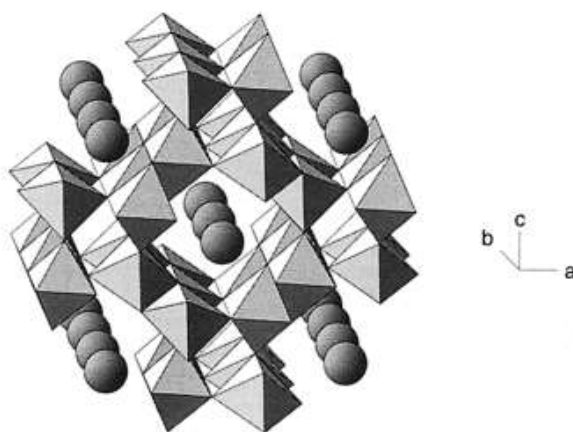
3.3.1.4 Akaganeita

Akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$) é preparada por meio da hidrólise de uma solução de cloreto de ferro (III). Ela tem uma estrutura tetragonal consistindo de cadeias duplas de octaedros compartilhados por arestas com cadeias adjacentes para formar canais que podem ser

ocupados por íons cloreto e moléculas de água (RAMALINGAM; PRIYADHARSINI; CHANDRASEKARAN, 2011), conforme a Figura 7. A akaganeita apresenta duas morfologias: cristais em forma de charuto ou somatoides e cristais muito semelhantes a bastonetes (SCHWERTMANN; CORNELL, 2000).

De acordo com a literatura, poucos estudos foram desenvolvidos utilizando akaganeita para catálise. Uma das razões pode ser sua instabilidade térmica (CORNELL, R. M. S. U.; SCHWERTMANN, U., 2003; PEREIRA et al., 2012).

Figura 7 Representação da estrutura cristalina da akaganeita.



Fonte: (CORNELL, R. M. S. U.; SCHWERTMANN, U., 2003).

3.4 Óxidos de ferro modificados

Apesar dos óxidos de ferro como a goethita e hematita, por exemplo, serem preparados como catalisadores para sistemas tipo Fenton, eles oferecem uma baixa atividade catalítica em meios reacionais com pH neutro. Na tentativa de melhorar a atividade catalítica dos óxidos de ferro, diferentes modificações químicas são propostas na literatura acadêmica. Algumas dessas modificações serão apresentadas a seguir:

3.4.1 Óxidos suportados

A nomenclatura 'óxido disperso' é empregada para identificar um tipo de alteração química que consiste na dispersão de um óxido, cataliticamente ativo, sobre uma substância que atuará como suporte, podendo possuir atividade semelhante a do óxido ou não. O material utilizado como suporte de possuir elevada área superficial específica, alta porosidade e

resistência mecânica. O óxido suportado pode, ainda, melhorar o tempo de vida e a seletividade do catalisador (MISHRA; MEHTA; BASU, 2018).

Neste tipo de processo normalmente são empregadas aluminas, argilas e zeólitas como suporte para metais e/ou óxidos de metais de transição. A alumina é amplamente utilizada em catálise como suporte da fase ativa devido ao seu baixo custo e por promover a estabilidade térmica e maior dispersão das espécies com atividade catalítica, uma vez que possui elevada área superficial (BARARPOUR; KARAMI; MAHINPEY, 2019; RAMIREZ et al., 2018).

Sétifi e colaboradores (2019) sintetizaram nanopartículas de goethita imobilizadas na superfície de uma argila para ser utilizada como catalisador na degradação do fármaco naproxeno. Além de aumentar a eficiência catalítica do material, a capacidade de reutilização do nanocompósito foi examinada em várias execuções consecutivas, e a eficiência de degradação diminuiu apenas 5% após 4 execuções repetidas (SÉTIFI et al., 2019).

Soriano e colaboradores (2015) sintetizaram óxido de vanádio suportado em heteroestruturas de argila porosa para oxidação seletiva de H_2S a enxofre elementar. O estudo revelou que o teor de vanádio está diretamente relacionado com a atividade catalítica, sendo os catalisadores com maior teor de vanádio são mais ativos e seletivos. Além disso, os catalisadores com maior teor de vanádio exibiram uma maior resistência à desativação (SORIANO et al., 2015).

3.4.2 Óxidos dopados

O processo de dopagem consiste na substituição isomórfica parcial de átomos na estrutura de um óxido. Neste tipo de procedimento não ocorrem transição da fase do óxido inicial para uma fase diferente, uma vez que, a diferença na relação carga/raio entre os átomos originais do óxido e o átomo substituinte não são grandes o suficiente para promover tal mudança. Segundo (SCHWERTMANN; CARLSON, 1994), a substituição isomórfica de ferro por alumínio é um fenômeno natural comum que pode ocorrer nas goethitas e hematitas.

Os metais de transição incorporados ao catalisador podem aumentar a área específica, o volume de poros, o grau de dispersão e diminuir o tamanho da partícula, o que influencia positivamente na atividade catalítica dos materiais (CORNELL, R. M. S. U.; SCHWERTMANN, U., 2003; PAGANINI et al., 2019).

Rout e colaboradores (2014) desenvolveram um estudo sobre goethita dopada com Mg. Os resultados revelaram que com o aumento do teor de Mg substituído na estrutura da goethita resultou em aumento da área superficial do óxido. O óxido dopado foi capaz de adsorver duas vezes mais os íons Pb (II), Cd (II), Cu (II) e Zn (II) (ROUT et al., 2014).

Li e colaboradores (2016) estudaram os efeitos da goethita dopada com Al. Os resultados demonstraram que o aumento do teor de Al na goethita levou a uma redução na cristalinidade, aumento na área superficial e alteração da morfologia do formato de agulha para granular. A capacidade de adsorção de íons fosfato aumentou com o aumento do teor de Al (LI, W. et al., 2016).

A atividade fotoeletroquímica de hematita dopada com Ta foi relatada em pesquisa desenvolvida por Li e colaboradores (2017). Estudos teóricos revelaram que a dopagem da hematita com Ta é energeticamente favorável e que os defeitos gerados na superfície do óxido em consequência da dopagem facilitaram as transferências eletrônicas do material (LI, H. et al., 2017).

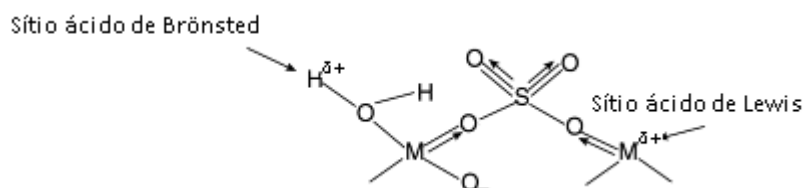
3.4.3 Óxidos ácidos

A fim de melhorar a atividade catalítica dos óxidos de ferro, é sugerida a incorporação de sítios ácidos na superfície do catalisador tipo-Fenton e que, conseqüentemente, possa melhorar a atividade catalítica sem que haja a necessidade de ajustar o pH do meio reacional (WANG, J. et al., 2017).

Uma possibilidade para o aumento da eficiência em sistema tipo-Fenton, regida pelo princípio do potencial redox do radical hidroxila, seria a alteração na acidez superficial por meio da incorporação de grupamentos sulfato ou fosfato (KAUR; WANCHOO; TOOR, 2016). O microambiente de baixo pH pode aumentar o potencial de oxidação dos radicais formados e, conseqüentemente, potencializa o sistema Fenton heterogêneo (TIAN, S. et al., 2013).

A adsorção de vários ânions, particularmente os ânions de sulfato e fosfato em óxidos, tem sido uma das propostas de tentativa de melhorar a atividade catalítica do processo (MEKHEMER, 2006). Considera-se que o aumento da atividade é consequência do aumento da acidez superficial do óxido modificado. A modificação de óxidos metálicos com ânions sulfato podem gerar uma acidez muito forte, devido a formação de sítios catalíticos superácidos, que são eficientes em diversos tipos de reação (ALHASSAN et al., 2014). Essa superacidez é atribuída à formação de sítios ácidos de Lewis que são vizinhos de sítios ácidos de Brönsted e, juntos, aumentam a acidez superficial. Os sítios ácidos de Lewis aparecem devido ao efeito indutor exercido pelo sulfato em relação ao íon metálico que fica deficiente de elétrons. Já os sítios de Brönsted são formados pela presença de água, como observado na Figura 8 (NODA et al., 2005).

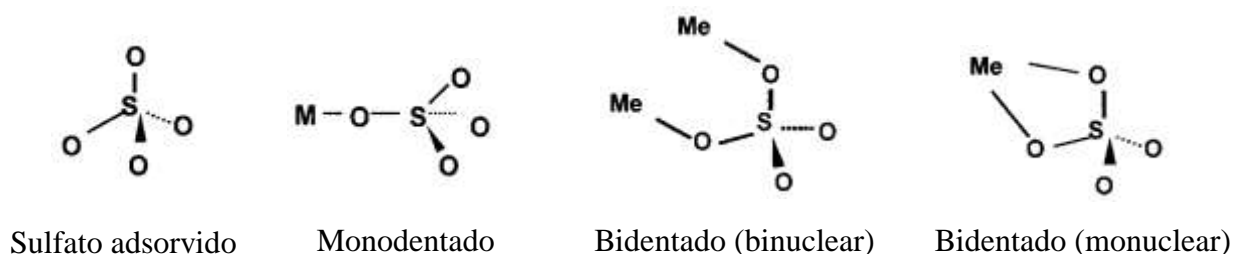
Figura 8 Representação dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis em óxido sulfatado.



Fonte: Adaptado (NODA et al., 2005).

O sulfato pode estar ligado ao metal de diferentes formas, como mostra a Figura 9. Acredita-se que essas diferenças podem estar relacionadas com o pH da solução durante a síntese do óxido. Em pH inferior a 6 é mais propenso que o sulfato forme um complexo com o óxido. Já em pH superior a 6 a tendência é que ocorra apenas uma adsorção do sulfato na superfície do óxido (PEAK; FORD; SPARKS, 1999). Estudos espectroscópicos de infravermelho de adsorção de sulfato em goethita e hematita revelaram a formação de complexos superficiais binucleares bidentados em ambos os sólidos (PARFITT; SMART, 1978; TURNER; KRAMER, 1991). Já Persson e Lövgren (1996) concluíram em seu trabalho que o sulfato estava apenas adsorvido na superfície da goethita (PERSSON; LÖVGREN, 1996). Eggleston e colaboradores (1998) e Hug (1997) concluíram em seus trabalhos que o sulfato formou complexos superficiais monodentado com a hematita (EGGLESTON et al., 1998; HUG, 1997).

Figura 9 Representação das diferentes formas que o grupo sulfato pode se ligar a um óxido.



Fonte: (PEAK et al., 1999).

Wu e colaboradores (2013) realizaram um estudo utilizando um catalisador sólido superácido $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_x^{2+}\text{Zr}_x\text{O}_3$ que apresentou alta atividade para a degradação de corante azo na reação foto-Fenton sob irradiação de luz visível em pH 6 e também em condições alcalinas (WU, Y. et al., 2013).

Devi e colaboradores (2013) realizaram a degradação do corante Alizarina Vermelho S utilizando processos Fenton heterogêneos $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e Fenton heterogêneos modificados $\text{Fe}^0/\text{persulfato de amônio}/\text{UV}$, onde a influência de ânions inorgânicos tais como cloreto (Cl^-) e sulfato (SO_4^{2-}) sobre estes processos foram investigados (DEVI et al., 2013).

Clearfield e colaboradores (1994) exploraram o método pelo qual o íon sulfato liga-se à superfície das partículas de zircônia. Concluíram que a superacidez da zircônia sulfatada surge da presença de grupos de bissulfato isolados que atuam em conjunto com sítios ácidos de Lewis presentes nos óxidos (CLEARFIELD; SERRETTE; KHAZI-SYED, 1994).

Uma prática comum para determinar a conformação de ligantes em diferentes compostos é por meio de métodos teóricos. A teoria do funcional da densidade (DFT) tem sido ao longo dos últimos anos uma das ferramentas mais utilizadas, pois possui maior precisão na reprodução de valores experimentais (ANZLINE et al., 2020).

O seu grande uso está relacionado à utilização da densidade eletrônica para descrever as interações entre os elétrons de diferentes moléculas. A elevada precisão dos resultados eletrônicos calculados utilizando DFT, além da baixa demanda computacional, pois exige poucos recursos computacionais, torna este método um dos mais utilizados (WU, X. et al., 2019).

A fim de diminuir os erros de cálculos nas aproximações entre a energia interna, cinética e potencial, do problema de muitos-corpos interagentes e a energia cinética do sistema de partículas independentes e a interação elétron-elétron desse sistema foram desenvolvidos diferentes funcionais para esta energia. Dentre eles podemos citar o LDA (Aproximação da densidade local), o GGA (Generalized Gradient Approximation), o B3LYP, dentre outros (MARJEWSKI et al., 2018).

Em especial o funcional B3LYP, que é atualmente um dos funcionais de DFT mais utilizado e citado na literatura. Ele é um funcional híbrido, que contém em sua formulação funcionais GGA de troca e correlação e que inclui uma contribuição vinda do método de HF (Hartree–Fock) (VERMA, P.; TRUHLAR, 2020).

4 PARTE EXPERIMENTAL

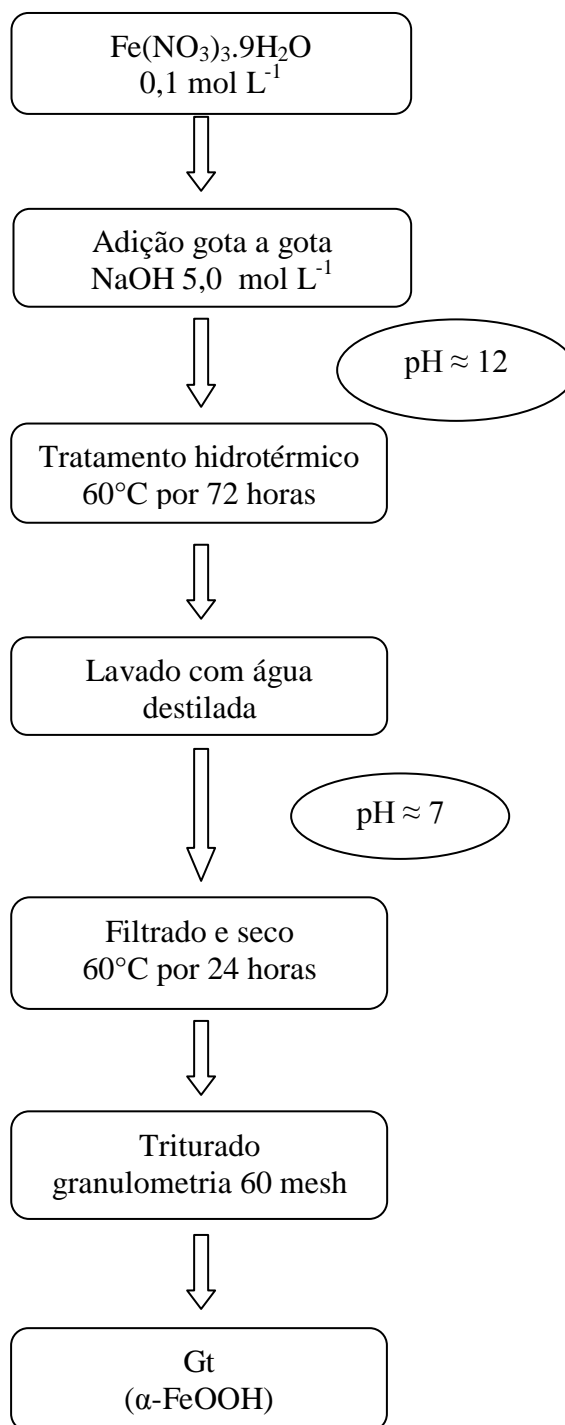
Os experimentos foram conduzidos nos laboratórios 268 e 269 – Laboratório de Catálise Ambiental e Novos Materiais, localizado no Bloco I do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras, no período de maio de 2016 a maio de 2020.

4.1 Síntese dos óxidos de ferro

A metodologia utilizada para a obtenção da goethita (Gt) foi a descrita por Cornell e Schwertmman (2013) e consiste do gotejamento lento de 100 mL de NaOH 5,0 mol L⁻¹ em uma solução 0,1 mol L⁻¹ de Fe(NO₃)₃.9H₂O. A suspensão resultante foi tratada hidrotermicamente a 60°C, durante 72 horas. Após este tempo, o material foi lavado com água destilada, à temperatura ambiente, até a neutralização do pH. Em seguida, foi filtrado e seco, a 60°C, durante 24 horas. Depois de seco foi triturado em moinho de bolas e separado em granulometria de 60 mesh, como mostra a Figura 10.

Uma parte do material foi estocada em recipiente fechado (fase Gt, α-FeOOH). Outra parte foi posta sob o mesmo tratamento térmico a 500°C por 180 min em forno mufla para obtenção da fase sem os grupamentos HO⁻. Foi obtida então a hematita (Hm), Fe₂O₃.

Figura 10 Fluxograma para síntese de óxidos de ferro em fase goethita e hematita por método de coprecipitação.



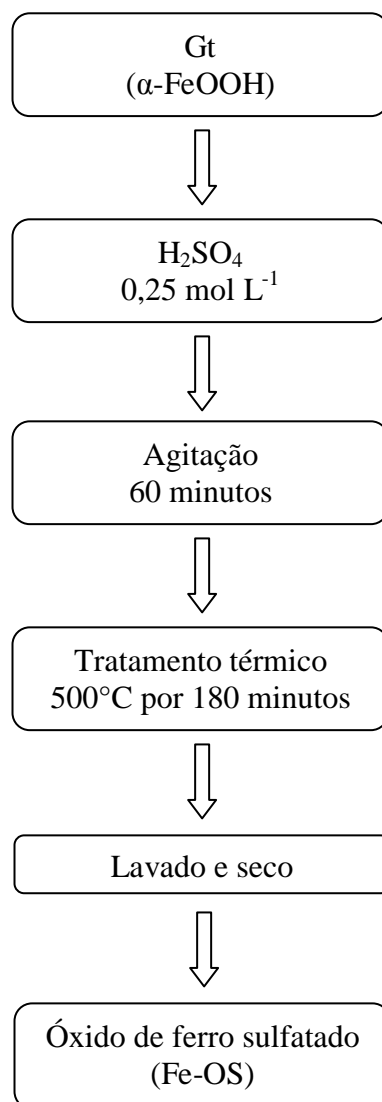
Fonte: Do autor (2020).

4.2 Sulfatação dos óxidos de ferro

A etapa de sulfatação consistiu na incorporação do ânion sulfato sob a superfície do óxido de ferro fase hematita. Como fonte de íons sulfato, foi utilizado o ácido sulfúrico. A metodologia utilizada foi adaptada de Arata (1990). Em seu estudo, ele realizou adição de SO_4^{2-} numa variação de 0,25-0,5 mol/L a vários óxidos metálicos sob temperatura de 500 °C e obteve uma mudança de acidez na superfície desses catalisadores, o que acarretou uma melhora na atividade dos mesmos (ARATA, 1990).

Baseando-se nessa metodologia adotada por Arata (1990), colocou-se a Gt sob tratamento com 0,25 mol L⁻¹ de H₂SO₄, na proporção de 10 mL de solução do ácido por grama de Gt. O sistema foi mantido em agitação por 60 min. Após esse período, foi levado para tratamento térmico a 500°C por 180 min em forno mufla. Em seguida o catalisador foi lavado e seco. Esse catalisador foi denominado Fe-OS. A rota de síntese é ilustrada pelo esquema mostrado na Figura 11.

