



ALINE FERNANDA DE MEDEIROS

**ROTA SINTÉTICA PARA PRODUÇÃO DE ÓXIDOS DE
FERRO UTILIZANDO PECTINA COMO AGENTE
DIRECIONADOR EM MEIO NÃO AQUOSO**

LAVRAS – MG

2017

ALINE FERNANDA DE MEDEIROS

**ROTA SINTÉTICA PARA PRODUÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO UTILIZANDO
PECTINA COMO AGENTE DIRECIONADOR EM MEIO NÃO AQUOSO**

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

Dr. Mário César Guerreiro
Orientador

LAVRAS - MG

2017

Medeiros, Aline Fernanda de.

Rota sintética para produção de óxidos de ferro utilizando pectina como agente direcionador em meio não aquoso / Aline Fernanda de Medeiros. - 2017.

51 p. : il.

Orientador(a): Mário César Guerreiro.

.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2017.

Bibliografia.

1. Óxidos de ferro. 2. Pectina. 3. Síntese em meio orgânico. I. Guerreiro, Mário César. . II. Título.

ALINE FERNANDA DE MEDEIROS

**ROTA SINTÉTICA PARA PRODUÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO UTILIZANDO
PECTINA COMO AGENTE DIRECIONADOR EM MEIO NÃO AQUOSO**

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

APROVADA em 24 de abril de 2017.

Dra. Iara do Rosario Guimarães Carvalho UFLA

Dra. Priscila Ferreira de Sales IFMG

Dr. Mário César Guerreiro
Orientador

LAVRAS - MG

2017

À minha família, pelo incentivo e amor incondicional.

Ao Estevão, por me fazer feliz todos os dias.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço

A Deus, por sempre iluminar o meu caminho e por me dar força para alcançar os meus objetivos.

À Universidade Federal de Lavras pela oportunidade, em especial ao Departamento de Química por fornecer a infraestrutura necessária para o desenvolvimento de minha pesquisa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG – pela bolsa de estudos.

À UFJF, pelas análises de raios-X. À UFSC pelas análises de magnetometria. Ao Departamento de Ciências do Solo da UFLA, em especial à Geila, pelas análises de fluorescência. Obrigada pela disponibilidade.

Ao meu querido orientador Mário César Guerreiro pelo incentivo e sabedoria. Saiba que sou imensamente grata por todo conhecimento e churrascos compartilhados.

À professora Iara por ter me escolhido no início de minha graduação. Levo seus conselhos no bolso, mesmo você me confundindo com goethitas, furnigas e k-xumbas.

Ao professor Jonas pelos cafés e coxinhas que sempre estiverem presentes no meu dia a dia.

À Priscilha que é um poço de conhecimento, responsabilidade e profissionalismo.

Aos meus amigos de laboratório: Kassi, Will, Carol, Dri, Rick, Grasi, Marco e Furniga. Obrigada pelos dias de trabalho e muitas risadas.

Ao Elton por me ajudar a pensar em soluções formidáveis.

À Aline (Mãe da Isa) pela paciência e por me guiar desde a época que eu era uma humilde IC lavadora de vidrarias. Você é um grande exemplo que me fez chegar até aqui.

Ao meu amigo comunista Mozart. Obrigada por me ouvir e por abrir a sua casa para nossas “reuniões”. Não se esqueça de que você se tornou especial para mim e que me deve uma bebida.

A todos os professores pelos ensinamentos ao longo deste período.

Aos funcionários do Departamento de Química pela ajuda e compreensão.

Às queridas irmãs da gloriosa e amada República Saia Justa que me escolheram para fazer parte desta família. Os melhores momentos da minha vida devo a vocês manas!

Ao meu bem Estevão pela força e por nossa vida ser a que eu sempre sonhei. Te amo!

Ao meu pai pelo carinho e amor.

À minha mãe pelo exemplo de mulher.

À minha irmã e meu cunhado que me deram o meu maior presente: ser tia da doce Ana Laura.

Aos meus falecidos avós que, mesmo em luz, sempre estão em minhas orações.
Enfim, a todas as pessoas que, de alguma forma, me apoiaram nesta jornada.

Muito obrigada!

RESUMO

Diversas metodologias de síntese de partículas de óxido de ferro em meio não aquoso, como por exemplo, sais fundidos e líquidos iônicos, estão sendo estudadas nos últimos anos, uma vez que apresentam um excelente controle sobre o tamanho e forma das partículas, bem como cristalinidade, pureza, etc. Nesse contexto, o novo método de síntese proposto tem como objetivo produzir óxidos de ferro em meio não aquoso a partir de reagentes oriundos de resíduos industriais, como a pectina cítrica (presente em maior parte em cascas de frutas cítricas descartadas na indústria de sucos) e o glicerol (principal subproduto do biodiesel). Além disso, por meio da inserção de diferentes teores de cobre nos materiais, especificamente nas proporções Fe:Cu 1:0, 1:0,025 e 1:0,10, buscou-se identificar a influência deste metal na formação das fases dos óxidos, os quais foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, difratometria de raios-X, análise termogravimétrica, fluorescência de raios-X e magnetometria de amostra. Adicionalmente, o grau de esterificação da pectina foi analisado através de uma titulação potenciométrica, sendo esta determinação importante para avaliar as interações deste polissacarídeo com os metais cobre e ferro. A associação dessas técnicas evidenciou a presença das fases hematita e maghemita em proporções distintas para cada material. Quando testados em reações do tipo foto-Fenton, os materiais que continham cobre na estrutura apresentaram melhor capacidade de degradação do composto modelo azul de metileno, sendo aquele com teor de Fe:Cu 1:0,025 o que alcançou maior porcentagem de descoloração do corante, evidenciando que a quantidade de cobre na estrutura do óxido possui uma grande influência para este tipo de reação.

Palavras-chave: Óxidos de ferro. Síntese em meio orgânico. Pectina. Solvente glicerol. Foto-Fenton.

ABSTRACT

Several methodologies for the synthesis of iron oxide particles in nonaqueous medium have been studied in recent years, since they have an excellent control over the size and shape of the particles, as well as crystallinity, purity, etc. In this context, the new synthesis method proposed in this dissertation aims to produce iron oxides in non-aqueous medium from reagents from industrial residues such as citrus pectin and glycerol. In addition, through the insertion of different copper contents in the materials, we sought to identify the influence of this metal in the formation of oxides phases, which were characterized by infrared vibration spectroscopy, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, X-ray fluorescence and vibrating sample magnetometry. In addition, the degree of pectin esterification was analyzed by a potentiometric titration, this determination being important to evaluate the interactions of this polysaccharide with the copper and iron metals. The association of these techniques evidenced the presence of the hematite and maghemite phases in different proportions for each material. When tested in photo-Fenton reactions, the materials containing copper in the structure showed better degradability of the blue methylene compound, since this metal plays a very important role for photocatalysis reactions.

Keywords: Iron oxides. Synthesis in organic medium. Pectin. Solvent glycerol. Photo-Fenton.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	10
2	REFERENCIAL TEÓRICO	11
2.1	Óxidos de ferro e suas aplicações	11
2.2	Processos Oxidativos Avançados – as reações foto-Fenton	12
2.3	Sínteses em meios não aquosos aplicadas aos óxidos de ferro: uso do glicerol como solvente.....	12
2.4	Cobre como dopante.....	17
2.5	Pectina.....	18
3	METODOLOGIA.....	22
3.1	Materiais.....	22
3.2	Métodos.....	22
3.2.1	Síntese do óxido de ferro estruturado em pectina	22
3.3	Caracterização dos materiais.....	24
3.3.1	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)	24
3.3.2	Difratometria de Raios-X (DRX)	24
3.3.3	Tamanho de cristalito.....	25
3.3.4	Análise Termogravimétrica (TGA)	25
3.3.5	Fluorescência de Raios-X (XRF)	25
3.3.6	Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV)	26
3.4	Determinação do grau de esterificação da pectina	26
3.5	Testes catalíticos.....	27
3.5.1	Decomposição de H ₂ O ₂	27
3.5.2	Avaliação dos óxidos de ferro via processo foto-Fenton	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
4.1	Caracterização dos materiais.....	30
4.1.1	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)	30
4.1.2	Difratometria de Raios-X (DRX)	31
4.1.3	Tamanho de cristalito.....	33
4.1.4	Análise Termogravimétrica (TGA)	34
4.1.5	Fluorescência de Raios-X (XRF)	36
4.1.6	Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV)	37
4.2	Determinação do grau de esterificação da pectina	38
4.3	Testes catalíticos.....	39
4.3.1	Decomposição de H ₂ O ₂	39
4.3.2	Avaliação dos óxidos de ferro via processo foto-Fenton	41
4.3.2.1	Degradação do corante catiônico azul de metileno (AM)	41
5	CONCLUSÕES.....	43
	REFERÊNCIAS	45

1. INTRODUÇÃO

Os óxidos de ferro são materiais bastante empregados nos processos catalíticos para diversas sínteses industriais, como a produção de pigmentos, adsorventes e catalisadores (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Atualmente a maioria das rotas sintéticas usadas para obtenção de partículas de óxido de ferro, por mais que sejam bem sucedidas, apresentam alguns inconvenientes associados ao meio de síntese em solução aquosa, tais como aglomeração de partículas e dificuldade de controlar o processo de cristalização.