Figura 11 Fluxograma para síntese de óxido de ferro sulfatado.



Fonte: Do autor (2020).

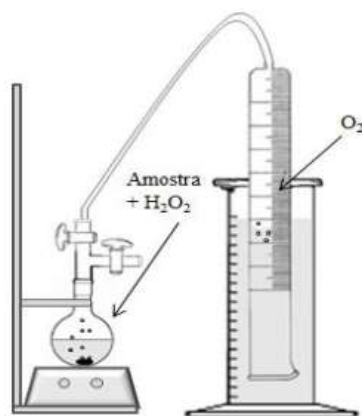
4.3 Testes catalíticos

4.3.1 Decomposição de H₂O₂

Para a decomposição de peróxido de hidrogênio foi utilizado o sistema equalizador de pressão mostrado na Figura 12.

Para tal, foram utilizados 30 mg de cada catalisador, 5 mL de água destilada e 2 mL de H₂O₂ 50% v/v. Essa mistura foi mantida sob agitação vigorosa e à temperatura ambiente, por 20 minutos. O volume de O₂ liberado pela reação foi mensurado, através do deslocamento de água em sistema equalizador de pressão em intervalos de 60 segundos.

Figura 12 Representação do sistema equalizador de pressão utilizado no estudo da atividade dos catalisadores na decomposição de H_2O_2 .



Fonte: (CASTRO, 2017).

O teste foi repetido na presença do composto orgânico ácido ascórbico a 50 mg L^{-1} , que é um composto sequestrador de radicais hidroxilas.

4.3.2 Oxidação de contaminantes orgânicos

As propriedades catalíticas dos catalisadores foram testadas por meio da degradação dos corantes azul de metileno (AM), violeta cristal (VC) e preto remazol B (PR). Os testes catalíticos de degradação dos corantes foram realizados em batelada utilizando-se 10 mg dos catalisadores (Fe-OS e Hm), 9,9 mL da solução de corante 10 mg L^{-1} e 0,1 mL de H_2O_2 50% v/v. Em tempos pré-determinados (3 – 6 – 9 – 12 – 15 – 18 min.) eram retiradas alíquotas que foram monitoradas por UV-VIS em $\lambda_{\text{máx}}$ característico de cada molécula orgânica utilizada, sendo 665 nm, 582 nm e 598 nm, para o AM, VC e PR, respectivamente.

O teste controle foi feito utilizando 10 mL das soluções dos corantes a 10 mg L^{-1} e 0,1 mL do oxidante H_2O_2 50% v/v.

O valor do pH do meio reacional do Fe-OS sem sofrer ajuste foi de 3,0. A fim de manter o mesmo pH reacional para os testes controle e com a Hm, o pH do meio destes foi ajustado para o mesmo valor com HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

4.3.3 Adsorção de contaminantes orgânicos

Os catalisadores preparados foram testados quanto à capacidade de adsorção dos corantes AM, VC e PR. A reação na ausência do oxidante, apenas com o catalisador e o

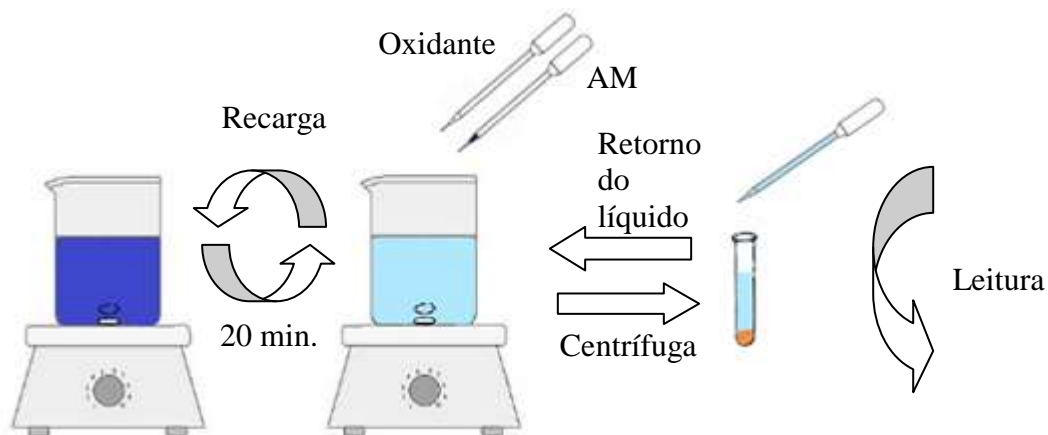
corante foi realizada para avaliar a ocorrência de adsorção do corante na superfície do catalisador. Para isso, foi posto em reação 10 mg de catalisador e 10 mL de corante 10 mg L^{-1} .

O teste de lixiviado de ferro foi realizado após o término do teste de adsorção, onde a solução de AM contendo o catalisador foi centrifugada e filtrada. Em seguida, foram utilizados 5 mL da solução sobrenadante recuperada juntamente com 2 mL de H_2O_2 50% v/v, sob agitação constante durante 20 minutos.

4.3.4 Ciclos de degradação do azul de metileno

Os ciclos de decomposição do azul de metileno foram realizados a fim de determinar a possibilidade de reutilização do catalisador Fe-OS. Para tanto foram realizadas recargas do oxidante e de azul de metileno ao fim de cada ciclo de 20 minutos, assim como esquematizado na Figura 13. Nos intervalos entre as recargas, media-se a absorbância do AM a fim de se determinar se o catalisador perderia atividade após seu constante reuso. O catalisador após o uso (5 ciclos consecutivos) foi denominado, Fe-OSc.

Figura 13 Esquema dos procedimentos realizados para execução dos ciclos de decomposição de azul de metileno.



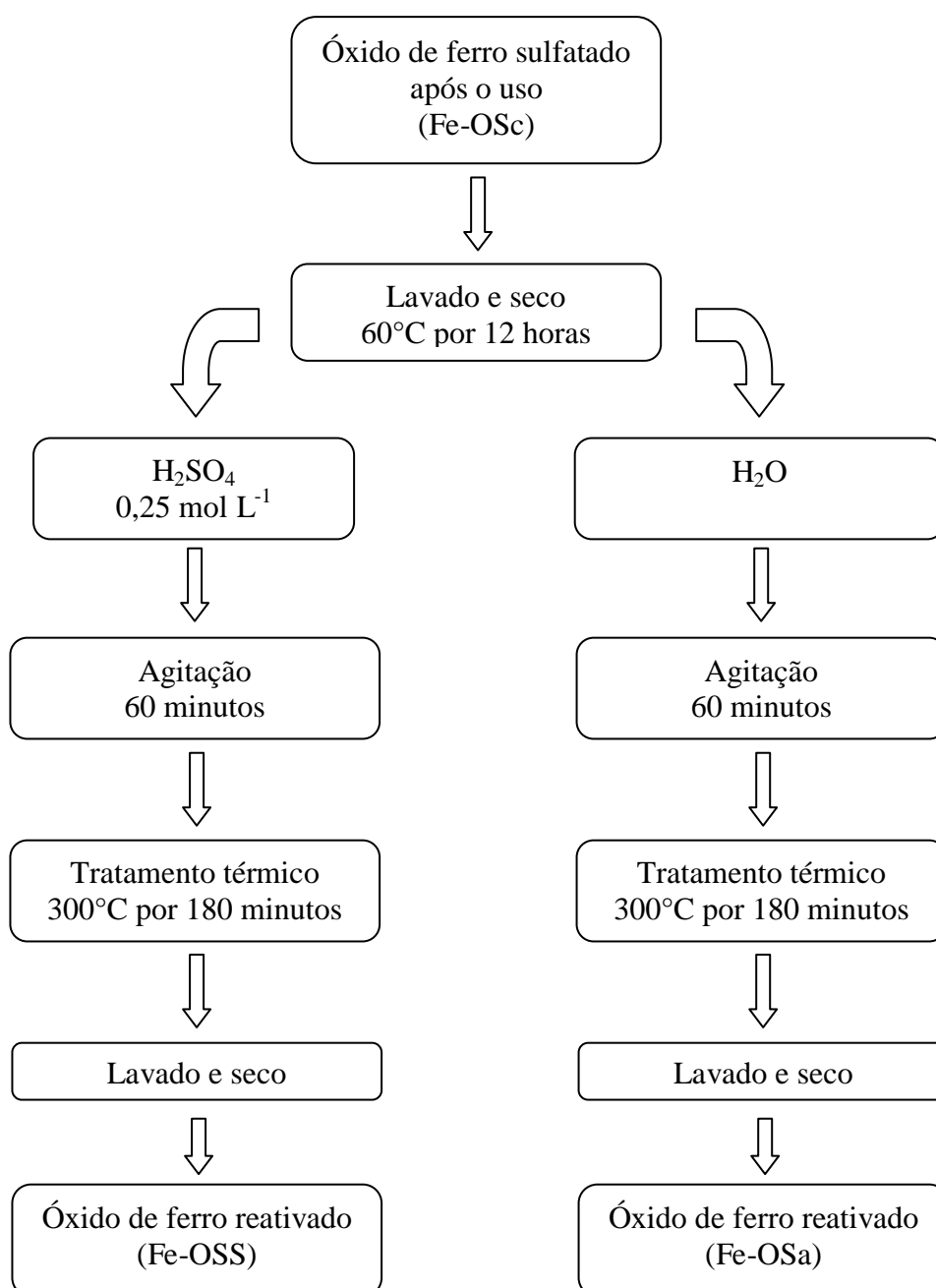
Fonte: Adaptado (CORRÊA, 2017).

4.3.5 Reativação do catalisador sulfatado

A fim de avaliar a possível reativação do catalisador que perdeu atividade, foi esquematizado um sistema de regeneração do mesmo. Depois de detectada a perda de atividade do catalisador no ciclo de degradação do azul de metileno, o Fe-OSc foi filtrado, lavado e seco em estufa a 60°C por 12 horas. Em seguida, esse material foi dividido em duas porções, onde uma foi submetida a tratamento com solução de H_2SO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, com a

proporção de 10 mL de solução do ácido por grama de óxido tratado, denominado Fe-OSS. A outra foi tratada apenas com 10 mL de H₂O por grama de óxido tratado e denominado Fe-OSa. Ambas as porções foram deixadas em agitação por 60 minutos e, em seguida, levadas ao forno mufla 300°C por 180 minutos. Como é uma tentativa de recuperar a atividade catalítica do catalisador, a temperatura de 300 °C é o suficiente para limpar a superfície do catalisador possivelmente envenenada por moléculas de corante. Após o tratamento térmico, os catalisadores Fe-OSS e Fe-OSa foram lavados e secos, conforme disposto na Figura 14.

Figura 14 Fluxograma para reativação do óxido de ferro sulfatado.



Fonte: Do autor (2020).

4.3.6 Ciclos de degradação do azul de metileno utilizando os catalisadores reativados

Por fim, para avaliar o catalisador reativado Fe-OSS, foram realizados os mesmos testes do ciclo anterior, conforme apresentado na seção 4.3.4. Os volumes de oxidante e azul de metileno foram corrigidos no intuito de reduzir o efeito da variação de volume após a adição de azul de metileno concentrado, a fim de obter uma concentração final de 10 mg L⁻¹. As leituras foram executadas a cada 20 minutos, onde retirava-se um volume do sistema o qual era centrifugado e então realizada a leitura por meio da espectroscopia de UV-VIS. O líquido era então retornado para o sistema, realizava-se as recargas tanto do oxidante quanto do corante, e então reiniciava-se o sistema. Ao fim dos 15 ciclos, o catalisador obtido foi denominado Fe-OSSc. O esquema representativo do procedimento realizado está disposto na Figura 13 da seção 4.3.4.

A mesma metodologia utilizada para o Fe-OSS foi empregada para o Fe-OSa e ciclos de degradação do AM foram realizados.

4.4 Caracterizações dos catalisadores Gt, Hm, Fe-OS, Fe-OSc, Fe-OSS e Fe-OSSc

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Acidez superficial, Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com reflexão total atenuada (FTIR-ATR) e as Análises térmicas foram realizadas no Laboratório de Catálise e Novos Materiais do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras. Já as análises de Difratometria de Raios X, Isotermas de Fisissorção de Nitrogênio e Espectroscopia Raman foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

4.4.1 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos pelo método do pó e registrados usando um difratômetro da marca Shimadzu, modelo DRX 6000, com radiação CuK α ($\lambda = 0,15406$ nm). Este instrumento foi operado com tensão de 30 kV e corrente de 30 mA em modo de exploração contínua a uma velocidade de 2° min⁻¹ com uma largura de passo de 0,02° a uma faixa de varredura (2θ) de 18° a 80°.

4.4.2 Isotermas de Fisissorção de Nitrogênio

As isotermas foram obtidas a partir dos dados de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K em equipamento Micromeritics ASAP 2020. Todas as amostras dos catalisadores foram

pré-tratadas (desgaseificadas) por aquecimento a 80°C sob vácuo até atingirem uma pressão de desgaseificação inferior a 20 μmHg . A área superficial específica (ASS) foi calculada empregando equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS)

A morfologia dos catalisadores foi analisada por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio eletrônico LEO EVO 40XVP, usando uma tensão de 25 kV. As amostras foram colocadas sobre a superfície do suporte de alumínio coberto com fita de carbono dupla face. Os materiais foram cobertos com uma camada delgada de carbono em um evaporador (Balzers SCD050). Os elementos foram mapeados por energia dispersiva de raios X, em um equipamento EDS/INCA 350 e os elementos foram mapeados.

4.4.4 Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com reflexão total atenuada (FTIR-ATR)

Os espectros, na região do infravermelho, foram obtidos em um equipamento de reflectância total atenuada (ATR), Piker Technologies modelo GladiATR, com faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 16 scans. Os catalisadores, em forma de pó, foram submetidos sem nenhum pré-tratamento às análises.

4.4.5 Estudo teórico

Cálculos baseados na teoria do funcional de densidade (The Density Functional Theory - DFT) foram realizados para investigar o modo de interação dos grupos sulfatos com os sítios de ferro (III) octaédrico da hematita. Para isso o funcional de densidade híbrido B3LYP foi utilizado (LEE; YANG; PARR, 1988), com o conjunto de base atômica CBSB7, que é bem estabelecido para fornecer resultados confiáveis de estruturas e energias de ligação de compostos orgânicos e inorgânicos (MONTGOMERY et al., 2000). Os cálculos de frequências vibracionais foram realizados para cada geometria otimizada com sucesso, de modo a se caracterizar a estrutura obtida como um mínimo ou estado de transição. Todos os cálculos foram realizados no programa Gaussian09 (Gaussian09).

4.4.6 Acidez Superficial

A acidez superficial dos catalisadores foi avaliada por meio de retrotitulação dos grupos ácidos. Aproximadamente 0,75 g de cada catalisador foram colocados em contato com 25 mL de uma solução 0,05 mol L^{-1} de NaOH e deixados em agitação por 24 horas.

Então, tendo os grupos ácidos neutralizados, alíquotas de 5 mL de cada sobrenadante foram retiradas e adicionadas a 10 mL de uma solução de HCl 0,05 mol L⁻¹. As soluções foram borbulhadas com N₂ por 3 horas e então o excesso de HCl foi titulado com NaOH 0,05 mol L⁻¹ em titulador potenciométrico Metrohm modelo TITRANDO 904.

4.4.7 Análises Térmicas

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando-se o aparelho TG-DTA modelo 8065 D1, da Shimadzu. Foi utilizado um termistor de Pt e α -Al₂O₃, como material de referência. Cerca de 5,0 mg dos catalisadores foram aquecidos continuamente com temperatura variando de 30 a 750 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio.

4.4.8 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas usando um espectrômetro FT-Raman (Bruker RAM II com um detector Ge) equipado com um laser Nd: YAG com o comprimento de onda centrado em 1064 nm.

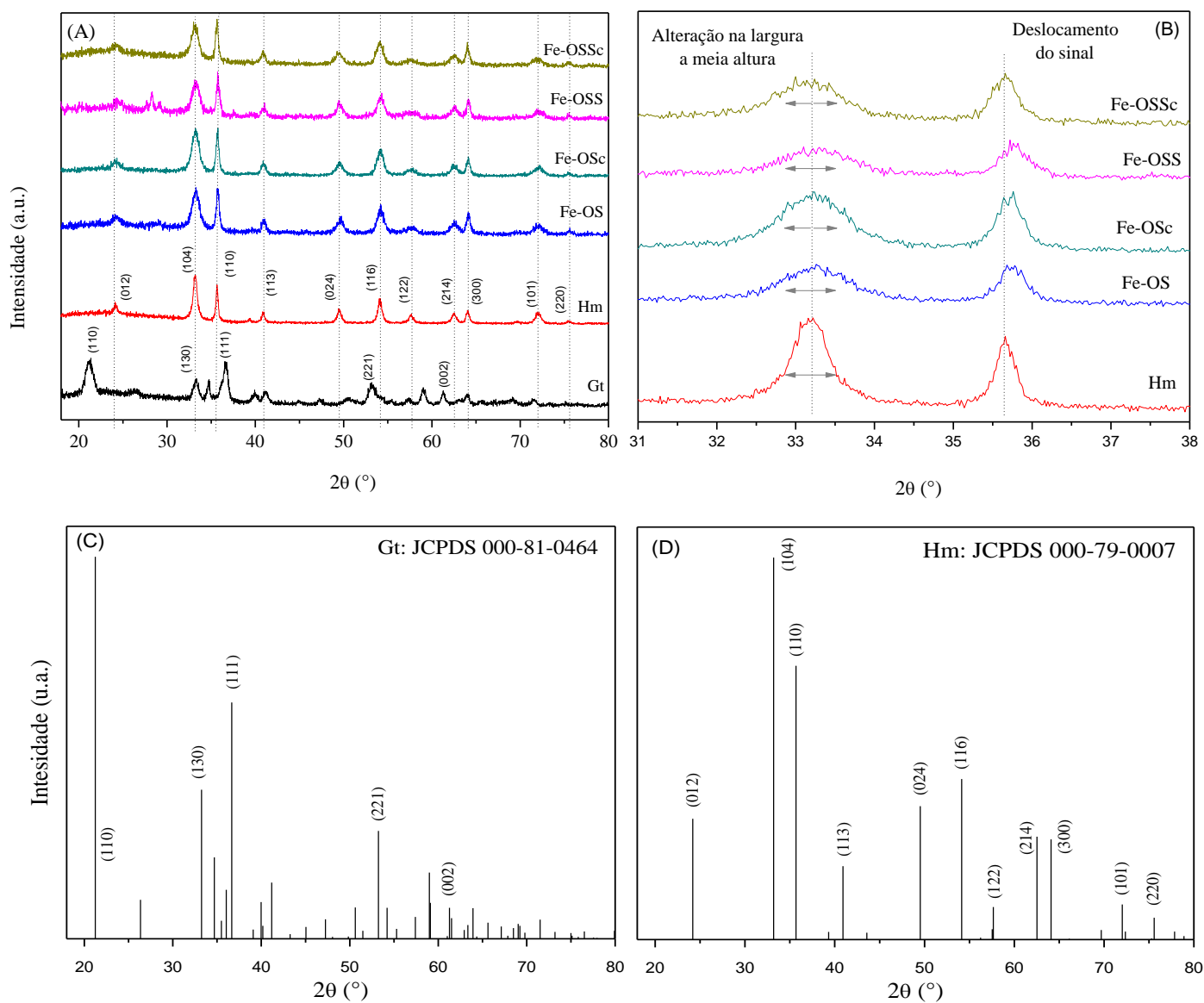
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos catalisadores

5.1.1 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos catalisadores à base de óxido de ferro estão dispostos na Figura 15.