A fim de superar as limitações relacionadas à síntese em solução aquosa, o desenvolvimento de novas rotas sintéticas em meio não aquoso vem ganhando cada vez mais espaço na produção de catalisadores de óxido de ferro, atuando fortemente no controle do tamanho das partículas, bem como na estabilidade química, cristalinidade, propriedades de superfície e até mesmo na composição e estrutura do óxido obtido (NIEDERBERGER, 2007). Outra vantagem relacionada à síntese em meio orgânico é a eliminação da lavagem do material, visto que este processo consome grande quantidade de água.

Independente da rota seguida para a produção de catalisadores de óxidos de ferro, é sabido que estes materiais têm sido largamente utilizados em diversos processos industriais que envolvem questões ambientais, principalmente no que se refere à degradação efetiva de poluentes orgânicos presentes em águas residuais.

A fim de aumentar a atividade catalítica, a incorporação de metais de transição (dopagem) à estrutura do óxido de ferro é visto como algo bastante promissor, uma vez que auxilia, principalmente, os processos redox. Diante disso, a inserção do cobre, considerado como um material promissor, na estrutura dos óxidos aumenta significativamente a atividade e estabilidade do catalisador para a decomposição oxidativa de compostos orgânicos. (HAN; DONG; DONG, 2011).

Nesse sentido, os sistemas que envolvem os Processos Oxidativos Avançados (POAs) como as reações de Fenton, foto-Fenton, ozonização, fotocatalise, entre outros, estão sendo usados para degradar diversos contaminantes, como os corantes têxteis, por exemplo (KIM; IHM, 2011).

Os POAs, quando aplicados, produzem radicais ativos para degradação de poluentes orgânicos. Neste contexto, o processo foto-Fenton (ph-F), o qual consiste na combinação de

peróxido de hidrogênio e íons ferrosos sob radiação UV, acelera o processo de oxidação de contaminantes quando comparado às tecnologias convencionais e até ao próprio Fenton (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015).

Embora existam diversas sínteses de catalisadores de óxidos de ferro, as metodologias que utilizam resíduos provenientes de processos industriais emergem como uma ótima alternativa para minimizar os problemas de caráter ambiental. Esta é uma das propostas apresentadas no presente trabalho: sintetizar partículas de óxido de ferro através de uma nova rota sintética que utiliza a pectina cítrica (presente em cascas de frutas cítricas) como agente estruturador e o glicerol (resíduo da produção de biodiesel) como solvente.

Neste cenário, diversas variáveis foram testadas ao longo do processo de síntese, como a avaliação da dispersão da pectina em diferentes solventes orgânicos e a dopagem do material com cobre em quantidades distintas, as quais serão detalhados futuramente.

Além da nova metodologia desenvolvida, os materiais foram caracterizados e submetidos a testes de oxidação catalítica através do uso de um composto orgânico modelo.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Óxidos de ferro e suas aplicações

Os óxidos de ferro são compostos que podem ser encontrados em abundância na natureza em diversas formas. Dentre os dezesseis óxidos de ferro existentes, a goethita (α -FeOOH), magnetita (Fe_3O_4) e hematita (α - Fe_2O_3) são os principais minérios encontrados naturalmente na crosta terrestre. Além de possuírem um papel fundamental no meio ambiente, por exemplo, em processos biológicos, os óxidos de ferro participam de diversas áreas industriais (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003) atuando na síntese de amônia (HAN et al., 2015), desidrogenação do etilbenzeno a estireno (RANGEL et al., 2014) e desidrogenação oxidativa do buteno a butadieno (YAN et al., 2015).

O emprego de óxidos de ferro na química fina é outro exemplo a ser considerado, visto que para oxidação de alquenos monoterpênicos e oxidação de tióis, esses minerais, além de serem abundantes, oferecem diversas vantagens como recuperação e reuso do catalisador,

substituição isomórfica por outros metais e consequente melhora da atividade catalítica (MENINI et al., 2008, 2011).

Atualmente é dada uma atenção especial à atuação dos óxidos de ferro como catalisadores para remediação de águas e solos contaminados, sendo que as reações oxidativas são influenciadas pelas características físico-químicas dos materiais que incluem estrutura cristalina, área superficial, tamanho de poro, meio reacional, dentre outras (RAHIM POURAN; ABDUL RAMAN; WAN DAUD, 2014).

Pesquisas de diferentes materiais envolvendo reações catalíticas em sistemas homogêneos e heterogêneos apontam que os óxidos de ferro são minerais com grande potencial e habilidade para oxidação de compostos orgânicos (DU et al., 2016; GARRIDO-RAMÍREZ; THENG; MORA, 2010; GUPTA; GUPTA, 2015; YANG et al., 2015).

2.2 Processos Oxidativos Avançados – as reações foto-Fenton

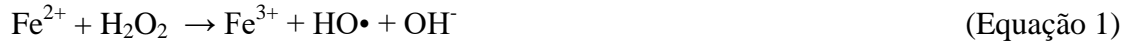
Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são tecnologias que utilizam um forte agente oxidante e/ou catalisadores na presença ou não de fonte de radiação, para gerar espécies altamente reativas, tais como radicais hidroxilas ($\text{OH}\cdot$) e o ânion radical superperóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), capazes de mineralizar substâncias orgânicas refratárias presentes nos efluentes industriais (WANG et al., 2017b).

Os POA's são capazes de operar à temperatura e pressão ambiente, podendo decompor completamente os poluentes em produtos não tóxicos como CO_2 , H_2O e sais inorgânicos. O radical hidroxila possui baixa seletividade, o que possibilita a alta eficiência dos POA's na remoção de compostos orgânicos recalcitrantes (BOKARE; CHOI, 2014).

Ao longo das últimas duas décadas, uma variedade de POA's baseados na geração de $\text{HO}\cdot$ foi estabelecida e classificada de acordo com a principal fonte de radicais, incluindo a oxidação fotocatalítica heterogênea, o tratamento com ozônio combinado com H_2O_2 , sistemas $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, juntamente com Fenton e reações foto-Fenton (STETER et al., 2014).

As reações foto-Fenton são consideradas tecnologias altamente promissoras, pois combinam as vantagens das reações clássicas de Fenton com a regeneração foto-assistida de Fe^{2+} a partir de Fe^{3+} . Em um processo foto-Fenton homogêneo, a quantidade de Fe^{2+} diminui,

enquanto que o Fe^{3+} é acumulado (Eq. (1)). Em contrapartida, sob a radiação de luz, o Fe^{2+} é regenerado fotoquimicamente (Eq. (3)) (SREEJA; SOSAMONY, 2016).



Assim como no processo Fenton, os radicais hidroxilas reagem com poluentes orgânicos, formando um radical orgânico ($\text{R}\cdot$) (Eq. (4)) que, na presença de oxigênio dissolvido, produz o radical peroxil (Eq. (5)) (GOGATE; PANDIT, 2004).



Os processos de regeneração do Fe^{2+} e a geração de radicais oxidativos que ocorrem na fotorredução são processos acelerados em comparação ao Fenton homogêneo, cuja taxa de regeneração e eficiência do processo são consideravelmente baixas. Além do ferro, outros metais de transição podem catalisar as reações mencionadas acima (VICENTE, 2010; WANG et al., 2017b).

No que se refere à reatividade, o cobre (monovalente e divalente) apresenta propriedades redox semelhantes ao ferro, uma vez que seus estados de oxidação reagem facilmente com H_2O_2 . O aumento da atividade catalítica de catalisadores bimetálicos pode estar associado a efeitos sinérgicos relacionados à criação de defeitos e formação de novos locais ativos, além da interação redox facilitada como acontece entre os metais cobre e ferro. Outra característica importante é o fato de certos metais podem estabilizar a atividade para oxidação de poluentes orgânicos (HAN; DONG; DONG, 2011).

2.3 Sínteses em meios não aquosos aplicadas aos óxidos de ferro: uso do glicerol como solvente

Atualmente as rotas sintéticas usadas para obtenção de óxidos de ferro apresentam alguns inconvenientes consideráveis, geralmente associados à síntese em meio aquoso. As dificuldades relacionadas aos parâmetros reacionais são quase sempre as mesmas, tais como, velocidade de oxidação das espécies envolvidas, controle de pH, concentração de ânions (aglomeração), dentre outras (NIEDERBERGER et al., 2005). Uma forma de contornar essas desvantagens da síntese em meio aquoso é realizar procedimentos metodológicos em meio orgânico, ou seja, excluindo a água do meio reacional (DJERDJ et al., 2008).

Embora exista uma grande variedade de metodologias de síntese aplicadas aos óxidos de ferro, a preparação de partículas metálicas, ainda em é um desafio. Desse modo, pesquisadores se esforçam para desenvolver novas técnicas de preparo de materiais, das quais busca-se simplicidade, robustez, baixo custo e com menor impacto ambiental. (AFANASIEV, 2015).

O uso de um solvente adequado é um aspecto importante a ser explorado. No estudo de reações em meio orgânico, destacam-se os líquidos iônicos (SUN et al., 2016), sais fundidos (LIU et al., 2014) e polióis (ISLAM; ABBAS; KIM, 2013).

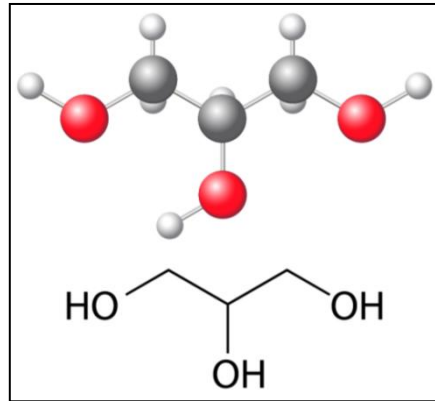
A quantidade de solventes utilizados na indústria química vem se estendendo de forma acentuada nos últimos anos e esse fato reflete diretamente, tanto nos custos de consumo, segurança e saúde, bem como no desequilíbrio do meio ambiente. Nesse cenário, a ideia de solventes “verdes” é uma alternativa que possui como finalidade minimizar o impacto ambiental resultante da geração de produtos químicos (CAPELLO; FISCHER; HUNGERBU, 2007).

Um candidato significativo que pode ser usado como “solvente verde” em reações catalíticas e síntese orgânica é o glicerol, o qual pode ser considerado um precursor para produção de líquidos que possuem propriedades físicas de solventes semelhantes aos líquidos iônicos. No entanto, um fator limitante a ser considerado sobre o uso do glicerol como solvente é a dificuldade de separação das espécies presentes no meio, visto que o glicerol possui alto ponto de ebulição e viscosidade elevada (ABBOTT et al., 2011; BEVILACQUA et al., 2012).

Quimicamente o glicerol refere-se especificamente ao composto químico 1,2,3-propanotriol (FIGURA 1) e é o principal componente do triglicerídeos, encontrado em gordura animal e óleo vegetal (AYOUB; ABDULLAH, 2012; QUISPE; CORONADO;

CARVALHO, 2013). O glicerol é um líquido oleoso, viscoso, inodoro e incolor. A presença dos três grupos hidroxilas na estrutura do glicerol confere a este composto solubilidade em água e natureza higroscópica.

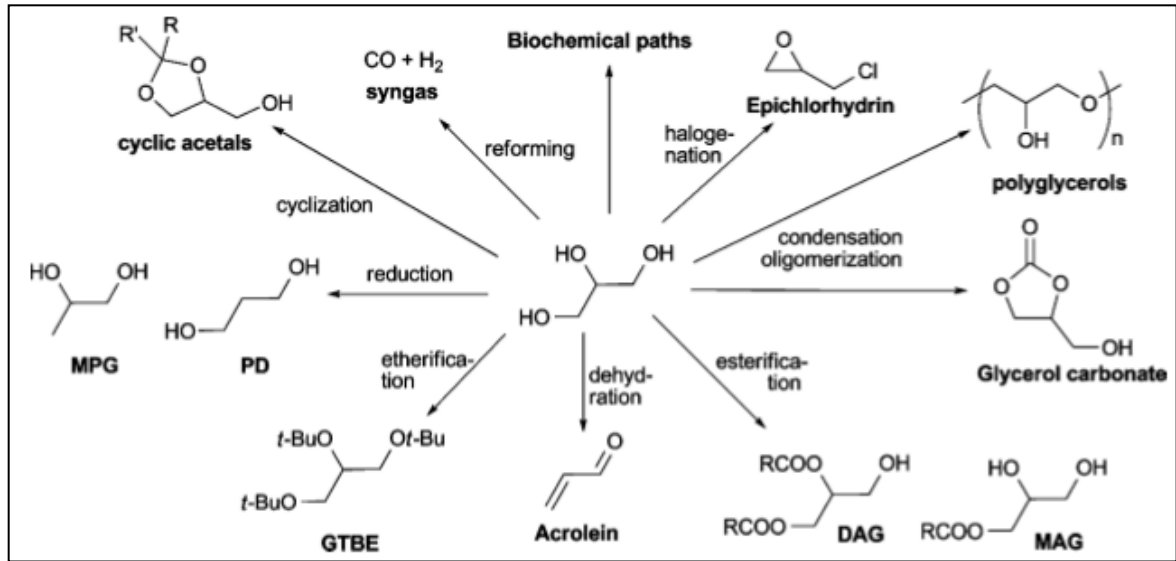
Figura 1 – Fórmula estrutural do glicerol.



O glicerol é miscível em várias substâncias, como alcoóis, etilenoglicol, propilenoglicol, trimetilenoglicol, monometiléter e fenol; e ainda não oxida em temperatura ambiente, porém pode ser facilmente oxidado por outros agentes oxidantes (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013).

A ampla aplicação do glicerol atualmente relaciona-se a produtos farmacêuticos, alimentícios e matéria prima para produtos químicos (RAHMAT; ABDULLAH; MOHAMED, 2010). No entanto, a estabilidade química e o baixo poder calorífico do glicerol limitam sua utilização como combustível e sua conversão em outros produtos. A Figura 2 demonstra as principais rotas químicas utilizadas na transformação do glicerol em produtos com maior valor agregado.

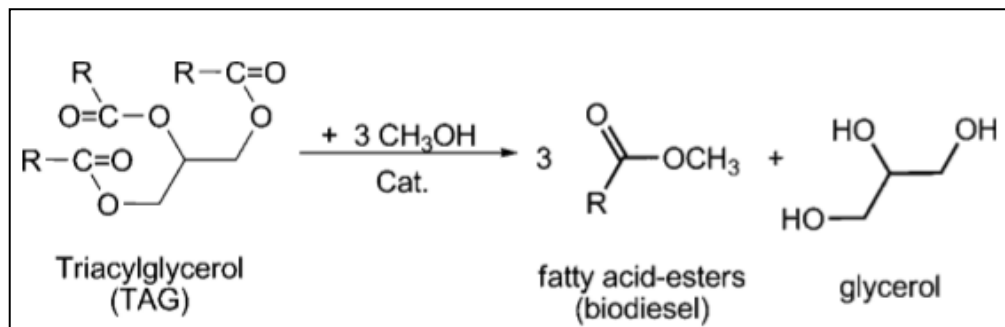
Figura 2 – Algumas reações possíveis para valorização glicerol.



Fonte: Fongarland e Mimura (2011).