Figura 15 Difratomogramas de raios X para 2θ variando de 18° a 80° : (A) amostras de Gt; Hm; Fe-OS; Fe-OSc; Fe-OSS e Fe-OSSc. (B) Comparação na largura à meia altura da reflexão (104) da fase hematita e deslocamento do sinal das amostras. Padrões de difração de raios X descritas nas fichas JCPDS para (C) goethita (JCPDS 000-81-0464) e (D) hematita (JCPDS 000-79-0007) referentes ao banco de dados Search-Match.



Fonte: Do autor (2020).

As fases de ferro obtidas podem ser confirmadas pelos difratogramas dispostos na Figura 15 (A). Nele é possível notar a presença das reflexões dos planos (110), (130), (111), (221) e (002) característicos de óxido de ferro na fase goethita, da Gt sintetizada. As reflexões estão

de acordo com as difrações descritas na ficha JCPDS número 000-81-0464 para uma amostra padrão de goethita (Figura 15 (C)).

A goethita é o óxido hidróxido de ferro termodinamicamente mais estável em condições de temperatura ambiente (25°C) e pressão atmosférica (~1atm). Contudo, a literatura cita que uma goethita pura apresenta perda dos grupamentos HO em temperaturas compreendidas entre 250 e 400 °C, convertendo-se na fase hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Por comparação com uma amostra de hematita padrão com ficha JCPDS número 000-79-0007 (Figura 15 (D)), os planos (012), (104), (110), (113), (024), (116), (122), (214), (300), (101) e (220) correspondem às reflexões mais intensas do óxido de ferro fase hematita.

Em comparação com a literatura, Li e colaboradores (2013) assim como Zhang e coautores (2016) também encontraram os mesmos planos de difração para a fase goethita. Sileo e colaboradores (2002) encontraram os mesmos planos de difração tanto para a goethita quanto para a hematita e Yufanyi e sua equipe (2015) e Rao e demais autores (2013) confirmam os mesmos planos de difração para a hematita.

A incorporação de íons sulfato levou à formação de sólidos com defeitos em sua estrutura, formando óxidos com menor cristalinidade. Percebe-se que a fase hematita foi conservada após a sulfatação, porém os picos de difração dos óxidos sulfatados tornaram-se mais alargadas em relação ao óxido precursor (Figura 15 (B)). Nota-se, ainda, que após a resulfatação as reflexões estão ainda mais alargadas e menos intensas, fato que pode ter ocorrido devido ao efeito dos grupos sulfato dificultarem o empacotamento dos átomos de ferro na estrutura romboédrica da hematita. Esses resultados corroboram com os obtidos por Brown e colaboradores (1998), em que a inclusão de sulfato diminuiu a cristalinidade da hematita e alargou as reflexões. A sulfatação leva a um menor ordenamento catiônico na hematita resultante (BROWN, A.; HARGREAVES, J.; RIJNIERSCE, B., 1998).

É possível observar, após análise dos perfis de difração, que a sulfatação do óxido de ferro causou um alargamento dos picos característicos, o que pode ser um indicativo de alteração de cristalinidade do catalisador. A amostra de Hm apresenta reflexões mais definidas que as amostras de hematitas sulfatadas, o que pode estar ligado ao tamanho de cristalito. Deste modo, o tamanho de cristalito dos catalisadores foi calculado pela Equação de Scherrer (Equação 5) e os valores encontrados estão apresentados na Tabela 02. Os cálculos para o tamanho de cristalito foram realizados para o sinal dominante de intensidade mais alta na hematita, correspondente ao plano (104). E, para fins de comparação, o mesmo pico de difração foi empregado para os óxidos sulfatados.

(Eq. 5)

$$d = \frac{k \lambda}{\beta \cos\theta}$$

Em que:

d é o diâmetro médio do cristalito;

k é a constante de forma;

λ é o comprimento de onda da radiação $\text{CuK}\alpha$;

β é a largura do pico a meia altura (FWHM);

θ é o ângulo de difração (ângulo de Bragg).

Tabela 2 Resultados do cálculo de tamanho de cristalito dos catalisadores Hm, Fe-OS, Fe-Osc, Fe-OSS e Fe-OSSc pela Equação de Scherrer. Sendo FWHM a largura do pico a meia altura.

Amostra	FWHM	Tamanho de cristalito (nm)
Hm	0,626	43,77
Fe-OS	1,111	24,68
Fe-Osc	1,061	25,84
Fe-OSS	1,095	25,02
Fe-OSSc	3,570	7,68

Fonte: Do autor (2020).

Os valores encontrados na Tabela 2 é mais uma constatação de que a sulfatação da hematita provocou uma diminuição do tamanho de cristalito, visto que com a adição dos grupos sulfato os sinais se mostraram mais alargados e o tamanho médio de cristalito calculado para a fase hematita não sulfatada foi maior que para as amostras sulfatadas.

Segundo a literatura, alguns autores encontraram o tamanho de cristalito para a hematita em valores entre 14 e 82 nm, dependendo do precursor e das condições de síntese que foi utilizada. Esses valores podem ser encontrados em trabalhos que avaliaram a caracterização estrutural e morfológica de óxido de ferro na fase hematita de acordo com o precursor utilizado na síntese do mesmo (FOUAD et al., 2019; LASSOUED et al., 2017; LASSOUED et al., 2018)

Os espaçamentos basais para os óxidos foram calculados por meio da equação de Bragg (Equação 6) a partir dos valores de $2\theta = 21^\circ$ para a Gt e $2\theta = 33^\circ$ para os demais catalisadores. Os valores encontrados estão apresentados na Tabela 03.

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (\text{Eq. 6})$$

Em que:

d corresponde ao espaçamento basal;

θ ao ângulo de Bragg, determinado através dos picos de difração;

n é a ordem de difração;

λ é o comprimento de onda dos raios incidentes, correspondentes a radiação $K_{\alpha 1}$ mais intensa do cobre com comprimento de onda de 1,5406 Å.

Tabela 3 Resultados do cálculo de espaçamento basal dos catalisadores Gt, Hm, Fe-OS, Fe-Osc, Fe-OSS e Fe-OSSc pela Equação de Bragg.

Amostra	Espaçamento basal (Å)
Gt	4,16
Hm	2,69
Fe-OS	2,69
Fe-Osc	2,69
Fe-OSS	2,68
Fe-OSSc	2,70

Fonte: Do autor (2020).

O espaçamento basal encontrado para o óxido de ferro na fase goethita foi de 4,16 Å. Já os espaçamentos basais encontrados para os óxidos de ferro na fase hematita foram todos próximos de 2,69 Å. Os valores encontrados tanto para o óxido de ferro na fase goethita quanto na fase hematita corroboram com os encontrados na literatura (ALI; PADMANABHAN; BAIUOMY, 2018; ARAREM; BOURAS; ARBAOUI, 2011; DIMIRKOU; IOANNOU; KALLIANNOU, 1996).

5.1.2 Isotermas de Fisissorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 de todos os catalisadores foram coletadas em 77 K e estão dispostas na Figura 16.

Os catalisadores apresentaram isotermas categorizadas como tipo III, de acordo com a convenção IUPAC (THOMMES et al., 2015) e originam-se sob condições nas quais os

catalisadores apresentam baixa porosidade intrapartícula e cuja adsorção acontece, sobretudo, nos espaços formados entre os as partículas dos catalisadores.

Todos os catalisadores apresentaram o fenômeno de histerese entre as isotermas de adsorção e dessorção (Figura 16), o que indica a presença de mesoporosidade, possivelmente interpartícula (tamanho de poro de 2 a 50 nm). Segundo a classificação da IUPAC as histereses observadas são do tipo H3, caracterizadas por dois ramos assintóticos. Esse tipo de histerese está associado aos mesoporos em forma de placas paralelas, o que suporta a concepção de porosidade interpartícula (SING, 1982).

A partir dos dados obtidos para adsorção na faixa que compreende valores de 0,05 até 0,35 P/P₀, empregou-se a equação BET para calcular os valores de ASS, que estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 Valores de áreas superficiais dos catalisadores Gt; Hm; Fe-OS; Fe-OSc; Fe-OSS e Fe-OSSc.

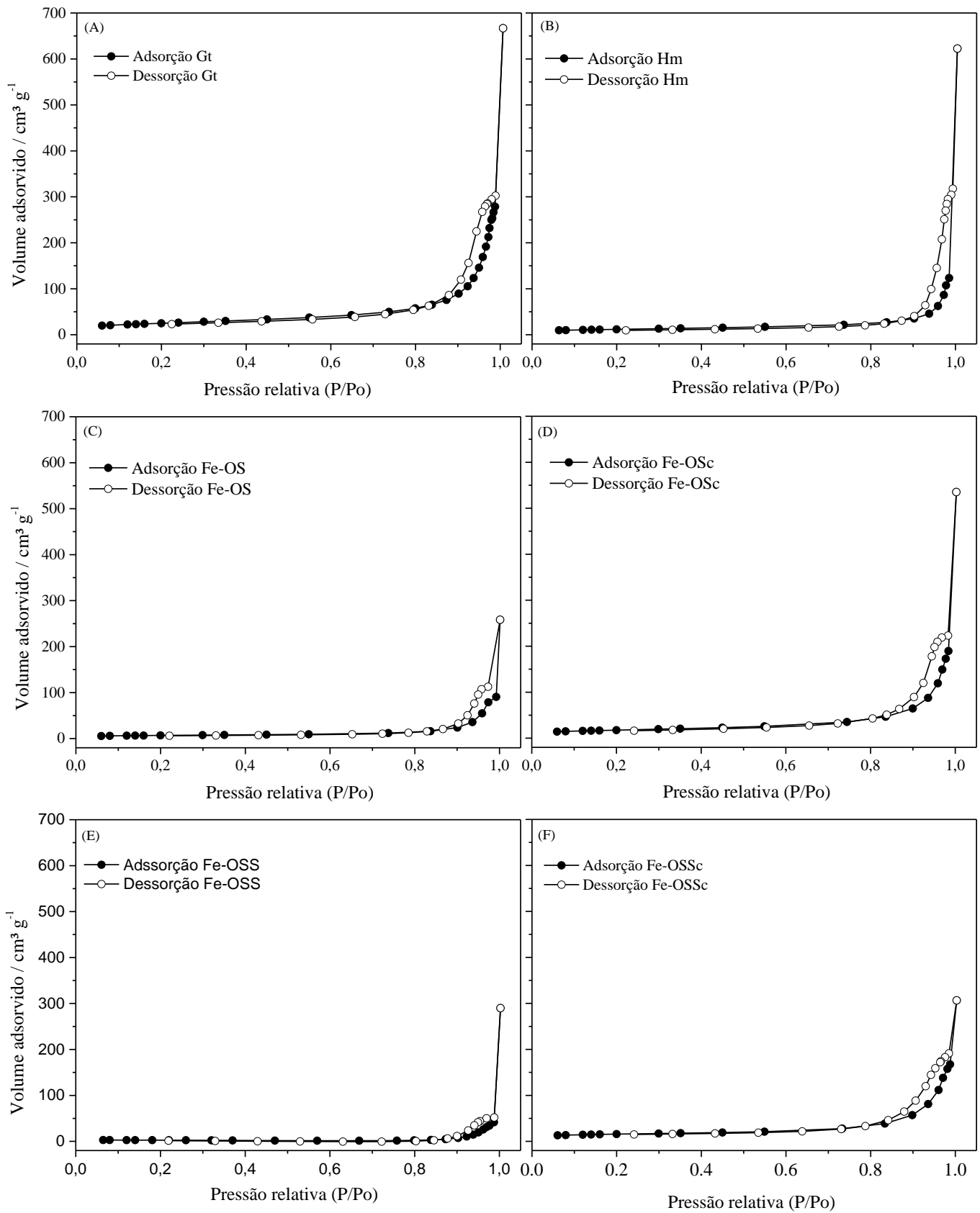
Catalisador	Gt	Hm	Fe-OS	Fe-OSc	Fe-OSS	Fe-OSSc
Área superficial (m² g⁻¹)	89	41	24	61	8	55

Fonte: Do autor (2020).

Percebe-se que após o óxido precursor, fase goethita, sofrer tratamento térmico e converter para a fase hematita, sua área superficial reduz à metade. E após a sulfatação a área reduz ainda mais. Esses resultados corroboram com a análise de MEV, já que o tamanho da partícula Gt é menor e após a sulfatação o óxido fica mais aglomerado, diminuindo o espaço interpartícula, fazendo com que a ASS do mesmo reduza. A relação direta entre o espaçamento basal dos catalisadores e a ASS não pode ser considerada neste estudo, pois outros fatores como tamanho das partículas, tamanho e volume de poros também influenciam na ASS e estes não foram estabelecidos.

Segundo Cornell e Schwertmman, goethitas e hematitas podem exibir diferentes áreas superficiais dependendo do método de síntese (CORNELL, R. M. S. U.; SCHWERTMANN, U., 2003). Na literatura foram encontrados diferentes valores de área superficial para a goethita que variaram entre 49,8 m² g⁻¹ (ROUT et al., 2014), 24,92 m² g⁻¹ (ZHANG, X. et al., 2020), 44,52 m² g⁻¹ (MENG et al., 2020) até 192,54 m² g⁻¹ (ZHU et al., 2020). Para a hematita foram encontrados valores como 19,35 m² g⁻¹ (DEHBI et al., 2020), 12,6 m² g⁻¹ (LIU, H. et al., 2013) até 99 m² g⁻¹ (LOUNSBURY et al., 2016).

Figura 16 Isotermas BET para as amostras (A) Gt, (B) Hm, (C) Fe-OS, (D) Fe-OSc, (E) Fe-OSS e (F) Fe-OSSc.



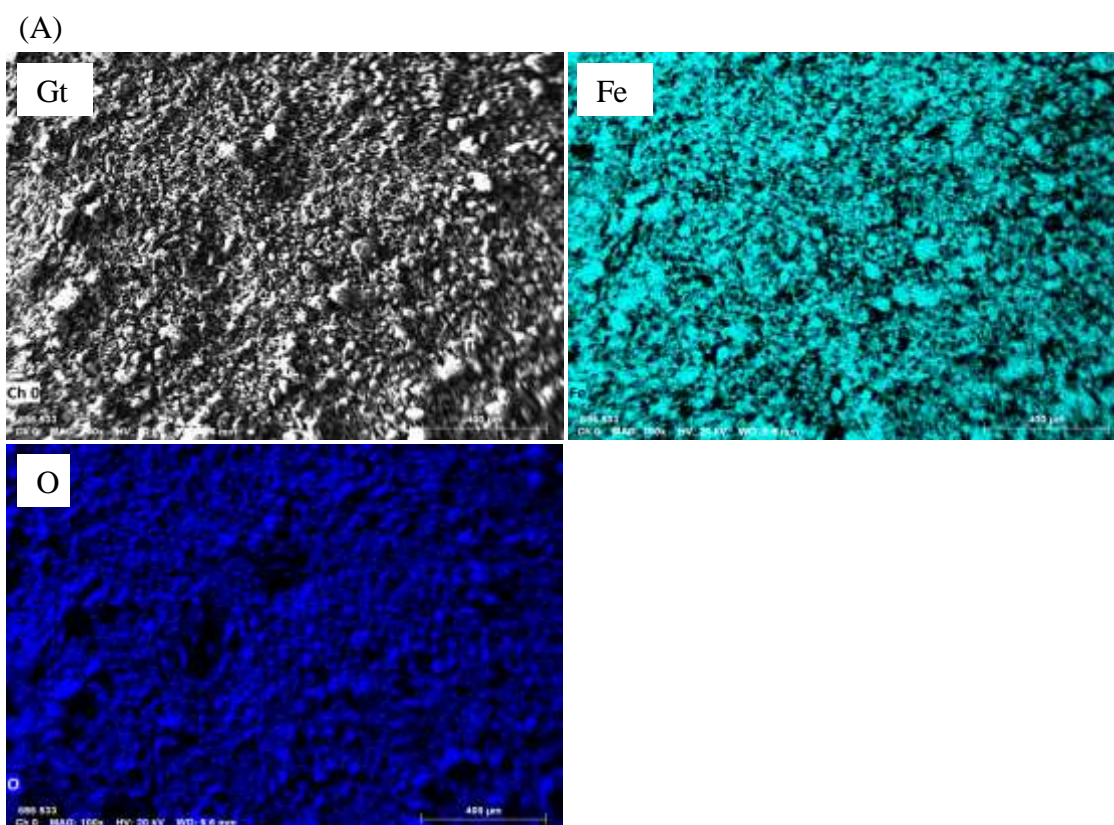
Fonte: Do autor (2020).

Em outro trabalho, uma hematita sulfatada apresentou ASS de $76 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (YUAN et al., 2017) para amostras preparadas por meio da impregnação de sulfato em hematita e para amostra preparada tendo a goethita como precursor o valor encontrado na literatura foi de $29 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, valor próximo ao encontrado neste trabalho (BROWN, A. S. C.; HARGREAVES, J. S. J.; RIJNIERSCE, B., 1998).

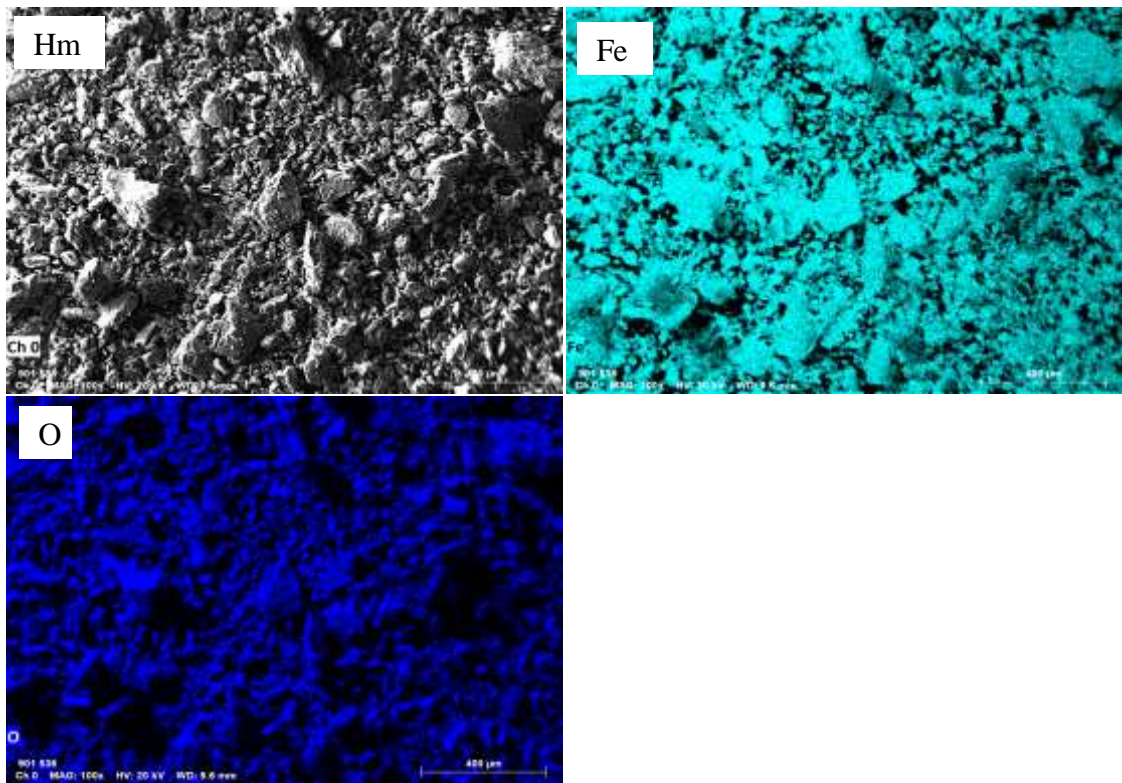
5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a energia dispersiva de raios X (MEV-EDS)

As Figuras 17 e 18 apresentam as imagens das superfícies dos catalisadores obtidas por MEV e os mapeamentos dos principais constituintes obtidos por energia dispersiva de raios X (EDS).

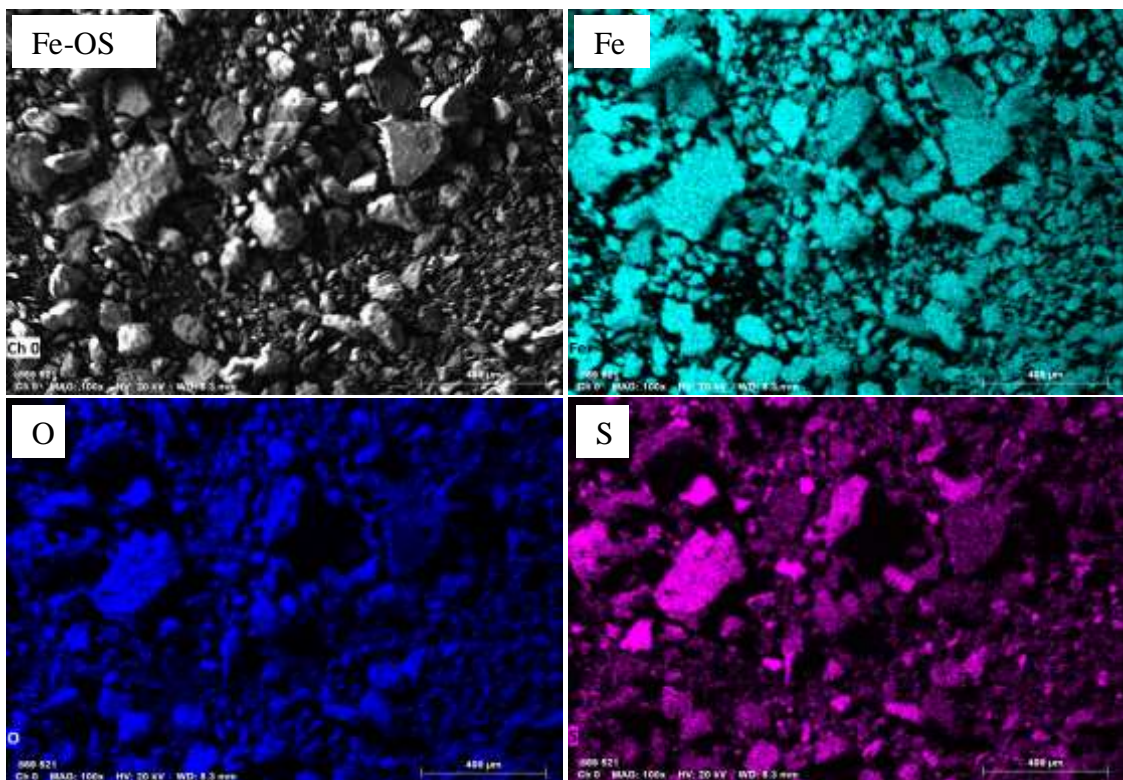
Figura 17 Imagem da superfície dos catalisadores (A) Gt; (B) Hm; (C) Fe-OS; e mapeamento dos principais elementos presentes nos catalisadores feito por energia dispersiva de raios X.



(B)



(C)

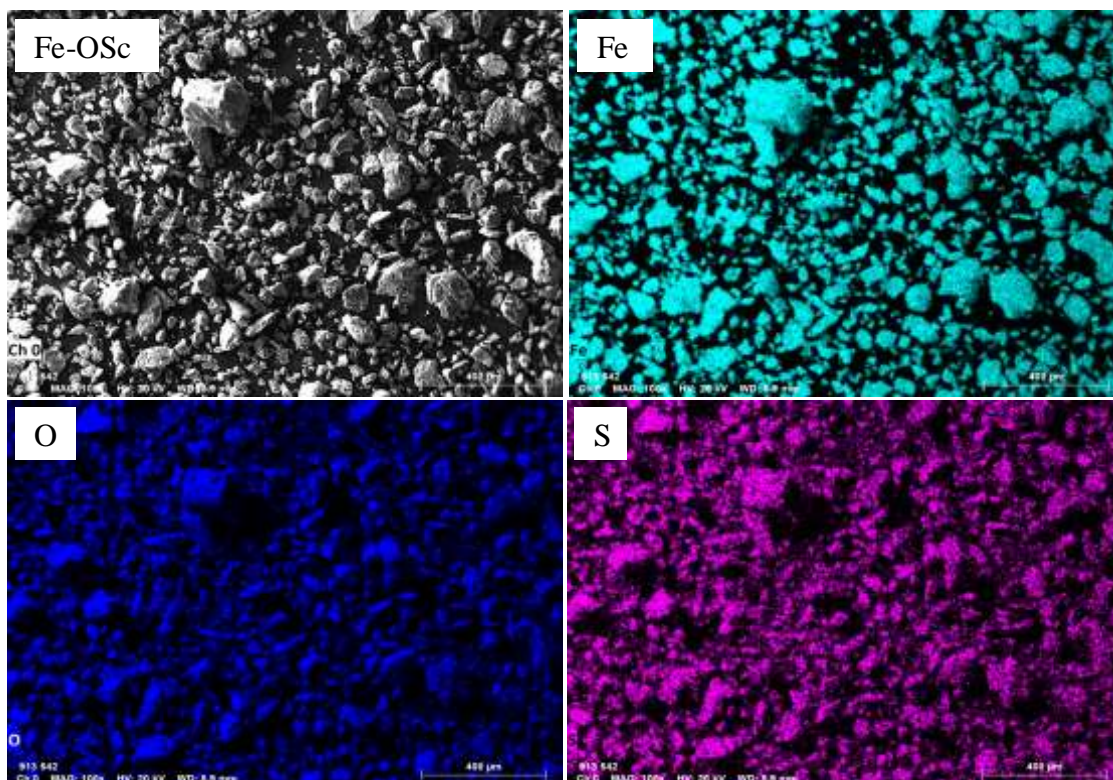


Fonte: Do autor (2020).

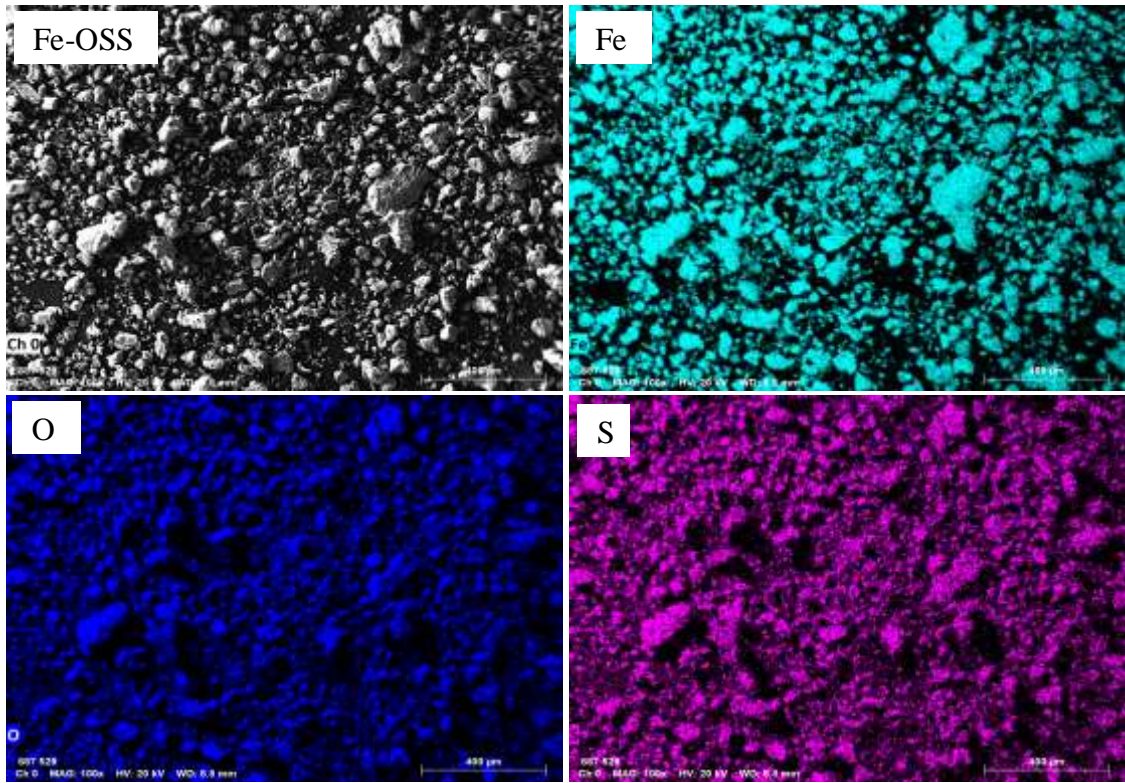
A partir das imagens obtidas por MEV, constatou-se que a Gt se apresenta como aglomerados de tamanhos irregulares. A morfologia da Hm também apresenta aglomerados formados por partículas maiores e heterogêneas. Esses resultados corroboram com os tamanhos de ASS (Tabela 4) desses catalisadores, uma vez que a ASS da Gt apresentou ter o dobro de tamanho quando comparada com a Hm. Os principais constituintes desses catalisadores são ferro e oxigênio, cujos mapeamentos EDS mostram a distribuição homogênea desses elementos ao longo das suas superfícies, já que não se observa fases segregadas de nenhum deles.

O Fe-OS apresenta um perfil semelhante ao da Hm, porém, pode-se observar que as partículas aparentam estar mais aglomeradas, o que justifica sua ASS menor em relação à Hm. Para o Fe-OSc observa-se partículas menos aglomeradas, com formatos diferenciados e distribuição de tamanhos irregulares. A identificação do elemento S mostra uma possível incorporação dos grupos sulfatos foi realizada de forma satisfatória.

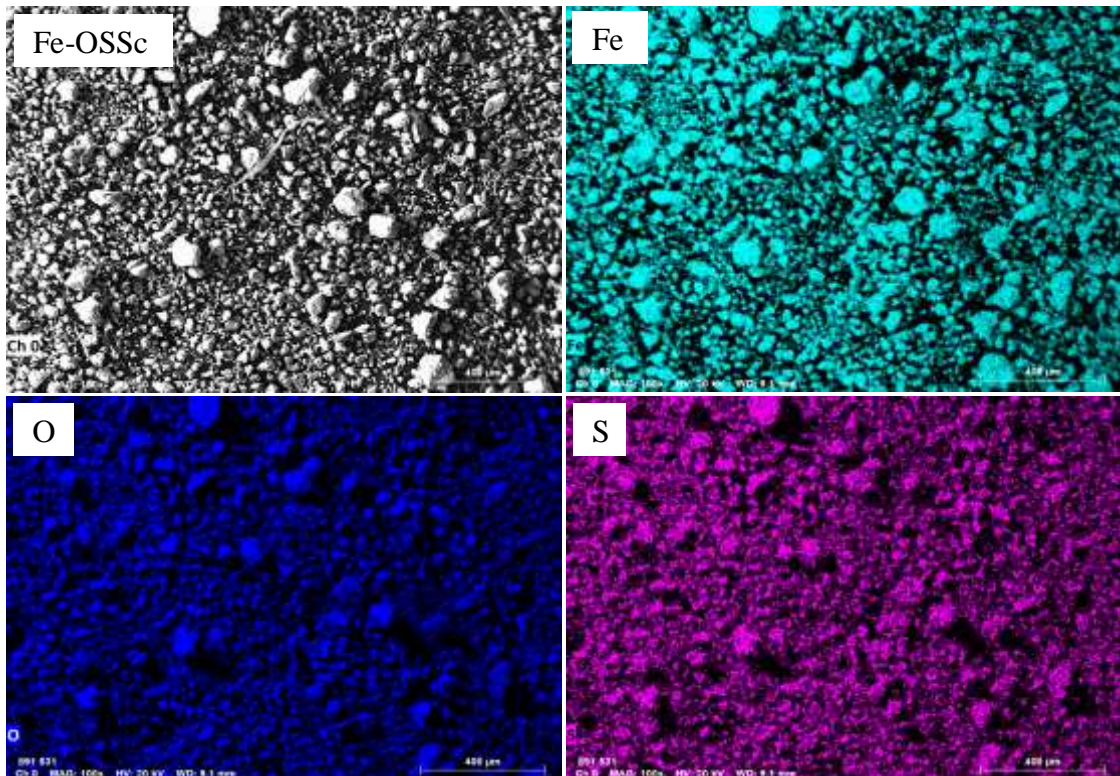
Figura 18 Imagem da superfície dos catalisadores (A) Fe-OSc; (B) Fe-OSS; (C) Fe-OSSc; e mapeamento dos principais elementos presentes nos catalisadores feito por energia dispersiva de raios X.



(B)



(C)



Fonte: Do autor (2020).

Quando foi feita uma nova recarga de sulfato, como aconteceu para o catalisador Fe-OSS, pode-se notar que as partículas aparentemente não sofreram grandes modificações em sua estrutura. Por meio da MEV, não foram observadas grandes alterações morfológicas no óxido de ferro resulfatado, sendo a morfologia superficial do catalisador Fe-OSS vista como agregados formados por partículas um pouco menores e mais homogêneas em relação às demais, corroborando novamente com os tamanhos de ASS (Tabela 4).

5.1.4 Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com reflexão total atenuada (FTIR-ATR)

Os espectros de FTIR-ATR das amostras sintetizadas são mostrados na Figura 19. Para a Gt (Figura 19 A), foram encontradas quatro bandas. Uma banda próximo a 3122 cm^{-1} relacionada às frequências de alongamento das hidroxilas (O-H) internas que constituem a estrutura da goethita. As bandas próximas a 890 e 790 cm^{-1} são referentes à deformação angular da hidroxila, dentro e fora do plano e a vibração em torno de 625 cm^{-1} está associada à movimentação Fe-O, característica da Gt. As três últimas bandas juntas são de grande importância na identificação da fase goethita (CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U., 2003; RUAN et al., 2002; ZHANG, Y. et al., 2019b).

No espectro vibracional da Hm aparecem duas bandas características em 430 e 515 cm^{-1} que são referentes à ligação Fe-O. O perfil da Hm apresenta uma redução da banda em 3400 cm^{-1} , que é referente ao estiramento da ligação O-H das moléculas de água adsorvidas, esta diminuição era esperada uma vez que o catalisador foi calcinado a 500° por 3 horas. A banda em 1633 cm^{-1} está associada à ligação de hidrogênio de molécula de água (MAHMOUD, 2017).

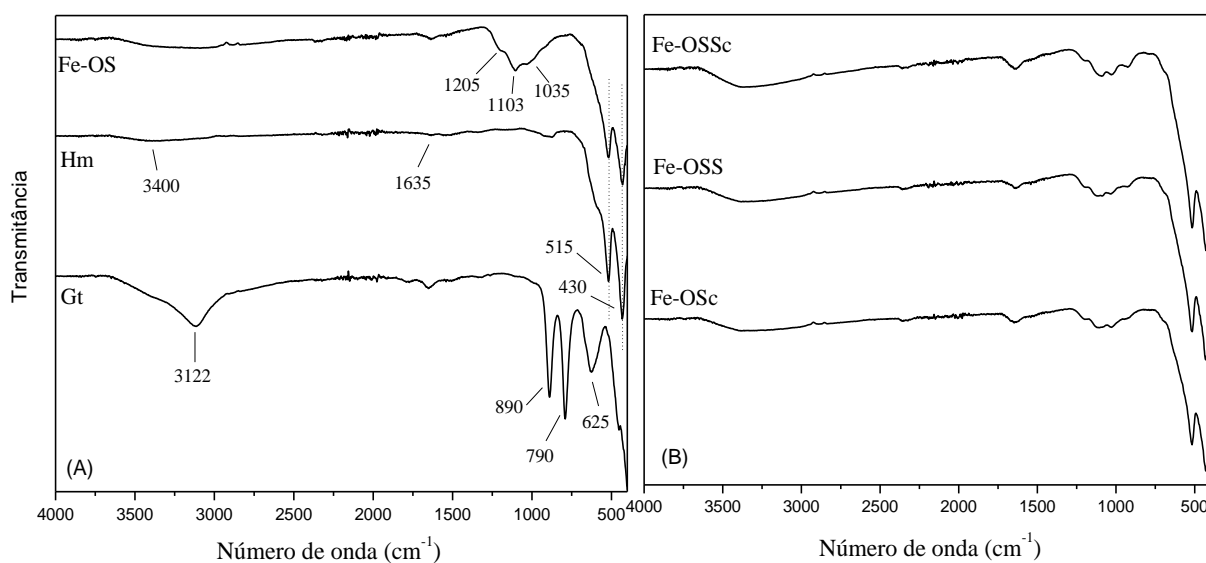
Quando se compara o espectro da Hm com os espectros dos catalisadores que foram sulfatados, percebe-se que as vibrações referentes à ligação Fe-O da Hm continua sendo observado entre a faixa de 400 e 550 cm^{-1} .

O óxido sulfatado, Fe-OS, que apresenta bandas mais intensas em 1205 , 1103 e 1035 cm^{-1} , atribuídas as vibrações simétricas e assimétricas de S=O e S-O, a presença destas bandas no catalisador após a sulfatação pode ser um indicativo de que os grupos sulfato estão coordenados ao metal Fe^{3+} da Hm (KAUR; WANCHOO; TOOR, 2015). E, como já dito, as bandas em 430 e 515 cm^{-1} correspondem à vibração da ligação Fe-O da Hm, o que também confirma que a fase de ferro foi mantida. A ligação do grupo sulfato com o óxido de ferro causa um efeito indutor exercido pelo sulfato em relação ao íon metálico que fica deficiente

de elétrons, gerando sítios ácidos de Lewis. Essa estrutura teria duas ligações covalentes S=O e seria responsável pelas propriedades ácidas dos catalisadores sulfatados (NODA et al., 2005).

Observando as Figuras 19 (B) pode-se perceber que as bandas características da fase do óxido de ferro hematita foram mantidas em todos os espectros. Já com relação às bandas características da ligação do grupo sulfato com o metal do óxido, pode observar que as vibrações mantêm-se mesmo após ciclos reacionais sucessivos, o que evidencia a não lixiviação desses grupos funcionais, problema descrito com frequência na literatura.

Figura 19 Espectros FTIR-ATR para as amostras (A) Gt, Hm, Fe-OS e (B) Fe-OSSc, Fe-OSS, Fe-OSSc.