Adicionalmente, o glicerol é um subproduto importante do processo de produção do biodiesel (FIGURA 3), cujo crescimento acelerado nas últimas décadas desencadeou preocupações sobre o uso de combustíveis fósseis. Estima-se que em 2020 a produção de glicerol bruto atinja uma marca global de 5.8 bilhões de libras (AYOUB; ABDULLAH, 2012; FONGARLAND; MIMURA, 2011; VALERIO et al., 2015).

Figura 3 – Transesterificação de óleos e gorduras vegetais produzindo biodiesel e glicerol como subproduto.



Fonte: Fongarland e Mimura (2011).

No Brasil, o Programa Brasileiro de Biocombustíveis (PROBIODIESEL) foi criado para incentivar a substituição gradual do diesel proveniente do petróleo pelo biodiesel (GONÇALVES; PEREZ; ÂNGELO, 2009). Em 2008, o diesel foi produzido com 3% de biodiesel; essa porcentagem aumentou para 4% em 2009 e 5% em 2010. Em 2020, espera-se que essa proporção seja de 20% de biodiesel e 80% de diesel (POUSA; SANTOS; SUAREZ, 2007). Com a implementação deste programa a quantidade de glicerina produzida irá se elevar a cada ano. Estimou-se que, com 4% de biodiesel, o excedente de glicerina foi cerca de 260 mil toneladas no ano (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013).

O desafio é o desenvolvimento de tecnologias capazes de utilizar essas rotas catalíticas na indústria, bem como empregar, em novas metodologias, o glicerol como solvente, possibilitando a ampliação de uso desse produto no mercado.

2.4 Cobre como dopante

Diversos estudos mostram que a incorporação de metais de transição, como Mn, Zi, Co, Cu e Ni (CERNEA et al., 2017; DUAN et al., 2017; SIDDIQUE et al., 2015; WANG et al., 2013, 2017a) na estrutura dos óxidos de ferro tem sido uma excelente estratégia para maximar a atividade catalítica, uma vez que a dopagem altera as propriedades físicas e químicas dos óxidos (MCFARLAND; METIU, 2013).

De acordo com Han, Dong e Dong (2011) o desempenho da atividade catalítica é potencializado pela adição de determinados metais na estrutura do catalisador de ferro, como o cobre, por exemplo, o qual possui um papel muito importante para reações de fotocatalise.

A influência do cobre nas composições de óxidos de ferro magnéticos tem sido bastante estudada ao longo das últimas décadas, uma vez que esse metal possibilita melhorias significativas nas propriedades e características dos materiais.

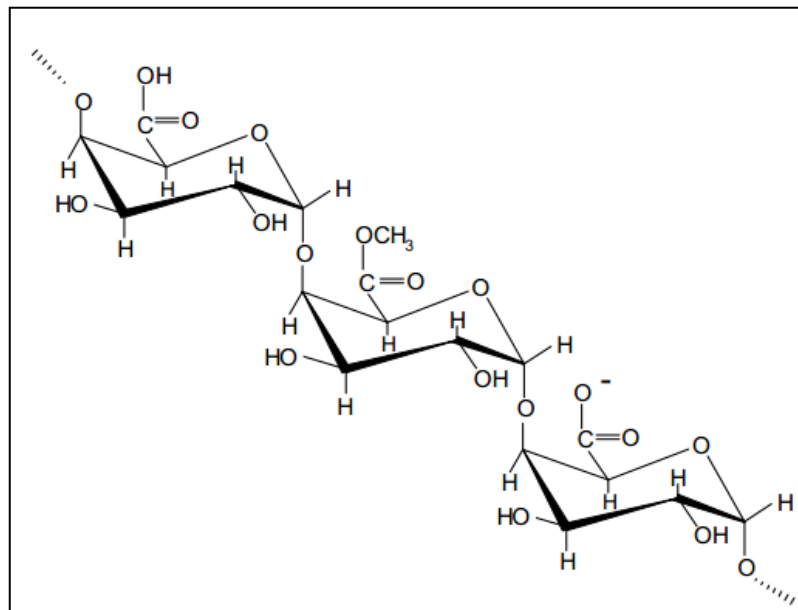
Um dos efeitos mais interessantes da dopagem com cobre em sistemas com estrutura espinélio, cujos íons de diferentes estados de oxidação estão presentes tanto em sítios tetraédricos quanto em octaédricos, é a distorção tetragonal que ocorre no parâmetro de rede da célula cúbica original do espinélio, ou seja, a célula unitária do espinélio pode sofrer um alongamento discreto em uma das arestas, quando da inclusão de determinada quantidade de cobre.

Este alongamento altera a simetria do sistema que passa de espinélio cúbico para tetragonal. E isto ocorre em decorrência do chamado efeito Jahn-Teller. Além disso, a distorção no parâmetro de rede possibilita a ocorrência de fenômenos catalíticos no material causados pelas imperfeições em sua estrutura (LEE, 1997; HUHEEY, 1981).

2.5 Pectina

Pertencente ao grupo de heteropolissacarídeos, a pectina possui uma estrutura complexa composta principalmente de unidades de ácido galacturônico (FIGURA 4). Nas plantas, a pectina é encontrada na parede celular primária e nas camadas intercelulares (lamelas) de plantas terrestres. Elas estão associadas à celulose, hemicelulose e lignina e são mais abundantes em frutos e em tecidos jovens, bem como cascas de frutas cítricas (STEPHEN; PHILLIPS; WILLIAMS, 2006).

Figura 4 – Estrutura química da cadeia de pectina.

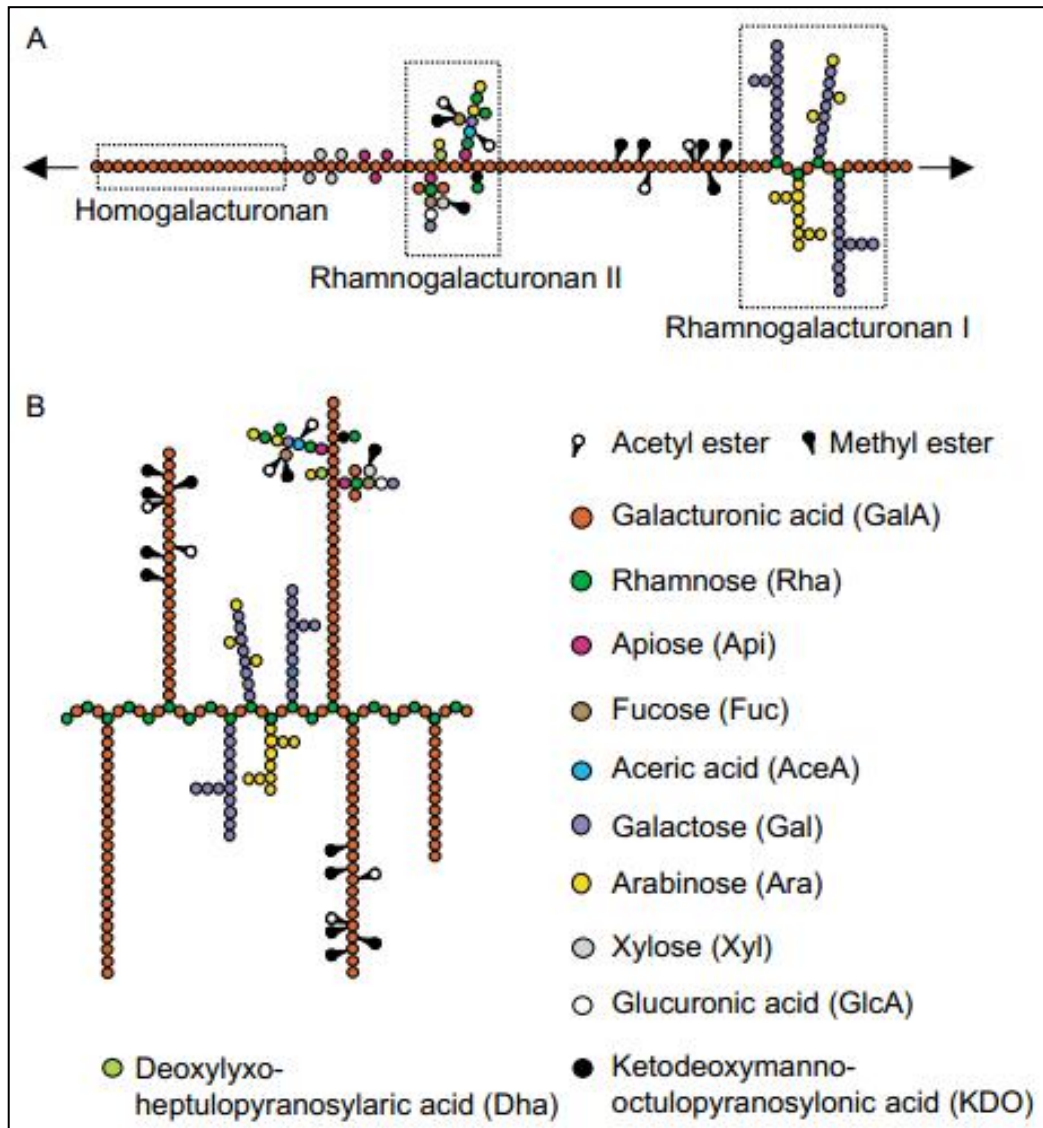


Fonte: Brandão (1999).