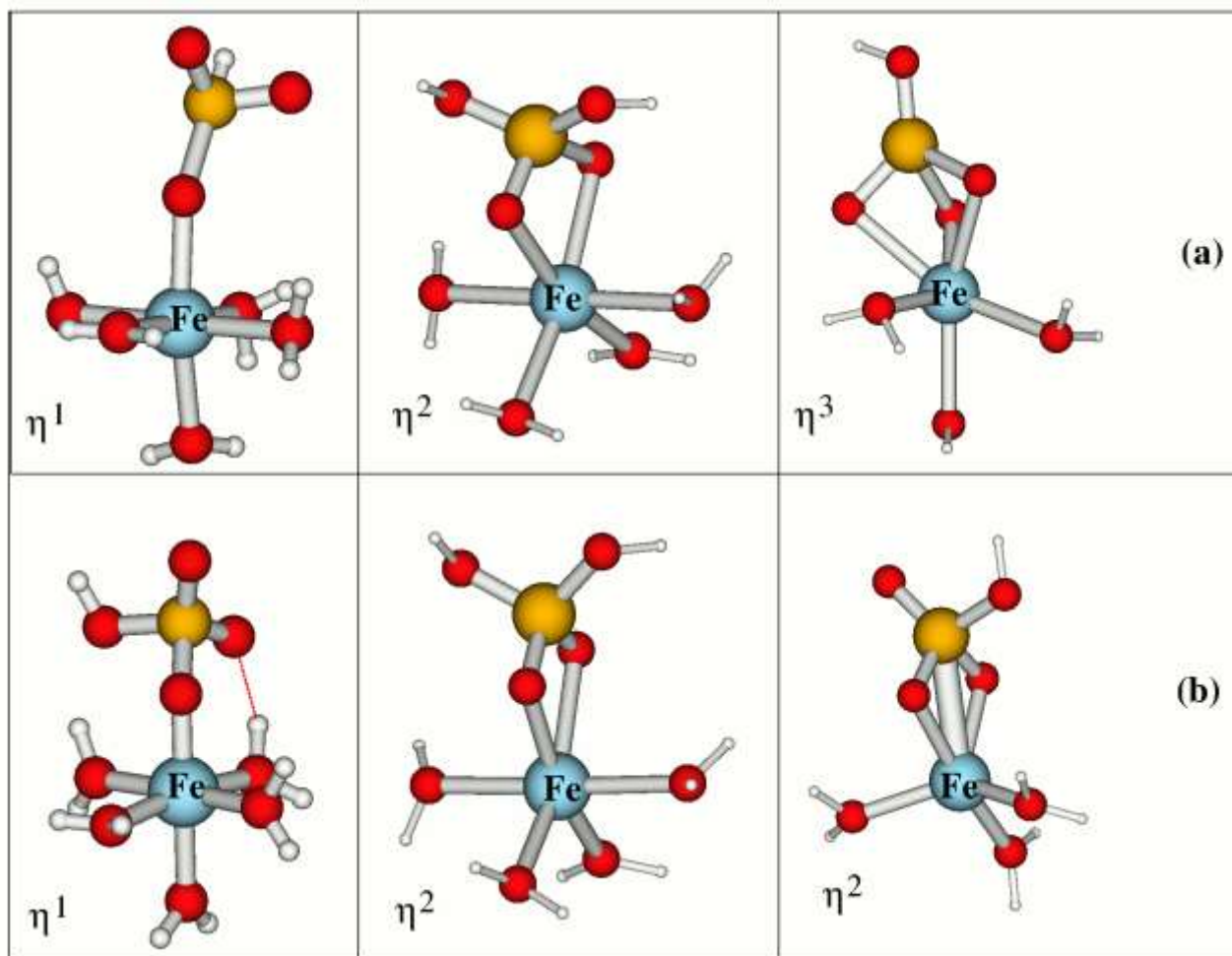


Fonte: Do autor (2020).

5.1.5 Estudo teórico

Os esquemas representativos das prováveis interações ferro-sulfato estão apresentadas na Figura 20. As estruturas iniciais estão mostradas na Figura 20 (A), em que três tipos de interação direta metal-ligante foram consideradas. Essas interações são normalmente conhecidas como η^1 , η^2 e η^3 , em que um, dois e três átomos de oxigênio do mesmo grupo sulfato estão diretamente ligados ao átomo de Fe (III), respectivamente.

Figura 20 Estruturas iniciais (a) e otimizadas B3LYP/CBSB7 dos sítios octaédricos de Fe(III) diretamente ligados às espécies de sulfatos (b). Sendo: em azul átomos de Fe, em amarelo átomos de enxofre, em vermelho átomos de oxigênio e branco átomos de hidrogênio.



Fonte: Do autor (2020).

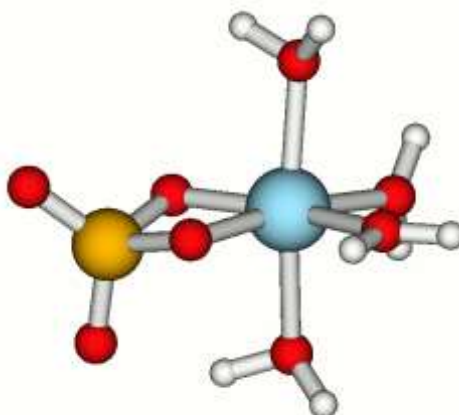
Nesse modelo teórico, conhecido como super molécula os átomos de hidrogênios estão adicionados para completar a valência dos átomos de oxigênio. Esses modelos têm como objetivo verificar se essas interações são termodinamicamente favoráveis do ponto de vista experimental.

Na Figura 20 (B) estão mostradas as estruturas finais otimizadas para cada modelo. Como podemos ver os modos de interação η^1 e η^2 , são estabilizados nos mesmos modos de interação, enquanto o modelo η^3 converge para o modo de interação η^2 . Os resultados de energia de ligação para as estruturas finais otimizadas são de 15, 25 e 28 kcal mol⁻¹ para η^1 , η^2 e η^2 , respectivamente. Isso indica que o modo η^2 é o termodinamicamente mais favorável,

pois quanto maior for a energia de ligação, mais estável é a ligação. Esse resultado pode ser associado ao efeito quelato, que pode favorecer a estabilização de sistemas de ligação metal-ligante.

Vale a pena ressaltar que também foram considerados os cálculos do íon sulfato SO_4^{2-} em todos os modos de interação (η^1 , η^2 e η^3) com o sítio de Fe (III) octaédrico e os resultados obtidos levaram todos à mesma estrutura otimizada η^2 , que está mostrada na Figura 21, com energia de ligação calculada de 32 kcal mol^{-1} .

Figura 21 Estrutura otimizada B3LYP/CBSB7 η^2 envolvendo o grupo sulfato (SO_4^{2-}) e o sítio octaédrico de Fe (III). Sendo: em azul átomos de Fe, em amarelo átomos de enxofre, em vermelho átomos de oxigênio e branco átomos de hidrogênio.



Fonte: Do autor (2020).

As frequências vibracionais para a estrutura otimizada η^2 com grupo SO_4^{2-} estariam localizadas em 442 e 562 cm^{-1} para o estiramento envolvendo o modo Fe-O e valores de 1235 , 1123 e 1067 cm^{-1} para os modos vibracionais S=O e S-O. Esses resultados estão em bom acordo com os resultados experimentais de FTIR-ATR (Figura 19) obtidos nesse trabalho, indicando, dessa maneira, que de fato esse modo foi o favorecido durante o processo de sulfatação da hematita.

5.1.6 Acidez Superficial

Os resultados obtidos para a determinação da acidez superficial dos catalisadores estão reunidos na Tabela 5. Pode-se notar um aumento de cerca de 18 vezes na acidez do Fe-OS quando comparado aos catalisadores Gt e Hm. O aumento da acidez ocorreu nos catalisadores

que foram submetidos ao tratamento ácido, Fe-OS e Fe-OSS, em que a presença dos grupos sulfatos na superfície aumentou o número de sítios ácidos dos mesmos. Já os catalisadores coletados após os ciclos de reação, Fe-OSc e Fe-OSSc, tiveram a acidez diminuída em comparação aos catalisadores sulfatados, o que pode sugerir que os grupos SO_4^{2-} estavam inativos na superfície dos catalisadores e que estaria ocorrendo uma vacância de oxigênio no grupo sulfato.

Tabela 5 Número de sítios ácidos superficiais dos catalisadores Gt; Hm; Fe-OS; Fe-OSc; Fe-OSS e Fe-OSSc (mmol g^{-1}).

Catalisador	Gt	Hm	Fe-OS	Fe-OSc	Fe-OSS	Fe-OSSc
Sítios ácidos (mmol g^{-1})	0,031	0,030	0,56	0,43	0,83	0,36

Fonte: Do autor (2020).

Os sítios ácidos de Brönsted podem ser encontrados nos óxidos sulfatados. A superacidez pode ser conferida a sítios de Brönsted que tenha a existência de sítios ácidos de Lewis adjacentes. Os sítios ácidos de Lewis ocorrem devido ao efeito indutor exercido pelo sulfato em relação ao íon metálico que fica deficiente de elétrons, já os sítios de Brönsted são formados pela presença de água (NODA et al., 2005). Os sólidos superácidos podem ser obtidos de duas maneiras diferentes, a primeira é adicionando um ácido forte a um sólido ácido; a segunda, e mais utilizada, é suportando um líquido superácido no sólido (YAMAGUCHI, 1990).

Alguns óxidos metálicos que foram estudados como catalisadores superácidos e podem ser encontrados na literatura são os óxidos de zircônio (KHAN et al., 2013), de ferro (MOHAMED; ABU-ZIED, 2000), de titânio (YILMAZ; SERT; ATALAY, 2017), de estanho (VARALA et al., 2016) e de alumínio (KHOKHLOVA et al., 2017), sendo o óxido de zircônio o mais estudado.

5.1.7 Análises Térmicas

Os perfis de decomposição térmica dos catalisadores estão apresentados na Figura 22. Para a goethita, Figura 22 (A), o perfil TG demonstra uma perda de massa de, aproximadamente, 2% entre 40°C e 100°C, referente à saída de moléculas de água de hidratação. Outra perda de massa de, aproximadamente, 10% é notória entre 140°C e 280°C o qual corresponde à decomposição térmica da fase goethita para a formação de hematita no estágio de máxima desidroxilação, como mostra a Equação 7 (DILMAÇ; YÖRÜK;

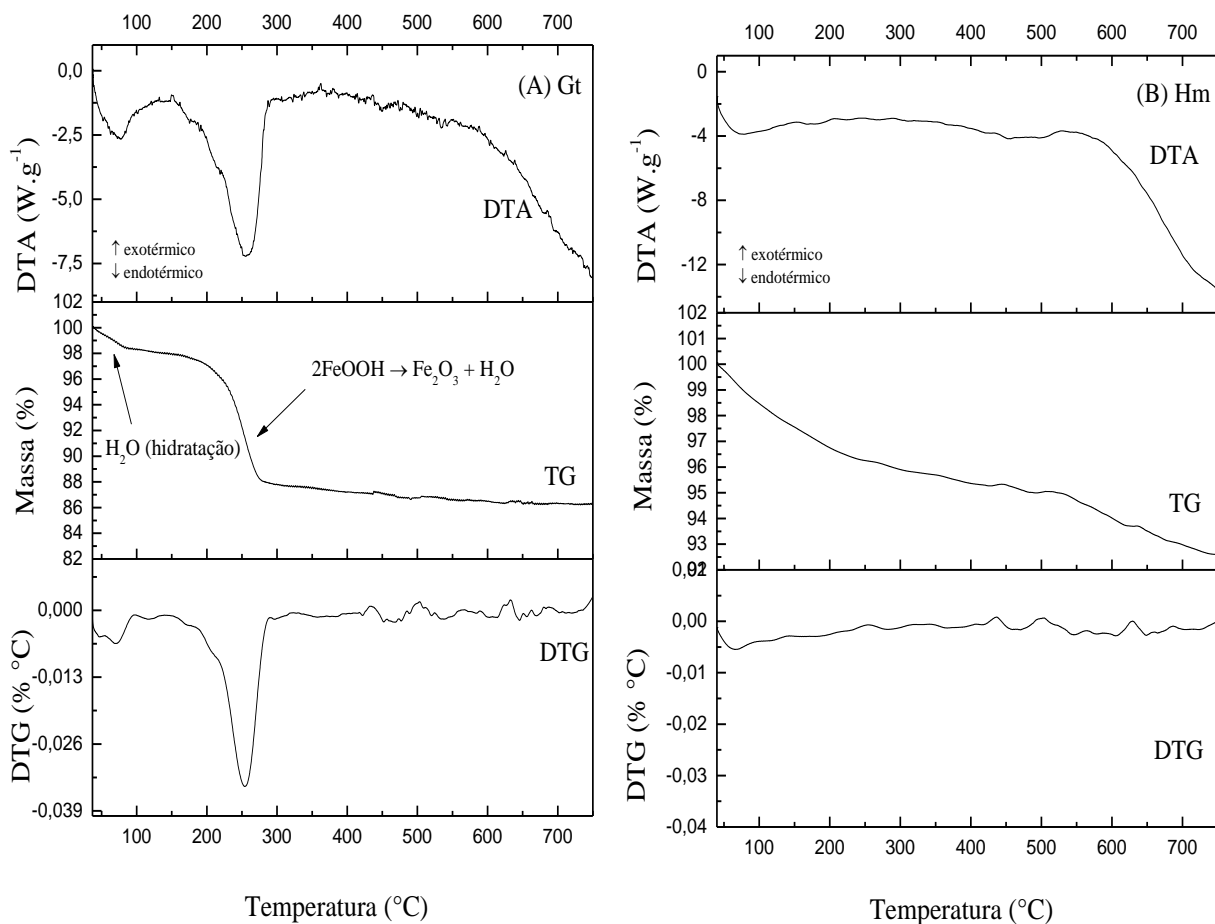
GÜLABOĞLU, 2015; LI, D. et al., 2015). O valor experimental se aproximou muito do valor teórico (calculado com base na reação da Equação 7), que foi de 10,1%.

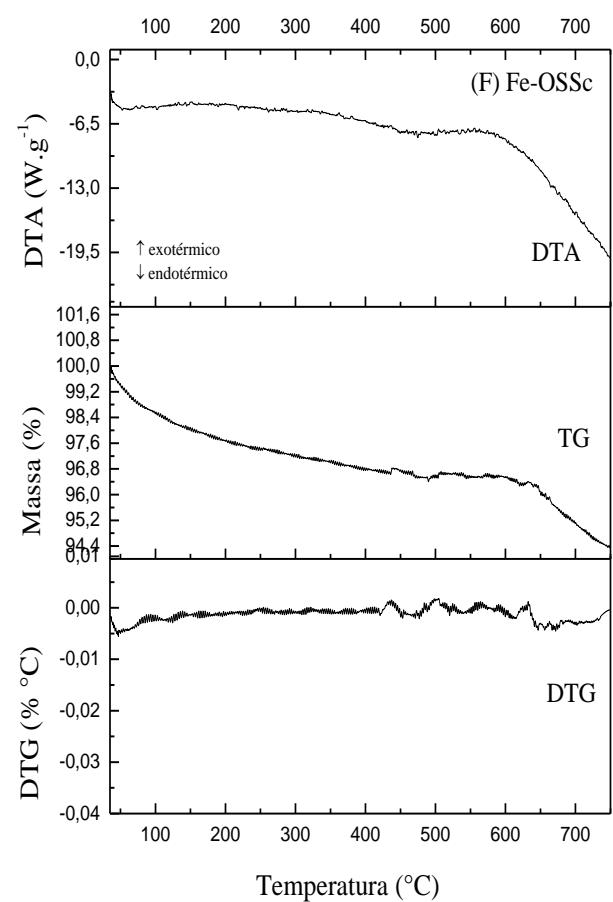
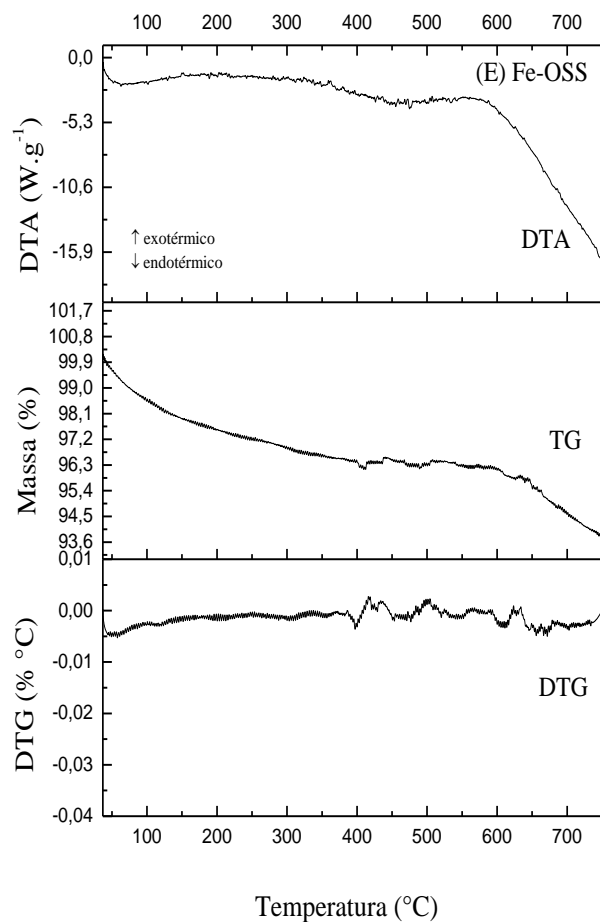
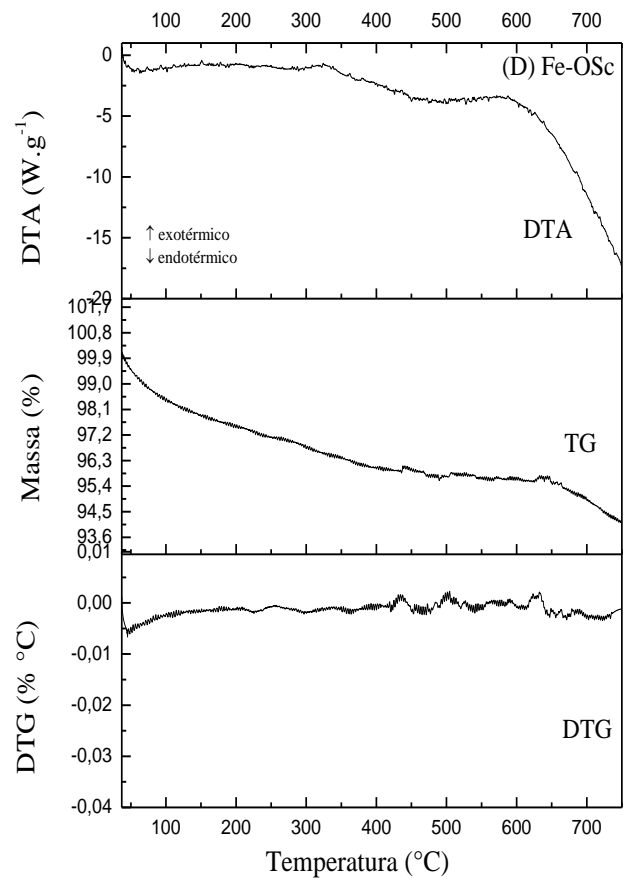
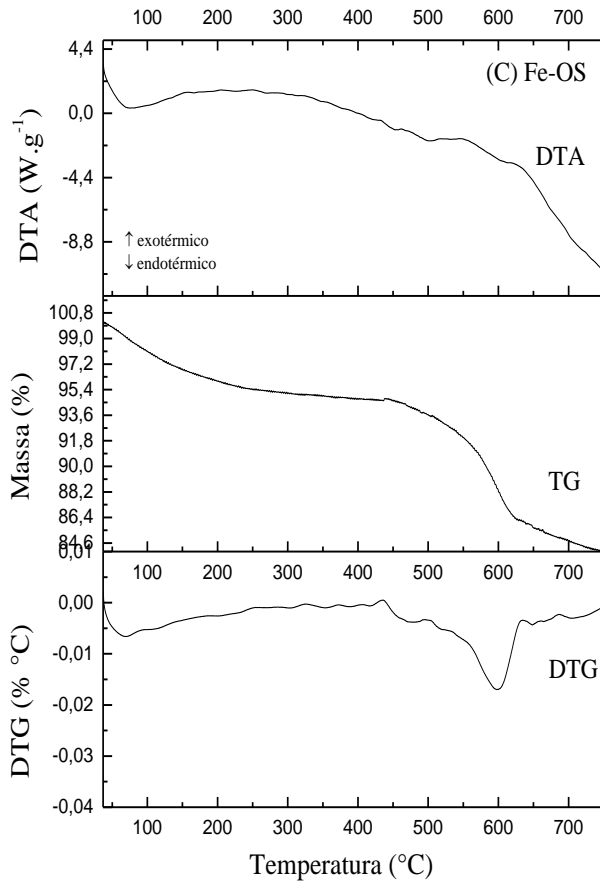


Pela DTG da Gt, nota-se a presença de dois picos na região da primeira perda de massa, indicando à ocorrência de dois eventos, atribuídos à saída de moléculas de água de hidratação. A região da segunda perda de massa apresenta um único evento que refere à desidroxilação da fase goethita.