A cadeia principal da molécula de pectina é composta, em sua maior parte, por unidades de (1->4)- α -D-ácido galacturônico, porém também podem ser encontradas proporções variáveis de outros açúcares nas cadeias laterais. A Figura 5 representa

esquemáticamente a composição dos elementos estruturais complexos quem compõem a cadeia de pectina (STEPHEN; PHILLIPS; WILLIAMS, 2006; VORAGEN, A. G. J.; COENEN, G.; VERHOEF, R. P.; SCHOLS, 2009).

Figura 5 – Estrutura básica da pectina.



Legenda: Representação esquemática da estrutura convencional da pectina em (A). Em (B) é mostrado uma possível estrutura alternativa da pectina. É importante notar que os polímeros mostrados ilustram alguns dos principais domínios encontrados na maioria das pectinas. Fonte: Willats, Knox, Mikkelsen (2006).

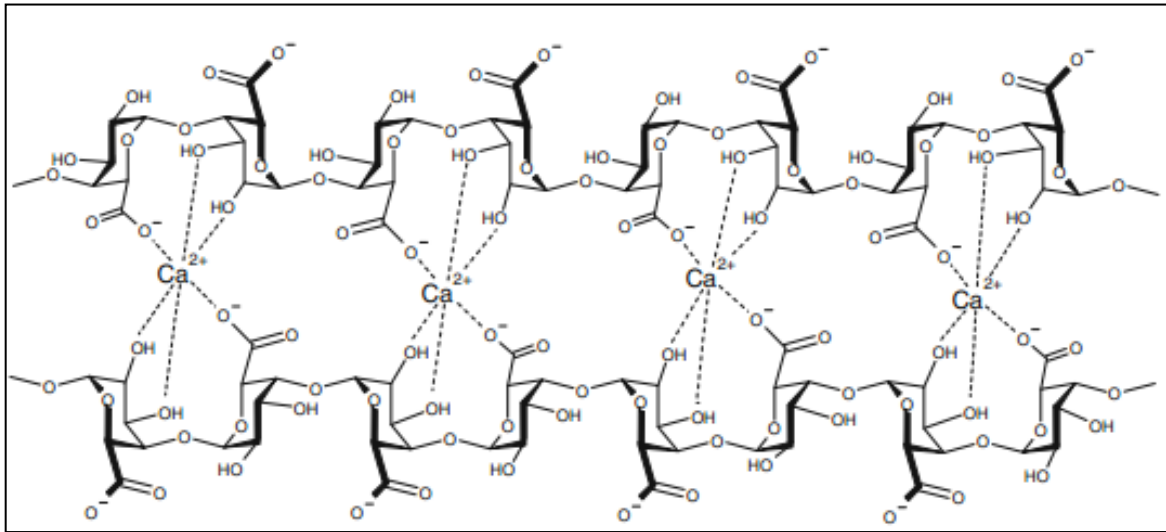
Os grupos carboxilas presentes na cadeia principal de ácido galacturônico são parcialmente esterificados por metanol dependendo do método de extração utilizado. O grau de esterificação (DE) é definido pela relação entre os resíduos de ácido galacturônico esterificados e as unidades totais de ácido galacturônico na molécula de pectina. Já o grau de metoxilação (DM) corresponde ao percentual do total de resíduos de ácido galacturônico esterificados apenas com grupos metoxila. O valor global de esterificação exerce funções importantes sobre capacidade de gelificação, propriedades finais do gel, solubilidade, pH, heterogeneidade, dentre outras (CANTERI; P, 2012; STEPHEN; PHILLIPS; WILLIAMS, 2006).

A pectina é um poliácido, com pKa cerca de 2,9 e, em soluções alcalinas, apresenta alta carga negativa, o contrário acontece com soluções ácidas. Além disso, apresenta boa solubilidade em água com melhor dispersividade em temperaturas acima de 60 °C. A associação das pectinas (poliânions) com polications, forma produtos insolúveis em água (CANTERI; P, 2012).

De forma geral, as pectinas podem ser subdivididas em duas classificações: alto grau de metoxilação (> 50%), HM, e baixo grau de metoxilação (< 50%), LM (WILLATS, WILLIAM G.T; KNOX, 2006). As pectinas com baixo teor de metoxilação gelificam através das ligações entre íons carboxílicos da pectina e íons bivalentes, geralmente cálcio ou outro metal bi ou trivalente. Para pectinas com alto teor de metoxilação, as ligações ocorrem com íons tetravalentes, que atuam como ligantes entre as cadeias de pectina e ficarão ligados covalentemente a grupos OH (CANTERI; P, 2012).

A formação do gel por meio de ligações de pectina com íons cálcio é dada pelo modelo “egg box”, sugerido previamente para alginatos. A Figura 6 demonstra o modelo “egg box” em que as ligações entre o cálcio e a pectina induzem a formação de macromoléculas agregadas (VORAGEN, A. G. J.; COENEN, G.; VERHOEF, R. P.; SCHOLS, 2009). À medida que o teor de cálcio é elevado, a força do gel aumenta, mas é reduzida com o abaixamento do pH ($\text{pH} < 3$) (CANTERI; P, 2012)

Figura 6 – Demonstração do crosslink da pectina ligada ao cálcio no modelo "egg box".



Fonte: Voragen et al. (2009).

Os polissacarídeos pécicos atuam, principalmente, na área farmacêutica e na indústria de alimentos e bebidas, promovendo mudanças e melhorias nas características físicas e químicas dos produtos. Comercialmente, as pectinas são obtidas, principalmente, de cascas de frutas cítricas e bagaço de maçã (CANTERI; P, 2012; LIRA-ORTIZ et al., 2014). Existem diversas técnicas de extração que envolvem vários solventes, visto que as mais frequentemente utilizadas são a) extração com solvente por agitação e aquecimento, b) extração com fluxo de calor e c) extração com aquecimento por micro-ondas (NIN et al., 2016).

A quantidade de resíduos de frutas produzida a partir do processamento agrícola é enorme. As frutas cítricas, tais como laranja, limão e lima, são as culturas mais abundantes no mundo, correspondendo a uma produção de mais de 115 milhões de toneladas por ano. Deste valor, 30 milhões de toneladas são processadas para a produção de suco. Os resíduos produzidos poderiam alimentar o gado se não fosse pelo baixo teor de proteínas e por esse e outros motivos, são despejados em aterros ou eliminados no oceano. No entanto, o volume de açúcares e nutrientes presentes nesses resíduos podem causar sérios problemas ambientais, tornando o descarte um processo cada vez mais caro (SEONG et al., 2015).

3. METODOLOGIA

O método desenvolvido para obtenção de óxidos de ferro é inédito e foi conduzido na Central de Análise e Prospecção Química - Bloco I - do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras, no período de abril de 2015 a outubro de 2016.

3.1 Materiais

Para a preparação do material foram utilizados os seguintes reagentes: glicerol ($C_3H_5(OH)_3$), pectina cítrica, nitrato de ferro ($Fe(NO_3)_3$), nitrato de cobre ($Cu(NO_3)_2$), cloreto de amônio (NH_4Cl) e hidróxido de sódio ($NaOH$).

A amostra de pectina cítrica utilizada na síntese foi cedida pelo Departamento de Ciências dos Alimentos da Universidade Federal de Lavras, MG. O método de extração, bem como a fruta de origem da pectina não foram especificados.

3.2 Métodos

3.2.1 Síntese do óxido de ferro estruturado em pectina

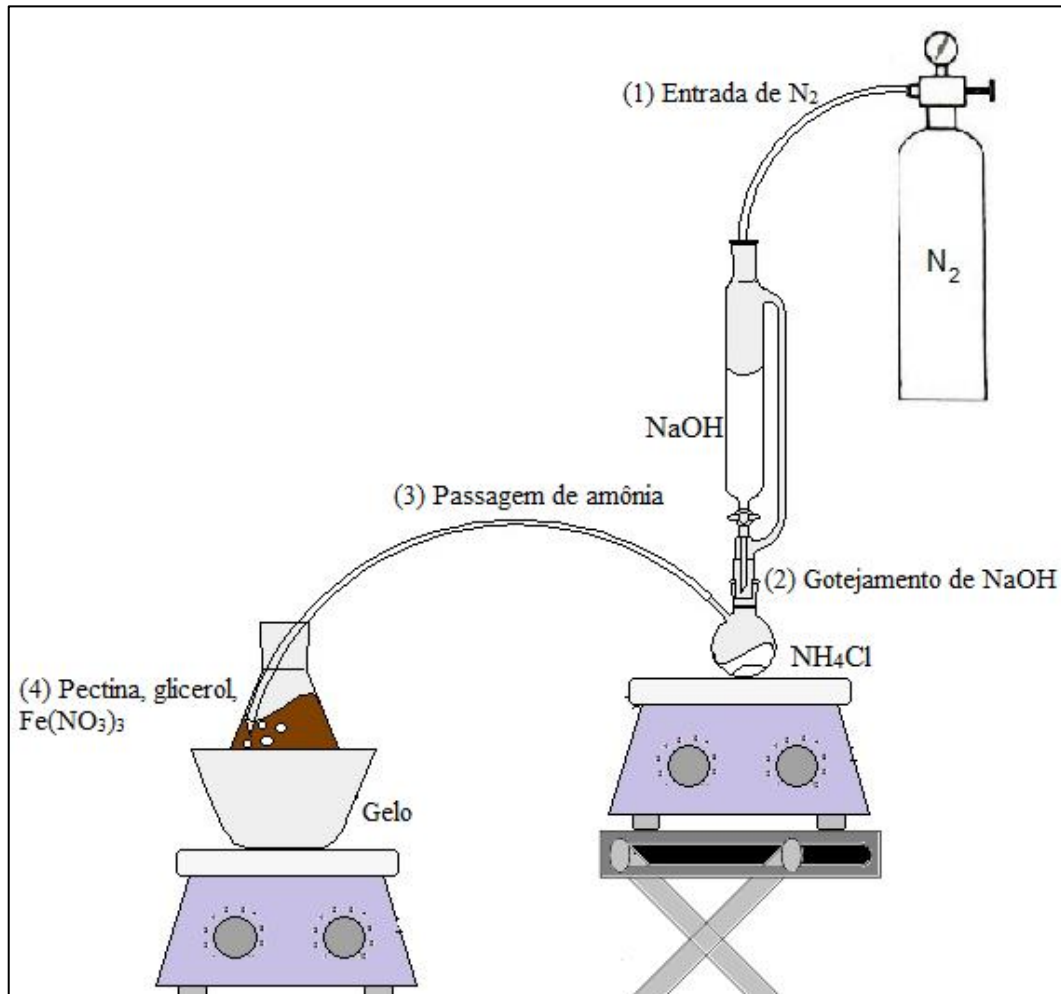
Antes de detalhar a síntese dos materiais, é importante destacar que a dispersão da pectina foi avaliada em vários solventes, como etanol, metanol e acetona. No entanto, a pectina não apresentou boa dispersividade em nenhum deles. Em contrapartida, quando a pectina foi acrescentada ao glicerol, observou-se uma melhor dispersividade, uma vez que este solvente apresenta alta viscosidade e maior quantidade de grupos OH na estrutura quando comparado aos outros solventes citados.

Os materiais foram preparados da seguinte forma:

Inicialmente, 0,25 g de pectina cítrica foram dispersas em 12,5mL de glicerol durante 24 h a uma temperatura de 60 °C sob agitação magnética. Em seguida, preparou-se uma solução de $NaOH$ 5 mol.L⁻¹, adicionando-a a um funil de adição com equalizador de pressão. Na saída superior do funil, vedou-se uma rolha conectada por uma mangueira ligada a um cilindro de N_2 . O cloreto de amônio foi colocado a um balão com saída lateral e encaixado na

parte inferior do funil de adição. Na saída do balão, foi vedada uma pequena mangueira conectada por uma rolha ao erlenmeyer contendo a mistura de pectina, glicerol e nitrato de ferro. A montagem do sistema está ilustrada na Figura 7.

Figura 7. Esquema representativo do sistema utilizado para a síntese dos materiais.



Legenda: Em (1) ocorre a passagem de N_2 . O gás “empurra” a amônia formada na reação entre $NaOH$ e NH_4Cl (2) através da mangueira conectada ao balão (3). Em (4) a amônia é borbulhada no gel. Fonte: Da autora.

O fluxo de nitrogênio foi ativado e o borbulhamento de amônia iniciado. Todo o sistema foi mantido sob agitação magnética constante e banho de gelo. Os números indicados na figura demonstram como a síntese foi conduzida.

Em (1), ocorre a entrada de N_2 a fim de pressionar a saída de amônia proveniente da reação do cloreto de amônio com o hidróxido de sódio. A quantidade de NaOH adicionada foi controlada, gotejando-se a solução aos poucos como visto em (2). Em (3) há a passagem da amônia pela mangueira, carregada pelo gás N_2 . Por fim (4), a amônia é borbulhada no meio contendo a pectina, o glicerol e o nitrato de ferro.

O procedimento acima foi realizado para produzir apenas o óxido de ferro, isento de cobre. A mesma síntese foi reproduzida para a produção dos óxidos de ferro dopados com cobre. As proporções de ferro e cobre foram 1:0,025 e 1:0,1.mol/mol. O nitrato de cobre foi adicionado juntamente com o nitrato de ferro ao glicerol e pectina e mantido sob agitação à temperatura ambiente durante 10 min antes do início do borbulhamento de amônia.

O borbulhamento de amônia foi interrompido ao término da reação entre o cloreto de amônio e hidróxido de sódio, observado pela cessão de vapor de gás no enlarmeyer. Os materiais foram envelhecidos por 7 dias e tratado termicamente em atmosfera ambiente a 300 °C durante 120 min.

3.3 Caracterização dos materiais

Os materiais foram caracterizados por Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR), Difratomia de Raios-X (DRX), Análise Termogravimétrica (TGA), Fluorescência de Raios-X (FRX) e Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV).

3.3.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um equipamento de Refletância Total Atenuada (ATR) Piker Technologies modelo GladiATR, com faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} (destacando-se neste trabalho apenas a região de 2000 a 380 cm^{-1} referente à região de absorção da ligação Fe–O) e resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram submetidas sem pré-tratamento às análises.

3.3.2 Difratomia de Raios-X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos utilizando-se um difratômetro de Raios-X-Rigaku Geigerflex, munido de tubo de cobre e monocromador de grafite. As análises foram obtidas à temperatura ambiente, utilizando radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), corrente de 30 mA e tensão de 45 kV. A velocidade de varredura utilizada foi de $10.\text{min}^{-1}$, usando a contagem de tempo de 5 segundos por incremento a uma variação angular de 20° a 80° . Para efeito de calibração, foi usado NaCl como padrão externo.

3.3.3 Tamanho de cristalito

Com base nos resultados de DRX dos óxidos sintetizados, foram estimados os tamanhos médios dos cristalitos utilizando a Equação de Scherrer (Eq. (6)).

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

(Equação 6)

Em que D é o tamanho do cristalito, K é a constante dependente da forma do grão (assumida neste trabalho com valor médio de 0,9 para todas as amostras), λ é o comprimento de onda do feixe de raios-X ($\lambda=0,154 \text{ nm}$), β é a largura à meia altura para o pico considerado e θ o ângulo referente ao ponto de maior intensidade da banda difração (HASSANJANI-ROSHAN et al., 2011).