O perfil TG da hematita, Figura 22 (B) mostra que há uma perda de massa gradual que se estende por toda análise. Esta perda está provavelmente relacionada à perda de moléculas de água localizados na superfície da hematita (LASSOUED et al., 2017).

Figura 22 Análises térmicas dos catalisadores foi realizada sob atmosfera de nitrogênio (A) Gt; (B) Hm; (C) Fe-OS; (D) Fe-OSc; (E) Fe-OSS e (F) Fe-OSSc.





Fonte: Do autor (2020).

Para a amostra Fe-OS, Figura 22 (C), o perfil TG exibiu uma perda de massa mais acentuada, de aproximadamente 8,7%, em torno de 450-600°C, atribuída à decomposição do sulfato. Para as amostras sulfatadas, Figuras 22 (D-F), os perfis TG exibiram em todos os casos, o início de uma perda de massa em temperatura próxima a 600°C, que foi atribuída à decomposição do sulfato e não sendo possível ver o final da perda de massa devido à temperatura de leitura utilizada.

Segundo a literatura, perda de massa correlacionada à decomposição de grupo sulfato pode ser notada em temperatura próxima a 600°C (CORMA et al., 1994). Também se encontra valores entre 550 e 800°C para reações referentes à perda de enxofre (PELOVSKI; PETKOVA; NIKOLOV, 1996).

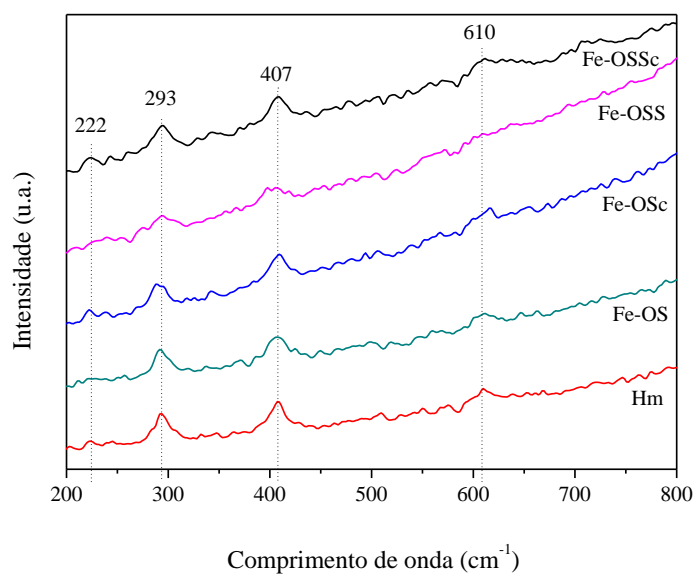
Na curva DTA percebe-se que os sinais de todos os eventos correspondem a processos endotérmicos, uma vez que, estão voltados para baixo, indicando proceder de eventos que demandam absorção de energia para ocorrerem. Esses eventos são atribuídos às perdas de materiais voláteis adsorvidos nos sólidos. Para os catalisadores sulfatados, na faixa de 450-600°C, nota-se picos endotérmicos, atribuídos às perdas de espécies voláteis contendo enxofre.

5.1.8 Espectroscopia Raman

A Figura 23 apresenta os espectros Raman obtidos para os catalisadores em estudo. Os resultados corroboram com os obtidos por DRX e FTIR-ATR em que foi possível observar que tanto a Hm quanto os catalisadores sulfatados apresentam a mesma fase de ferro, hematita. Os espectros dos catalisadores sulfatados não evidenciam a presença dos grupos sulfatos superficiais, possivelmente devido à baixa intensidade do sinal Raman para esse grupo (JUBB et al., 2013; MAGNACCA et al., 2003).

De acordo com (CORNELL, R. M. S. U.; SCHWERTMANN, U., 2003), as bandas que caracterizam a fase hematita são as próximas a 222, 292, 406, 495, 607 cm^{-1} . Nesse estudo, foi possível notar bandas mais fortes em 293 e 407 cm^{-1} e bandas médias em 222 e 610 cm^{-1} . Os resultados obtidos se aproximam dos encontrados por (FARIA; LOPES, 2007).

Figura 23 Espectroscopia Raman para os catalisadores Gt; Hm; Fe-OS; Fe-OSSc; Fe-OSS; Fe-OSSc.



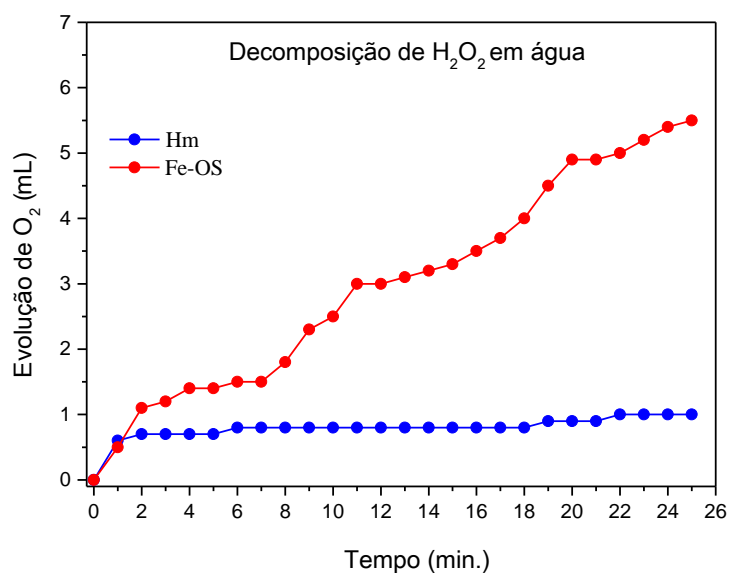
Fonte: Do autor (2020).

5.2 Testes catalíticos

5.2.1 Decomposição de H₂O₂

Os resultados obtidos são apresentados no gráfico da Figura 24.

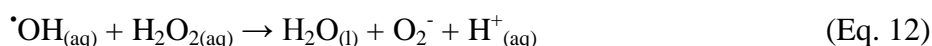
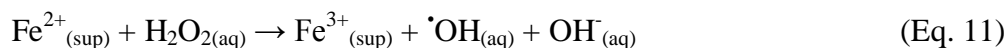
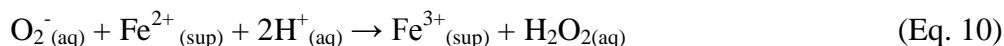
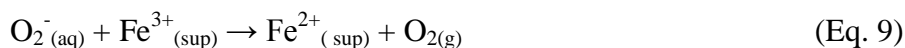
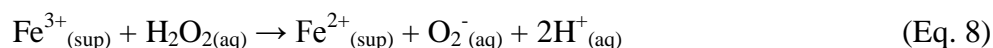
Figura 24 Decomposição de H₂O₂ na presença dos catalisadores Hm e Fe-OS.



Fonte: Do autor (2020).

Os testes catalíticos de decomposição de peróxido de hidrogênio empregando a Hm apresentaram como resultado uma produção de 1,0 mL de O₂ formado após 25 minutos, como observado na Figura 24. Já o Fe-OS, nas mesmas condições experimentais, produziu cerca de 6,5 mL de O₂. Levando em conta a equivalência entre a atividade catalítica e a produção de O₂ decorrente da decomposição do H₂O₂, a sulfatação da Hm gerando o Fe-OS potencializou a atividade catalítica do mesmo. Isso sugere que a atividade catalítica do Fe-OS é maior devido ao aumento de sítios catalíticos conhecidos como superácidos, como foi observado pela análise de acidez superficial, em que o número de sítios ácidos do Fe-OS foi 18 vezes maior que o da Hm.

Dois mecanismos podem descrever a reação de decomposição de peróxido de hidrogênio, o mecanismo radicalar e de vacância. Quando a evolução de O₂ é diminuída na presença de um composto orgânico, pode ser um indício de que a degradação ocorre *via* radical, uma vez que o composto orgânico atua como um capturador de radicais. Esse mecanismo é apresentado pelas Equações 8-12.

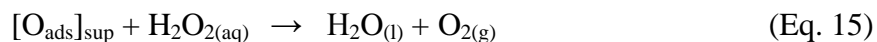
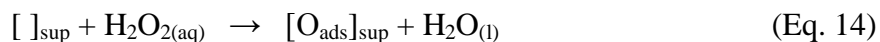


Somando as reações de 8 a 12, obtém-se a reação 13:



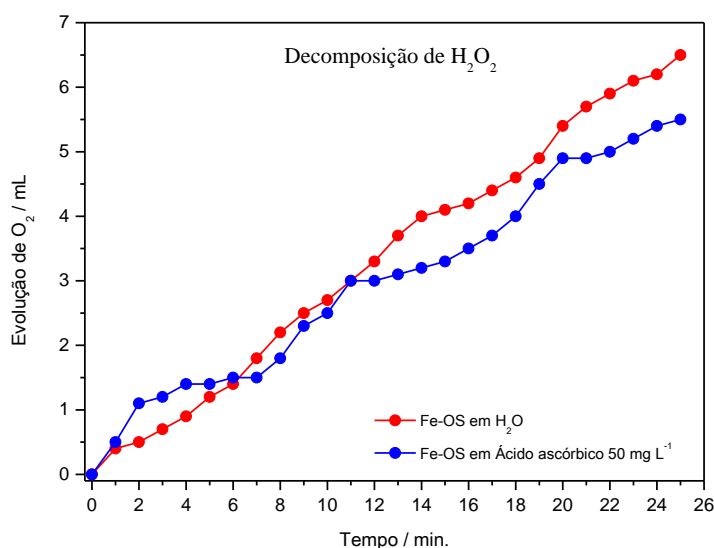
Porém, quando a produção do O₂ ocorre independentemente da presença do composto orgânico, indica que o mecanismo de degradação é por vacância.

No mecanismo de vacância, o H₂O₂ é convertido a H₂O e O₂ sem que ocorra a produção de radicais HO[•] como intermediários, como mostram as Equações 14-16. O peróxido de hidrogênio é adsorvido sobre as vacâncias de oxigênio [] na superfície do catalisador, e por meio de reações de transferências eletrônicas, o H₂O₂ é reduzido a O₂ e H₂O, ocorrendo a dessorção de O₂ (OLIVEIRA et al., 2008).



Como observado na Figura 25 a produção de O_2 na presença de água foi de 6,5 mL e essa evolução também ocorreu mesmo na presença de composto orgânico, onde houve uma evolução de 5,5 mL de O_2 . Isso pode ser um indicativo de que o mecanismo de decomposição do H_2O_2 utilizando o catalisador Fe-OS ocorreu, preferencialmente, *via* vacância de oxigênio. No procedimento atual, empregando o catalisador Fe-OS não houve diminuição significativa na produção de O_2 , o que pode ser um indício que este é formado diretamente a partir da conversão de espécies de oxigênio adsorvidos na superfície do óxido, não envolvendo a formação de radicais no corpo da solução, mas sim a transferência de elétrons.

Figura 25 Decomposição de peróxido de hidrogênio para o catalisador Fe-OS em água e em solução de ácido ascórbico 50 mg L^{-1} .



Fonte: Do autor (2020).

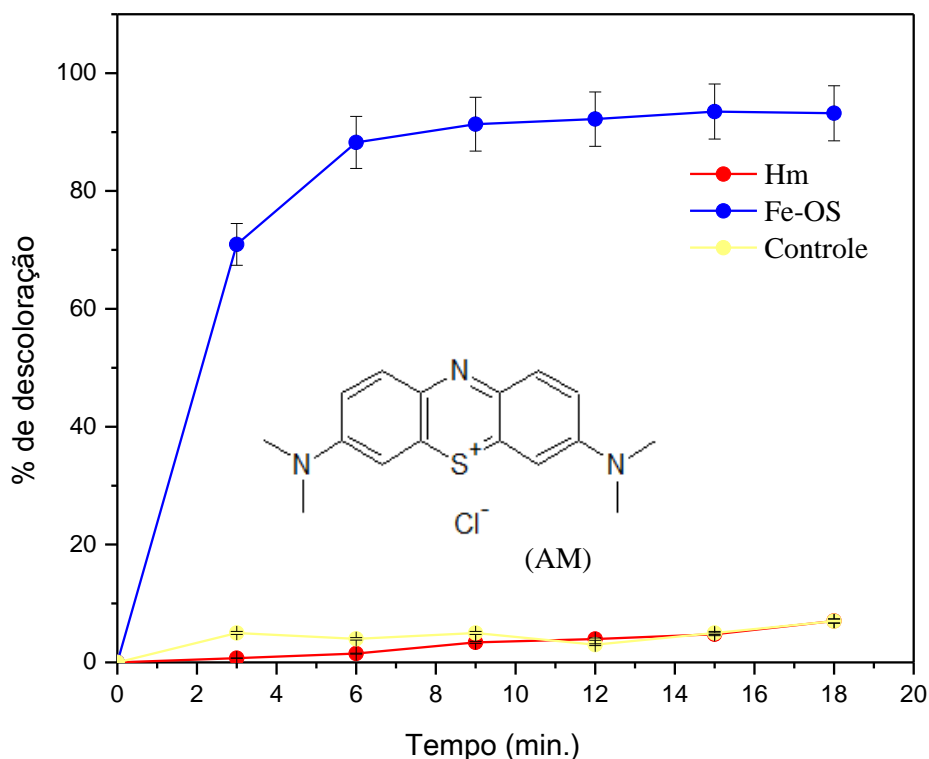
5.2.2 Oxidação de contaminantes orgânicos

As reações de oxidação do azul de metileno foram acompanhadas pelo monitoramento da absorbância máxima visível da solução em $\lambda = 665 \text{ nm}$. O valor do pH do meio reacional do Fe-OS sem sofrer ajuste foi de 3,0. A fim de manter o mesmo pH reacional para os testes

controle e com a Hm, o pH do meio destes foi ajustado para o mesmo valor com HCl 0,01 mol L⁻¹.

O estudo cinético da oxidação é mostrado na Figura 26 e corrobora com os resultados obtidos pelo teste de decomposição de peróxido de hidrogênio, tendo o Fe-OS sido mais eficiente na descoloração de azul de metileno que a Hm devido ao efeito dos sítios superácidos presentes no Fe-OS.

Figura 26 Cinética de oxidação do corante azul de metileno na presença de H₂O₂ e dos catalisadores Hm e Fe-OS. (Dados: 25°C, 10 mg de catalisador, 9,9 mL de azul de metileno 10 mg L⁻¹ e 0,1 mL de H₂O₂ 50% v/v; controle de degradação com 9,9 mL de corante 10 mg L⁻¹ e 0,1 mL de H₂O₂ 50% v/v).



Fonte: Do autor (2020).

Os resultados mostram que a Hm apresenta uma baixa capacidade de descoloração do AM nas condições empregadas, com aproximadamente 7% após 18 minutos de reação. Esse tempo de reação foi escolhido, pois a partir de 9 minutos a degradação se manteve praticamente constante para os dois catalisadores. Um aumento na capacidade de descoloração do corante é observado quando utiliza-se o Fe-OS. Para esse catalisador, é

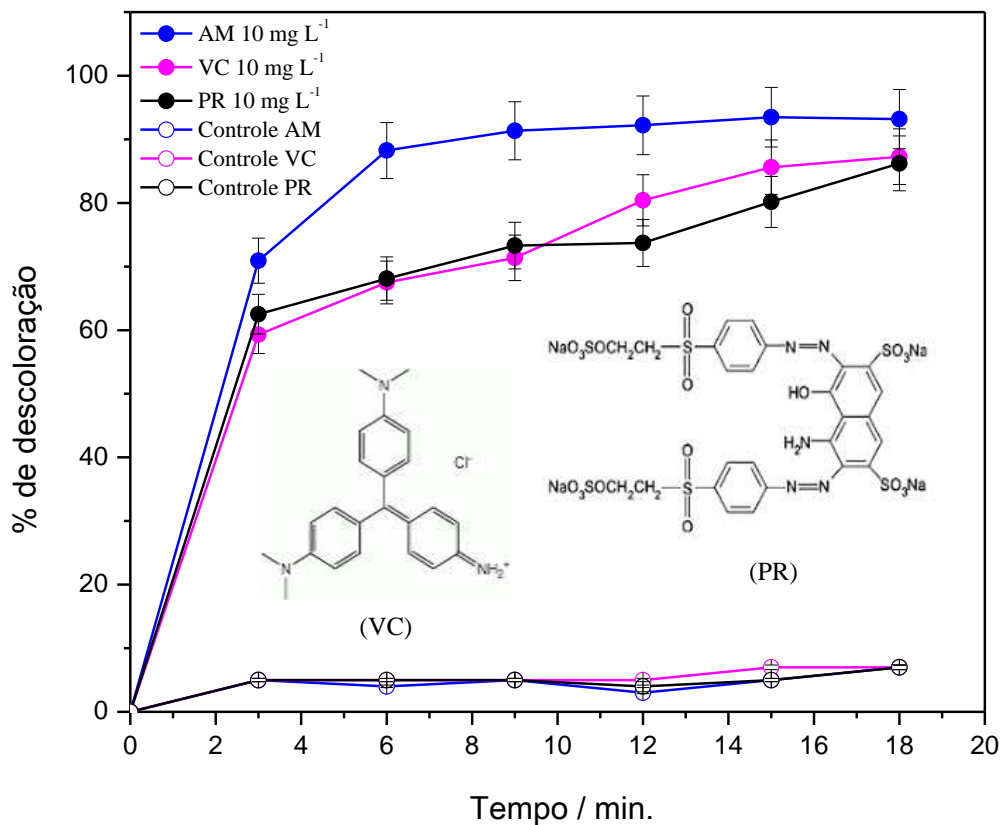
observada uma remoção de 93% do azul de metileno no mesmo período de reação. É importante ressaltar que, com apenas 9 minutos de reação, o catalisador Fe-OS já havia atingido 90% de descoloração do AM.

A degradação de azul de metileno utilizando hematita em processo tipo-Fenton também foi estudada em outro trabalho do nosso laboratório e a degradação também foi praticamente nula num intervalo de tempo de 60 minutos (SILVA et al., 2009).

Diante dos resultados satisfatórios obtidos para o azul de metileno, fez-se também, o estudo para avaliar a atividade catalítica do Fe-OS com moléculas de corantes que são empregadas na indústria, como o violeta cristal (VC) e o preto Remazol B (PR). Ambos foram acompanhados por UV-Vis das soluções utilizando os comprimentos de onda de máxima absorção em $\lambda = 582 \text{ nm}$ e $\lambda = 598 \text{ nm}$, respectivamente. O valor do pH do meio reacional do Fe-OS sem sofrer ajuste foi de 3,0. A fim de manter o mesmo pH reacional os testes de controle tiveram o pH do meio deste foi ajustado para o mesmo valor com HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

De acordo com os resultados obtidos na Figura 27, pode-se observar que para o VC e PR ocorreram reduções de 87% e 86%, respectivamente, em apenas 18 minutos de reação. É notório que a degradação foi satisfatória para todos os corantes testados, independente de ser catiônico ou aniônico, confirmando o princípio de que não existe efeito da carga do corante em processos de oxidação.

Figura 27 Cinética de oxidação dos corantes azul de metileno; violeta cristal e preto remazol B na presença de H_2O_2 e do catalisador Fe-OS. (Dados: 25°C , 10 mg de catalisador, 9,9 mL de corante 10 mg L^{-1} e 0,1 mL de H_2O_2 50% v/v; controle de degradação com 9,9 mL de corante 10 mg L^{-1} e 0,1 mL de H_2O_2 50% v/v).

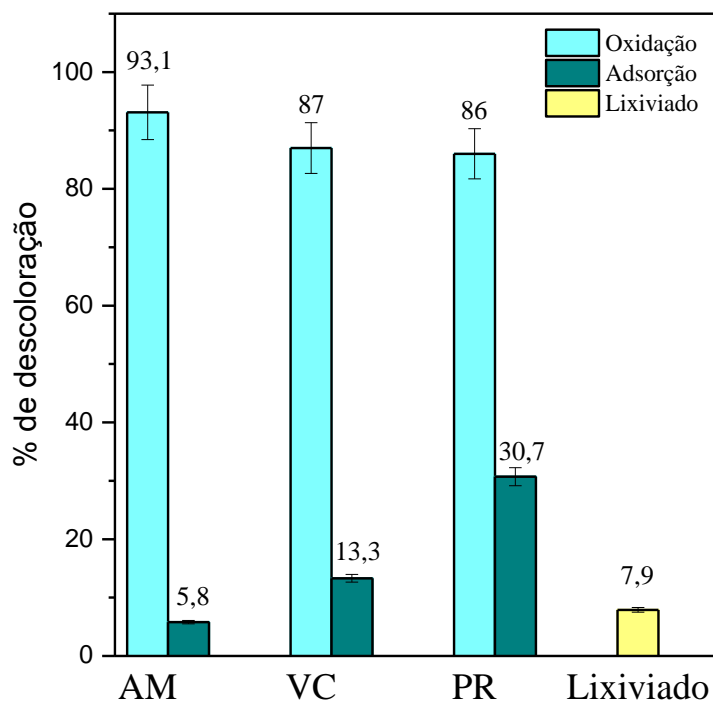


Fonte: Do autor (2020).

Realizou-se também, os testes de lixiviado e adsorção para o catalisador Fe-OS, cujos resultados são mostrados na Figura 28. Para avaliar o efeito da adsorção na descoloração dos corantes foram realizados testes nas mesmas condições que os de oxidação, porém, na ausência de oxidante. A adsorção para o AM, VC e PR foi de 5,8%, 13,3% e 30,7%, respectivamente, num intervalo de tempo de 20 minutos. Esses resultados podem ser um indicativo que o processo de descoloração ocorre por meio de processo catalítico, majoritariamente, e não apenas adsortivo.

O teste de lixiviado utilizando o AM também apresentou uma descoloração muito baixa, de apenas 7,9%. Pode-se inferir, portanto, que não houve uma adsorção ou lixiviação significativas do catalisador Fe-OS, e que a reação se processa, principalmente, em fase heterogênea.

Figura 28 Comparação entre os processos de oxidação e adsorção na descoloração dos corantes AM, VC e PR 10 mg L⁻¹ em 20 minutos de reação utilizando o catalisador Fe-OS e o lixiviado do AM; pH do meio reacional = 3,0.

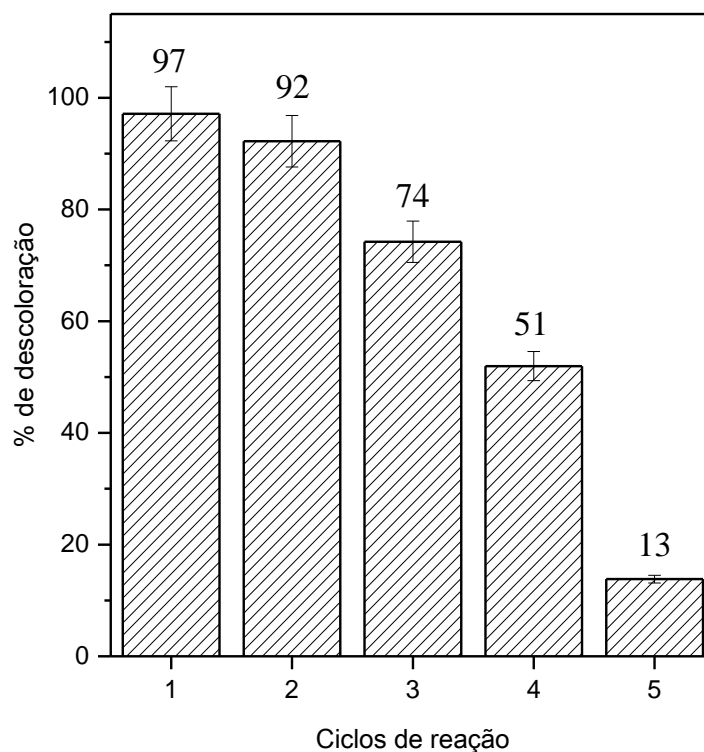


Fonte: Do autor (2020).

5.2.3 Ciclos de degradação do azul de metileno

Os ciclos de decomposição do azul de metileno foram realizados a fim de determinar a estabilidade do catalisador. Na Figura 29, observa-se que houve a perda de atividade do catalisador ao longo dos ciclos e no quinto ciclo a perda de atividade foi mais drástica e a descoloração de AM foi de apenas 13,8%.

Figura 29 Ciclos de reação de decomposição de azul de metileno empregando-se Fe-OS e o oxidante H_2O_2 50% v/v; pH do meio reacional = 3,0.



Fonte: Do autor (2020).

A diminuição gradativa da atividade do catalisador pode estar associada ao fato do grupo sulfato ter perdido atividade ao decorrer dos ciclos, fazendo com que a acidez superficial e o potencial de oxidação dos radicais hidroxilas produzidos diminuíssem. Esse resultado corrobora com os resultados obtidos para a análise de acidez superficial onde houve uma diminuição da acidez do Fe-OSc, que foi obtido após cinco ciclos de reação consecutivos, quando comparado com o Fe-OS. O Fe-OS apresentava acidez superficial de $0,56 \text{ mmol g}^{-1}$ enquanto a acidez do Fe-OSc foi de $0,43 \text{ mmol g}^{-1}$. Um ambiente ácido aumenta o potencial de oxidação do radical hidroxila.

5.2.4 Reativação do catalisador sulfatado

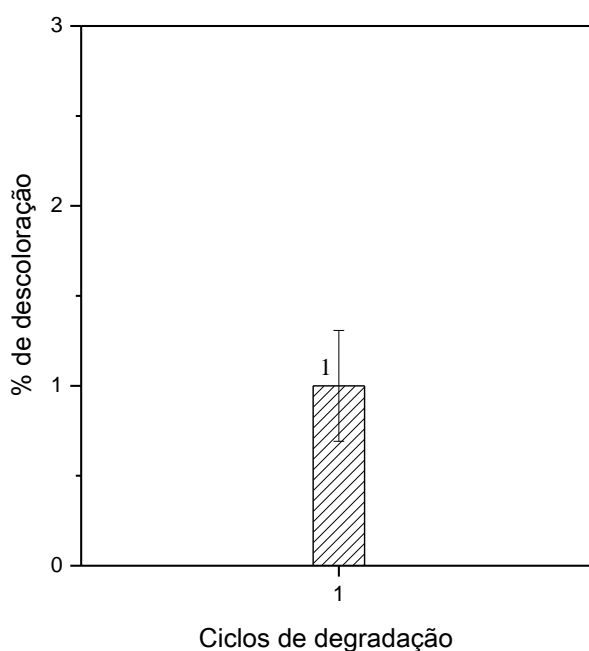
Uma vez que a alta atividade catalítica dos catalisadores está diretamente relacionada à presença de grupos sulfato na sua superfície, a sua reativação com uma nova recarga de H_2SO_4 poderia resultar na regeneração da sua atividade. A eficiência da recuperação do óxido

sulfatado foi avaliada pela sua capacidade de degradação do AM. O catalisador Fe-Osc foi tratado após a perda da atividade, no caso, após o quinto ciclo de reação.

A tentativa de reativar o Fe-Osc com água foi realizada com o intuito de limpar a superfície do catalisador que poderia, supostamente, estar envenenada pela adsorção de espécies intermediárias de reação ou até mesmo reativar grupos sulfato presentes na superfície do catalisador. O envenenamento poderia estar obstruindo os sítios ativos do catalisador e impedindo o mesmo de desempenhar seu papel na oxidação do corante nos ciclos subsequentes ao quinto.

O Fe-Osc que foi tratado com água não apresentou eficiência nos resultados da reciclagem, como pode ser observado na Figura 30. Já no primeiro ciclo de reação utilizando o Fe-OSa ficou evidente que não ocorreu descoloração significativa do AM. Os resultados atestam que a tentativa de reativar a atividade catalítica do catalisador apenas com água não é eficiente para regeneração do catalisador.

Figura 30 Ciclos de reação de decomposição de Azul de metileno empregando-se o catalisador reativado com água (Fe-OSa) e o oxidante H_2O_2 50% v/v; pH do meio reacional = 3,0.



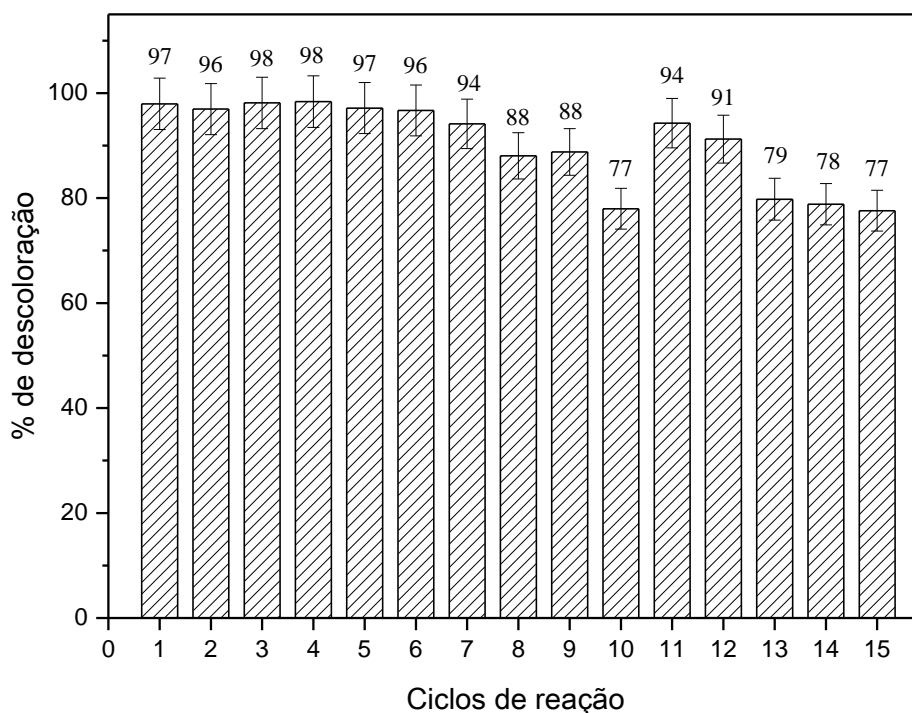
Fonte: Do autor (2020).

Já o Fe-OSS que foi tratado com uma nova recarga de H_2SO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ mostrou resultados em que a regeneração do catalisador foi bastante efetiva, pois apresentou uma descoloração inicial de 97% no primeiro ciclo de degradação do AM e, após 15 ciclos consecutivos, a descoloração foi de 77,5%, como pode ser observado na Figura 31. Como a descoloração do AM estava sendo praticamente imediata à adição de nova recarga de H_2O_2 , possivelmente pelo seu excesso no meio reacional, optou-se por adicionar o oxidante em ciclos alternados a partir do nono ciclo. Devido a esse fato é possível notar uma variação na % de descoloração do AM.

Ao fim do período de 15 ciclos não houve perdas significativas de atividade, sugerindo que a utilização do catalisador em operações sucessivas e sua reativação são muito viáveis. Além disso, não houve perda de massa significativa durante o processo de tratamento, ressaltando a viabilidade de utilizações sucessivas do catalisador.

Como foi apresentado nos resultados de acidez superficial o Fe-OSS obteve acidez 1,5 vezes maior que o Fe-OS, sendo o número de sítios ácidos do Fe-OS de $0,56 \text{ mmol g}^{-1}$ e do Fe-OSS de $0,83 \text{ mmol g}^{-1}$. Justificando, portanto, o fato do Fe-OSS realizar mais ciclos consecutivos de descoloração do AM.

Figura 31 Ciclos de reação de descoloração do azul de metileno empregando-se o catalisador reativado com H_2SO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ (Fe-OSS) e o oxidante H_2O_2 50% v/v; pH do meio reacional = 3,0.



Fonte: Do autor (2020).

6 CONCLUSÕES

Considerando os resultados encontrados, conclui-se que a aplicação do óxido de ferro modificado por meio da sua sulfatação como catalisador para a degradação de diferentes corantes mostrou-se muito eficaz. Além disso, é um catalisador passível de recuperação por filtração, sem gerar danos ao catalisador.

É possível inferir após todas as análises realizadas, que a sulfatação da Hm proporcionou um aumento considerável de sua atividade catalítica, pois a partir disso foram gerados sítios ácidos na superfície do óxido e isso o tornou um catalisador eficiente nas reações de degradação dos corantes AM, VC e PR.

Os resultados para Espectroscopia Raman, DRX, FTIR-ATR, confirmaram que a fase de ferro dos catalisadores era a hematita e que esta prevaleceu mesmo após a sulfatação do óxido de ferro. Pelo FTIR-ATR também foi possível identificar a presença de grupos sulfato nos catalisadores por meio de bandas características do mesmo. O modo como o grupo sulfato se liga ao catalisador foi estabelecido por estudos teóricos e o mesmo apontou que a ligação se dá de modo bidentado mononuclear. A MEV-EDS mostrou que os catalisadores são constituídos, no geral, por partículas de tamanhos irregulares e por uma distribuição não segregada dos principais elementos constituintes dos catalisadores. Os resultados obtidos para as Isotermas de Fisissorção de Nitrogênio corroboraram com as análises de MEV-EDS e apontaram que a ASS dos catalisadores era menor para aqueles que estavam dispostos de forma mais aglomerada. O estudo sobre a acidez superficial dos catalisadores determinou o número de sítios ácidos de cada um e, por meio dele, foi possível compreender os resultados catalíticos.

O catalisador Fe-OS se mostrou ser muito mais eficaz que a Hm, fato que está diretamente relacionado com o número de sítios ácidos que eles possuem, uma vez que o Fe-OS tem cerca de 18 vezes mais sítios ácidos que a Hm. A cinética de degradação dos corantes mostrou 93%, 87% e 80% de descoloração para o AM, VC e PR, respectivamente, em 18 minutos. O catalisador aplicado em fase heterogênea foi bastante promissor, pois manteve sua atividade por mais de um ciclo reacional consecutivo, ou seja, após os 18 minutos de reação o catalisador ainda possuía atividade catalítica. Após sua perda de atividade no quinto ciclo de reação, o Fe-OS pôde ser reativado por meio de tratamento térmico e uma nova carga de solução aquosa de ácido sulfúrico. Após reativação, o catalisador apresentou excelente capacidade catalítica, sendo capaz de realizar vários ciclos de degradação do azul de metileno. Esse catalisador reativado, o Fe-OSS, foi capaz de realizar

mais ciclos de reação de descoloração do AM visto que ele possui cerca de 1,5 vezes mais sítios ácidos que o Fe-OS, segundo a análise de acidez superficial.

O teste de adsorção não apresentou descoloração significativa para os corantes AM, VC e PR. O teste de lixiviado também não mostrou descoloração considerável de AM. Isso infere que a degradação dos corantes se dá, prioritariamente, por processo oxidativo e que o mesmo se processa em fase heterogênea.

Por tudo, o presente trabalho propõe uma nova alternativa para a catálise ambiental, pois apresenta um catalisador para utilização em processos tipo-Fenton muito promissor para oxidar compostos orgânicos.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, R. Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP). **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1, p. 767-773, 2009.
- AKBARI, A. et al. Transition metal oxide nanoparticles as efficient catalysts in oxidation reactions. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 14, p. 19-48, 2018.
- ALHASSAN, F. H. et al. The effect of sulfate contents on the surface properties of iron–manganese doped sulfated zirconia catalysts. **Powder Technology**, v. 253, n. Supplement C, p. 809-813, 2014.
- ALI, A. M.; PADMANABHAN, E.; BAILOUMY, H. Incorporation of silica into the goethite structure: a microscopic and spectroscopic study. **Acta Geochimica**, v. 37, n. 6, p. 911-921, 2018.
- ANZLINE, C. et al. Comprehensive study on the topological properties of 5-Amino-2-Methyl Benzene Sulfonamide involving inter and intra molecular hydrogen bonds. **Journal of Molecular Structure**, v. 1201, p. 127208, 2020.
- ARAREM, A.; BOURAS, O.; ARBAOUI, F. Adsorption of caesium from aqueous solution on binary mixture of iron pillared layered montmorillonite and goethite. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 1, p. 230-236, 2011.
- ARATA, K. Solid Superacids. In: (Ed.). **Advances in Catalysis**: Academic Press, v.37, 1990. p.165-211.
- ARIMI, M. M. Modified natural zeolite as heterogeneous Fenton catalyst in treatment of recalcitrants in industrial effluent. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 27, n. 2, p. 275-282, 2017.
- AUGUSTO, T. M. et al. Iron ore tailings as catalysts for oxidation of the drug paracetamol and dyes by heterogeneous Fenton. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 5, p. 6545-6553, 2018.
- BARARPOUR, S. T.; KARAMI, D.; MAHINPEY, N. Investigation of the effect of alumina-aerogel support on the CO₂ capture performance of K₂CO₃. **Fuel**, v. 242, p. 124-132, 2019.
- BELLO, M. M.; ABDUL RAMAN, A. A.; ASGHAR, A. A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 126, p. 119-140, 2019.
- BENZAQUÉN, T. B. et al. Degradation of Atrazine over a heterogeneous photo-fenton process with iron modified MCM-41 materials. **Catalysis Today**, v. 296, n. Supplement C, p. 51-58, 2017.