3.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando-se o aparelho DTG-60H TG-DTA MOD 8065 D1, da Shimadzu. Foi utilizado um termistor de Pt e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como material de referência. Cerca de 5,0 mg das amostras foram aquecidas continuamente com temperatura variando de 25 a 900°C , a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, sob fluxo de ar sintético.

3.3.5 Fluorescência de Raios-X (XRF)

Para as análises dos elementos químicos das amostras, foi utilizado um aparelho portátil de fluorescência de raios-X (PXRF) modelo Bruker S1 Titan LE. As amostras secas foram previamente passadas através de uma peneira de 2 mm. As amostras foram colocadas em suportes de plástico e a varredura foi realizada durante 60 s em duas vigas. As análises foram feitas em triplicata para todas as amostras.

3.3.6 Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV)

Os ensaios magnéticos foram realizados em um magnetômetro de amostra vibrante (MAV) Microsense, modelo 32 KP Gaussmeter. As curvas de histerese magnética foram obtidas utilizando-se um campo magnético externo que variou de 21000 Oe até -21000 Oe.

3.4 Determinação do grau de esterificação da pectina

O grau de esterificação (DE) da pectina foi determinado utilizando-se o Titulador Potenciométrico automatizado Metrohm 904. O método de titulação utilizado neste trabalho foi proposto Bocek, Zabilova e Petropavlovskii (2001).

Inicialmente, a pectina seca (0,2 g) foi colocada em um béquer e umedecida com etanol. Foram adicionados 20 mL de água destilada aquecida a 40 °C sob agitação constante durante 2 h para que polímero fosse dissolvido. A solução resultante foi titulada com NaOH 0,1 mol.L⁻¹ e o resultado foi anotado como volume inicial (Vi). 10 mL de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ foram adicionados à amostra de ácido galacturônico neutralizado e agitou-se à temperatura ambiente durante 2 h para saponificação dos grupos carboxílicos esterificados do polímero. Depois adicionou-se uma solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹ (10 mL) e seu excesso foi titulado com NaOH 0,1 mol.L⁻¹. O número de grupos carboxílicos esterificados foi calculado a partir do volume de NaOH gasto na titulação final (Vf). Portanto, o grau de esterificação foi calculado a partir da Equação 7:

$$\% \text{ DE} = \text{Vf} / (\text{Vi} + \text{Vf}) \times 100 \quad (\text{Equação 7})$$

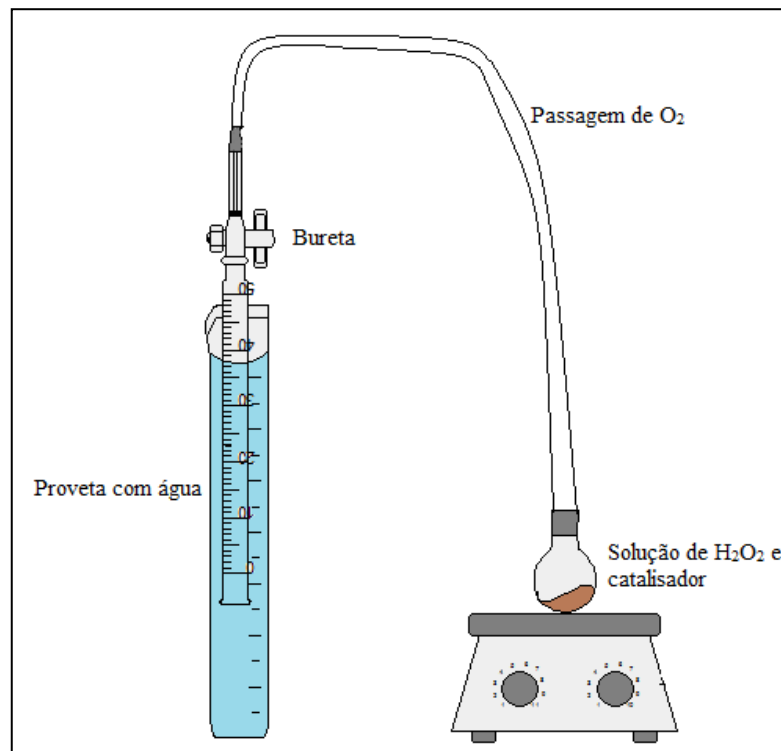
Em que, V_i : volume total em mL de NaOH usado na titulação inicial; V_f : volume total em mL de NaOH gasto na titulação final.

3.5 Testes catalíticos

3.5.1 Decomposição de H_2O_2

A decomposição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foi feita através de um sistema fechado, como ilustrado na Figura 8.

Figura 8. Sistema utilizado para análise de atividade dos catalisadores na decomposição de H_2O_2 .



Fonte: Da autora.

O volume de O_2 liberado na reação (Eq. (8)) foi monitorado pelo deslocamento da coluna de água contida no equalizador de pressão.



No balão foram adicionados, separadamente, 30 mg de cada óxido de ferro, 5 mL de água destilada e 2 mL de H₂O₂ (50%). O sistema foi mantido sob agitação magnética em temperatura ambiente durante 30 min.

3.5.2 Avaliação dos óxidos de ferro via processo foto-Fenton

Para avaliar o potencial fotocatalítico dos materiais, foram misturados 10 ml de uma solução 50 mg.L⁻¹ do corante azul de metileno, 10 mg do óxidos de ferro e 0,1 mL de H₂O₂ a 50% (v/v) na presença de luz UV 15W durante 300 min. Os ensaios de degradação da solução azul de metileno foram mantidos sob agitação constante e temperatura ambiente. Os testes de oxidação foram monitorados por medidas espectrofotométricas UV-visível (Shimadzu-UV-1601 PC), em $\lambda = 665\text{nm}$.

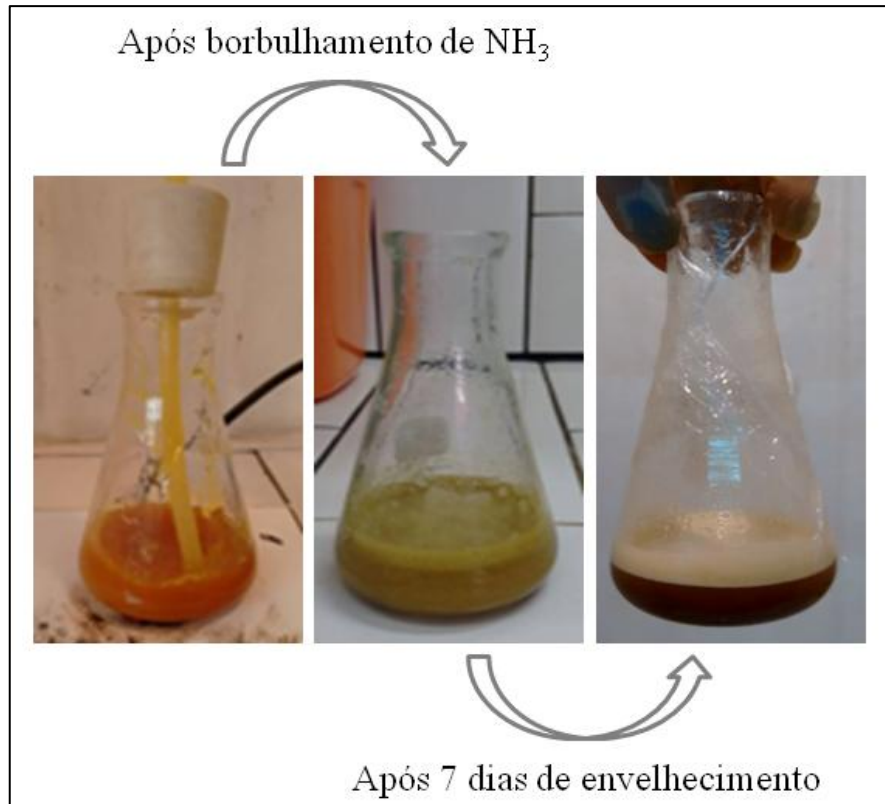
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na condução da síntese dos materiais, observou-se o desaparecimento do vapor de amônia no enlarmeyer contendo os outros reagentes. O material foi retirado do sistema logo após a cessão de vapor, que durou em média 2 h, indicando que a reação entre o hidróxido de sódio e o cloreto de amônio foi finalizada (Eq. (9)).