BROWN, A.; HARGREAVES, J.; RIJNIERSCE, B. A study of the structural and catalytic effects of sulfation on iron oxide catalysts prepared from goethite and ferrihydrite precursors for methane oxidation. **Catalysis Letters**, v. 53, p. 7-13, 1998.

BROWN, A. S. C.; HARGREAVES, J. S. J.; RIJNIERSCE, B. A study of the structural and catalytic effects of sulfation on iron oxide catalysts prepared from goethite and ferrihydrite precursors for methane oxidation. **Catalysis Letters**, v. 53, n. 1, p. 7-13, 1998.

CASTRO, G. M. M. D. **Reação em meio não aquoso para a síntese de catalisadores: oxidação dos elementos metálicos pelo ácido cítrico**. 2017. 49 p. Dissertação Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Lavras.

CHEQUER, F. M. D. et al. Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact. **Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing**, v. 6, p. 151-176, 2013.

CLEARFIELD, A.; SERRETTE, G. P. D.; KHAZI-SYED, A. H. Nature of hydrous zirconia and sulfated hydrous zirconia. **Catalysis Today**, v. 20, n. 2, p. 295-312, 1994.

CORMA, A. et al. Influence of preparation conditions on the structure and catalytic properties of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ superacid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 116, n. 1, p. 151-163, 1994.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. 2 ed. 2003.

CORNELL, R. M. S. U.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences, And Uses**. 2 ed. 2003.

CORRÊA, D. S. M. **Processos oxidativos avançados como instrumento de remediação ambiental: goethitas dopadas com Ni e Mo na degradação de corantes orgânicos**. 2017. 53 p. Monografia. Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Lavras.

CUI, R. et al. Heterogeneous Fenton catalysts prepared from modified-fly ash for NO_x removal with H₂O₂. **Catalysis Communications**, v. 119, p. 180-184, 2019.

DE LA PLATA, G. B. O.; ALFANO, O. M.; CASSANO, A. E. Decomposition of 2-chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst II: Reaction kinetics of the heterogeneous Fenton and photo-Fenton mechanisms. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 95, n. 1, p. 14-25, 2010.

DEHBI, A. et al. Hematite iron oxide nanoparticles ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$): Synthesis and modelling adsorption of malachite green. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 1, p. 103394, 2020.

DEMARCHIS, L. et al. Photo-Fenton reaction in the presence of morphologically controlled hematite as iron source. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 307-308, n. Supplement C, p. 99-107, 2015.

DEVI, L. G. et al. Effect of chloride and sulfate ions on the advanced photo Fenton and modified photo Fenton degradation process of Alizarin Red S. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 374-375, n. Supplement C, p. 125-131, 2013.

DEWIL et al. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, n. Part 2, p. 93-99, 2017.

DILMAÇ, N.; YÖRÜK, S.; GÜLABOĞLU, Ş. M. Investigation of Direct Reduction Mechanism of Attepe Iron Ore by Hydrogen in a Fluidized Bed. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 46, n. 5, p. 2278-2287, 2015.

DIMIRKOU, A.; IOANNOU, A.; KALLIANNOU, C. Synthesis-identification of hematite and kaolinite -hematite (k-h) system. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 27, n. 5-8, p. 1091-1106, 1996.

EGGLESTON, C. M. et al. Surface Complexation of Sulfate by Hematite Surfaces: FTIR and STM Observations. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 62, n. 4, p. 585-593, 1998.

FARIA, D. L. A.; LOPES, F. N. Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them? **Vibrational Spectroscopy**, v. 45, n. 2, p. 117-121, 2007.

FERREIRA, L. O. et al. Degradation of organic compounds in a fenton system based on chitosan/Fe⁰/Fe₂O₃ composites: a theoretical and experimental study. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 13, n. 2, p. 377-386, 2016.

FOUAD, D. E. et al. Improved size, morphology and crystallinity of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized via the precipitation route using ferric sulfate precursor. **Results in Physics**, v. 12, p. 1253-1261, 2019.

Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr. J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

GUIMARÃES, I. R. et al. Highly reactive magnetite covered with islands of carbon: Oxidation of N and S-containing compounds in a biphasic system. **Applied Catalysis A: General**, v. 450, p. 106-113, 2013.

GUIMARÃES, I. R. et al. Modified goethites as catalyst for oxidation of quinoline: Evidence of heterogeneous Fenton process. **Applied Catalysis A: General**, v. 347, n. 1, p. 89-93, 2008.

GUO et al. Graphene modified iron sludge derived from homogeneous Fenton process as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for degradation of organic pollutants. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 238, n. Supplement C, p. 62-68, 2017.

HABER, F.; WEISS, J. The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts. **Proceedings of The Royal Society A**, v. 147, n. 861, p. 332-351, 1934.

HASSAN, M. E. et al. Heterogeneous photo-Fenton degradation of methyl orange by Fe₂O₃/TiO₂ nanoparticles under visible light. **Journal of Water Process Engineering**, v. 12, n. Supplement C, p. 52-57, 2016.

HE, J. et al. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 39, p. 97-109, 2016.

HUG, J. *In Situ* Fourier Transform Infrared Measurements of Sulfate Adsorption on Hematite in Aqueous Solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 188, n. 2, p. 415-422, 1997.

JIMÉNEZ et al. Produced water treatment by advanced oxidation processes. **Science of The Total Environment**, v. 666, p. 12-21, 2019.

JUBB, A. M. et al. Sulfate adsorption at the buried hematite/solution interface investigated using total internal reflection (TIR)-Raman spectroscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 400, p. 140-146, 2013.

KANAKARAJU, D.; GLASS, B. D.; OELGEMÖLLER, M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 219, p. 189-207, 2018.

KAUR, K.; WANCHOO, R.; TOOR, A. Facile Synthesis of Tributyrin Catalyzed by Versatile Sulfated Iron Oxide: Reaction Pathway and Kinetic Evaluation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 9, p. 1-24, 2016.

KAUR, K.; WANCHOO, R. K.; TOOR, A. P. Sulfated iron oxide: A proficient catalyst for esterification of butanoic acid with glycerol. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 13, p. 3285-3292, 2015.

KAUSHIK, M.; MOORES, A. New trends in sustainable nanocatalysis: Emerging use of earth abundant metals. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 7, p. 39-45, 2017.

KHAN, N. A. et al. Liquid-phase dehydration of sorbitol to isosorbide using sulfated zirconia as a solid acid catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 452, p. 34-38, 2013.

KHOKHLOVA, T. et al. Sulfation of aluminum oxide and its structure and adsorption characteristics. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, v. 53, p. 645-650, 2017.

LANGHALS, H. Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments. 3rd revised edition. By Heinrich Zollinger. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, n. 40, p. 5291-5292, 2004.

LASSOUED, A. et al. Control of the shape and size of iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method. **Results in Physics**, v. 7, p. 3007-3015, 2017.

LASSOUED, A. et al. Synthesis, structural, morphological, optical and magnetic characterization of iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles by precipitation method: Effect of varying the nature of precursor. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 97, p. 328-334, 2018.

LAW, J. C.; LEUNG, K. S. Redox mediators and irradiation improve fenton degradation of acesulfame. **Chemosphere**, v. 217, p. 374-382, 2019.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785-789, 1988.

LI, D. et al. Goethite (α -FeOOH) nanopowders synthesized via a surfactant-assisted hydrothermal method: morphology, magnetic properties and conversion to rice-like α -Fe₂O₃ after annealing. **RSC Advances**, v. 5, n. 34, p. 27091-27096, 2015.

LI, H. et al. Understanding the enhanced photoelectrochemical activity of Ta doped hematite. **Journal of Molecular Structure**, v. 1139, p. 104-110, 2017.

LI, W. et al. Effects of Al³⁺ doping on the structure and properties of goethite and its adsorption behavior towards phosphate. **Journal of Environmental Sciences**, v. 45, p. 18-27, 2016.

LIANG, X. et al. The distinct effects of Mn substitution on the reactivity of magnetite in heterogeneous Fenton reaction and Pb(II) adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 426, n. Supplement C, p. 181-189, 2014.

LIU, H. et al. The effect of hydroxyl groups and surface area of hematite derived from annealing goethite for phosphate removal. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 398, p. 88-94, 2013.

LIU, H.; CHEN, T.; FROST, R. L. An overview of the role of goethite surfaces in the environment. **Chemosphere**, v. 103, p. 1-11, 2014.

LIU, H.; GAO, L. Preparation and Properties of Nanocrystalline α -Fe₂O₃-Sensitized TiO₂ Nanosheets as a Visible Light Photocatalyst. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, p. 370-373, 2006.

LIU, X. et al. Modification of TiO₂ with sulfate and phosphate for enhanced eosin Y-sensitized hydrogen evolution under visible light illumination. **Photochemical & photobiological sciences**, v. 12, 2013.

LOUNSBURY, A. W. et al. The role of counter ions in nano-hematite synthesis: Implications for surface area and selenium adsorption capacity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 310, p. 117-124, 2016.

MAGNACCA, G. et al. Structural and Surface Characterization of Pure and Sulfated Iron Oxides. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 3, p. 675-687, 2003.

MAHMOUD, Z. H. The Magnetic Properties of Alpha Phase for Iron Oxide NPs that Prepared from its Salt by Novel Photolysis Method. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 9, n. 8, p. 29-33, 2017.

MANSOURI, L. et al. A comparative study on ozone, hydrogen peroxide and UV based advanced oxidation processes for efficient removal of diethyl phthalate in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 363, p. 401-411, 2019.

MARJEWSKI, A. A. et al. Interplay between test sets and statistical procedures in ranking DFT methods: The case of electron density studies. **Mendeleev Communications**, v. 28, n. 3, p. 225-235, 2018.

MEKHEMER, G. A. H. Surface characterization of zirconia, holmium oxide/zirconia and sulfated zirconia catalysts. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 274, n. 1, p. 211-218, 2006.

MENG, X. et al. Assessment of schwertmannite, jarosite and goethite as adsorbents for efficient adsorption of phenanthrene in water and the regeneration of spent adsorbents by heterogeneous fenton-like reaction. **Chemosphere**, v. 244, p. 125523, 2020.

MESQUITA, A. M. et al. Boron as a promoter in the goethite (α -FeOOH) phase: Organic compound degradation by Fenton reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 192, p. 286-295, 2016.

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

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

MISHRA, A.; MEHTA, A.; BASU, S. Clay supported TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of environmental pollutants: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 5, p. 6088-6107, 2018.

MOHAMED, M. M.; ABU-ZIED, B. M. Acidic properties of sulfated iron oxide supported molybdenum catalysts: a differential scanning calorimetry, thermogravimetry and Fourier transform-infrared study. **Thermochimica Acta**, v. 359, n. 2, p. 109-117, 2000.

MONTGOMERY, J. A. et al. A complete basis set model chemistry. VII. Use of the minimum population localization method. **The Journal of Chemical Physics**, v. 112, n. 15, p. 6532-6542, 2000.

NODA, L. K. et al. Characterization of sulfated TiO₂ prepared by the sol-gel method and its catalytic activity in the n-hexane isomerization reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 225, n. 1, p. 39-46, 2005.

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, n. 3, p. 169-176, 2008.

ÖZCAN, A. A.; ÖZCAN, A. Investigation of applicability of Electro-Fenton method for the mineralization of naphthol blue black in water. **Chemosphere**, v. 202, p. 618-625, 2018.

PAGANINI, M. C. et al. New insight into zinc oxide doped with iron and its exploitation to pollutants abatement. **Catalysis Today**, v. 328, p. 230-234, 2019.

PARFITT, R. L.; SMART, R. S. C. The Mechanism of Sulfate Adsorption on Iron Oxides¹. **Soil Science Society of America Journal**, v. 42, n. 1, p. 48-50, 1978.

PEAK, D.; FORD, R. G.; SPARKS, D. L. An in Situ ATR-FTIR Investigation of Sulfate Bonding Mechanisms on Goethite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 218, p. 289-299, 1999.

PELOVSKI, Y.; PETKOVA, V.; NIKOLOV, S. Study of the mechanism of the thermochemical decomposition of ferrous sulphate monohydrate. **Thermochimica Acta**, v. 274, p. 273-280, 1996.

PEREIRA, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; MURAD, E. Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions - A review. **Clay Minerals**, v. 47, n. 3, p. 285-302, 2012.

PERSOON, P.; LÖVGREN, L. Potentiometric and spectroscopic studies of sulfate complexation at the goethite-water interface. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 15, p. 2789-2799, 1996.

PONOMAR, V. P. Thermomagnetic properties of the goethite transformation during high-temperature treatment. **Minerals Engineering**, v. 127, p. 143-152, 2018.

POURAN, S. R. et al. Niobium substituted magnetite as a strong heterogeneous Fenton catalyst for wastewater treatment. **Applied Surface Science**, v. 351, n. Supplement C, p. 175-187, 2015.

RAMALINGAM, P.; PRIYADHARSINI, P.; CHANDRASEKARAN, G. Optimization, Structural, Spectroscopic and Magnetic Studies on Stable Akaganeite Nanoparticles via Co-Precipitation Method. **American Journal of Materials Science**, v. 1, n. 1, p. 18-25, 2011.

RAMIREZ, A. M. et al. Effect of different zeolite as Pt supports for methanol oxidation reaction. **Applied Surface Science**, v. 456, p. 204-214, 2018.

REZGUI, S. et al. Electro-Fenton catalyzed with magnetic chitosan beads for the removal of Chlordimeform insecticide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 226, p. 346-359, 2018.

ROBINSON, T. et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, n. 3, p. 247-255, 2001.

ROUT, K. et al. Manganese doped goethite: Structural, optical and adsorption properties. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 434-443, 2014.

RUAN, H. D. et al. Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation. II. Effect of aluminium substitution on the behaviour of hydroxyl units. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 58, n. 3, p. 479-491, 2002.

SALEH, R.; TAUFIK, A. Degradation of methylene blue and congo-red dyes using Fenton, photo-Fenton, sono-Fenton, and sonophoto-Fenton methods in the presence of iron(II,III) oxide/zinc oxide/graphene ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{graphene}$) composites. **Separation and Purification Technology**, v. 210, p. 563-573, 2019.

SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S.; TOLEDO, S. P. Standard transition aluminas. Electron microscopy studies. **Materials Research**, v. 3, p. 104-114, 2000.

SCHWERTMANN, U.; CARLSON, L. Aluminum Influence on Iron Oxides: XVII. Unit-Cell Parameters and Aluminum Substitution of Natural Goethites. **Soil Science Society of America Journal**, v. 58, p. 256-261, 1994.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization**. 2 ed. 2000.

SÉTIFI, N. et al. Heterogeneous Fenton-like oxidation of naproxen using synthesized goethite-montmorillonite nanocomposite. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 370, p. 67-74, 2019.

SHI, X. et al. Degradation of organic dyes by a new heterogeneous Fenton reagent - Fe_2GeS_4 nanoparticle. **Journal of Hazardous Materials**, v. 353, p. 182-189, 2018.

SHIN, S.; YOON, H.; JANG, J. Polymer-encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 2, p. 178-182, 2008.

SIKDER, M. T. et al. Remediation of water pollution with native cyclodextrins and modified cyclodextrins: A comparative overview and perspectives. **Chemical Engineering Journal**, v. 355, p. 920-941, 2019.

SILVA, A. C. et al. Nb-containing hematites $\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$: The role of Nb^{5+} on the reactivity in presence of the H_2O_2 or ultraviolet light. **Applied Catalysis A: General**, v. 357, n. 1, p. 79-84, 2009.

SING, K. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry - Pure Appl Chem**, v. 54, p. 2201-2218, 1982.

SORIANO, M. D. et al. Vanadium oxide supported on porous clay heterostructure for the partial oxidation of hydrogen sulphide to sulfur. **Catalysis Today**, v. 254, p. 36-42, 2015.

SUDARSANAM, P. et al. Functionalised heterogeneous catalysts for sustainable biomass valorisation. **Chem. Soc. Rev.**, v. 47, n. 22, p. 8349-8402, 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**, v. 87, 2015.

TIAN, S. et al. $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ as an Effective Photo-Fenton-like Catalyst for the Degradation of Anionic and Cationic Dyes in a Wide pH Range. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 37, p. 13333–13341, 2013.

TIAN, X. et al. Heterogeneous Fenton-like degradation of ofloxacin over a wide pH range of 3.6–10.0 over modified mesoporous iron oxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 328, n. Supplement C, p. 397-405, 2017.

TURNER, L. J.; KRAMER, J. R. Sulfate ion binding on goethite and hematite. **Soil Science**, v. 152, n. 3, p. 226-230, 1991.

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.

VARALA, R. et al. Sulfated tin oxide (STO) – Structural properties and application in catalysis: A review. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, n. 4, p. 550-573, 2016.

VERMA, M.; HARITASH, A. K. Degradation of amoxicillin by Fenton and Fenton-integrated hybrid oxidation processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102886, 2019.

VERMA, P.; TRUHLAR, D. G. Status and Challenges of Density Functional Theory. **Trends in Chemistry**, v. 2, n. 4, p. 302-318, 2020.

WANG, J. et al. Design of a novel immobilized solid acid coating and its application in Fenton-like oxidation of phenol. **Applied Surface Science**, v. 409, n. Supplement C, p. 358-366, 2017.

WANG, J. L.; XU, L. J. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 42, p. 251-325, 2012.

WANG, Y. et al. Goethite as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of methyl orange. **Catalysis Today**, v. 252, n. Supplement C, p. 107-112, 2015.

WU, X. et al. Density functional theory calculations: A powerful tool to simulate and design high-performance energy storage and conversion materials. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 29, n. 3, p. 247-255, 2019.

WU, Y. et al. Porous Solid Superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ Fenton Catalyst for Highly Effective Oxidation of X-3B under Visible Light. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 47, p. 16698–16708, 2013.

YAMAGUCHI, T. Recent progress in solid superacid. **Applied Catalysis**, v. 61, n. 1, p. 1-25, 1990.

YILMAZ, E.; SERT, E.; ATALAY, F. S. Synthesis and sulfation of titanium based metal organic framework; MIL-125 and usage as catalyst in esterification reactions. **Catalysis Communications**, v. 100, p. 48-51, 2017.

YUAN, H. et al. Surface Characterization of Sulfated Iron Oxide and Its Synthesis of Biodiesel Under Microwave Radiation. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 16, 2017.

ZHANG 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, 2019a.

ZHANG, X. et al. Mn-substituted goethite for uranium immobilization: A study of adsorption behavior and mechanisms. **Environmental Pollution**, v. 262, p. 114184, 2020.

ZHANG, Y. et al. Goethite catalyzed Cr(VI) reduction by tartaric acid via surface adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 171, p. 594-599, 2019b.

ZHANG, Y. et al. Heterogeneous degradation of organic contaminants in the photo-Fenton reaction employing pure cubic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 245, p. 410-419, 2019c.

ZHANG, Y.; ZHOU, M. A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values. **Journal of Hazardous Materials**, v. 362, p. 436-450, 2019d.

ZHU, S. et al. Goethite modified biochar as a multifunctional amendment for cationic Cd (II), anionic As (III), roxarsone, and phosphorus in soil and water. **Journal of Cleaner Production**, v. 247, p. 119579, 2020.