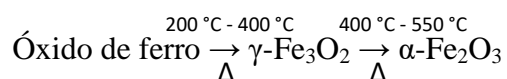
Na Figura 9 pode-se observar a mudança de cor do gel, de alaranjado para marrom-esverdeado. Após os 7 dias de envelhecimento antes do tratamento térmico em ar ambiente o gel contendo apenas ferro, pectina e glicerol apresentou uma coloração marrom, enquanto que os materiais com cobre apresentaram uma cor marrom mais escura devido à presença deste metal. Essas variações de cor indicam um possível aumento das ligações do ferro e cobre na estrutura da pectina.

Figura 9. Variação de cores do material com pectina e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ao longo da síntese. O perfil de cores dos outros materiais sintetizados manteve o mesmo padrão de variação.



É importante ressaltar que a presença de vapor de NH_3 durante a síntese e sua pequena (porém não desprezível) solubilidade em fase orgânica promove a formação de partículas reduzidas (FERNANDES; KAWACHI, 2010). Além disso, a difusão das partículas no solvente é dificultada tanto pela viscosidade do glicerol quanto por sua interação com a pectina, resultando em repulsões estéricas e consequente diminuição da aglomeração e o diâmetro das partículas formadas.

Após o período de envelhecimento, os géis foram calcinados a $300\text{ }^\circ\text{C}$ e as amostras mantiveram a coloração marrom, apresentando fortes propriedades magnéticas, o que sugere a formação de maghemita (Eq. (10)).



Equação (10)

De acordo com as análises de DRX, as quais serão mostradas posteriormente, a amostra isenta de Cu apresentou características típicas de maghemita. No entanto, os materiais com Cu apresentaram uma mistura de hematita e maghemita em proporções bastante distintas, sugerindo que a presença de Cu nos óxidos desloca a temperatura de formação de hematita para valores mais baixos, visto que sua formação se dá em temperaturas acima de 400 °C.

4.1 Caracterização dos materiais

Os óxidos de ferro foram caracterizados com o propósito de investigar quais as fases formadas na síntese, bem como o efeito da dopagem do cobre na estrutura e atividade catalítica. Os materiais obtidos foram identificados de acordo com a proporção de ferro/cobre, como descrito na Tabela 1.

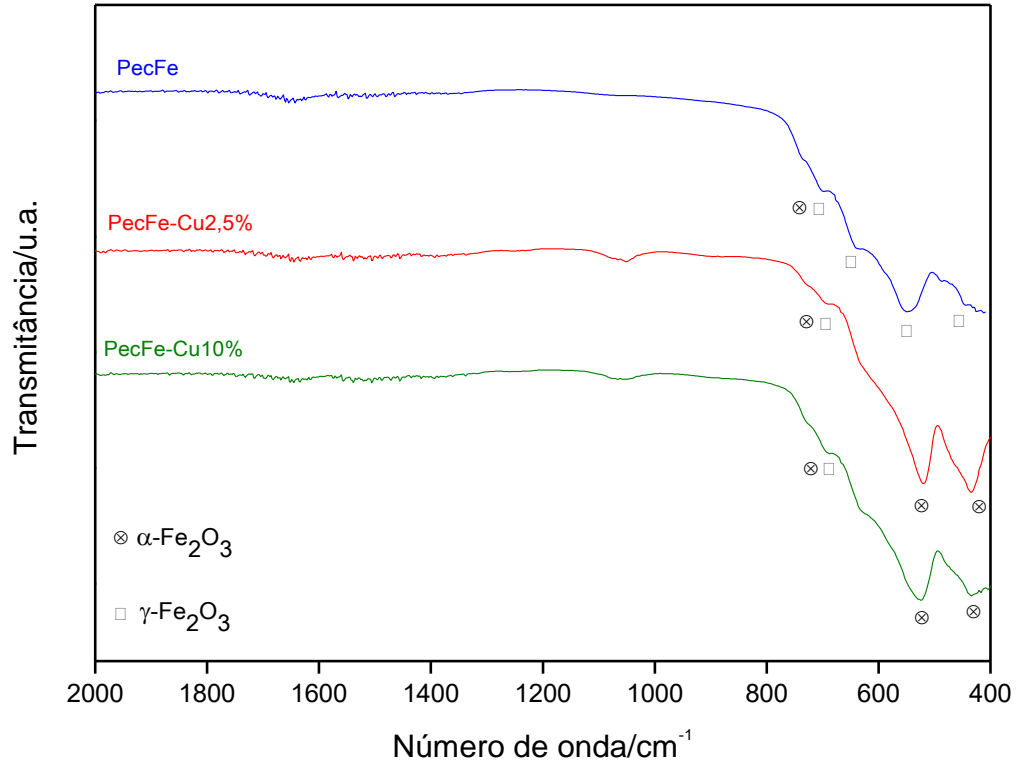
Tabela 1. Materiais sintetizados.

Proporção ferro/cobre (mol/mol)	Identificação do material
1:0	PecFe
1:0,025	PecFe-Cu2,5%
1:0,10	PecFe-Cu10%

4.1.1 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras obtidas são mostrados na Figura 10. Observa-se a presença de bandas na região entre 700 e 400 cm^{-1} , as quais apresentam pequenas diferenças de deslocamento que podem indicar fases distintas.

Figura 10. Espectro FTIR para os materiais PecFe, PecFe-Cu2,5% e PecFe-Cu10%.



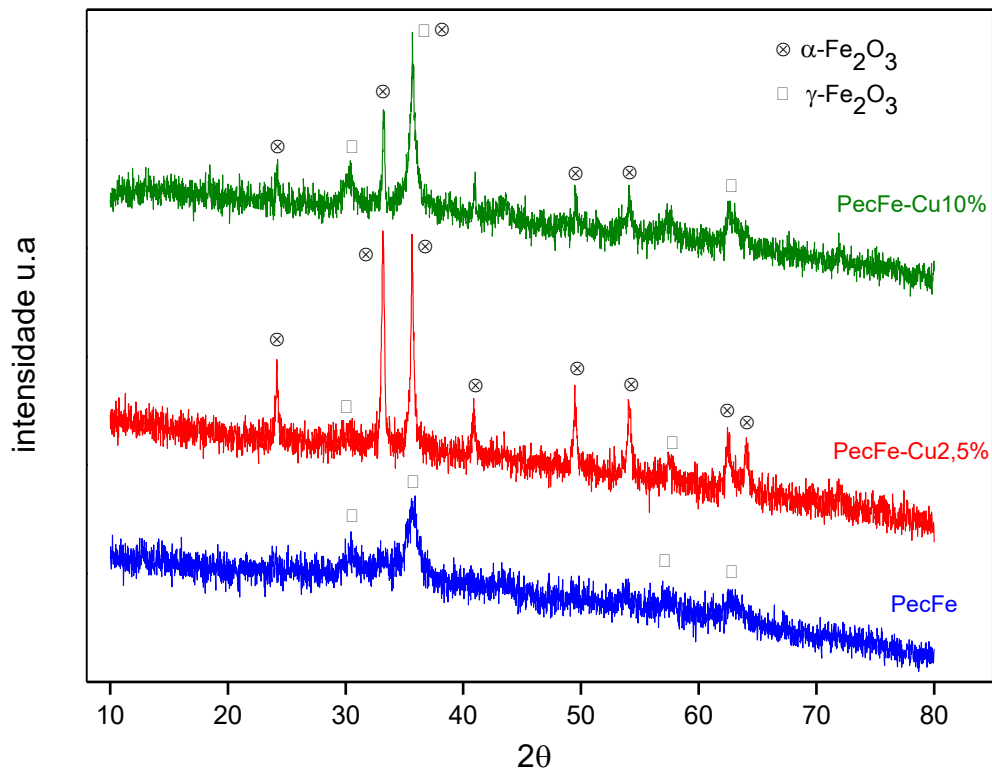
Para as amostras PecFe-Cu2,5% e Pec-Fe-Cu10%, observa-se a presença de hematita representada pelas bandas em 437 e 524 cm^{-1} . Para a amostra PecFe verifica-se a presença de bandas menos intensas em 560 e 444 cm^{-1} , o que pode ser um indicativo da presença de maghemita no material.

Observam-se nas três amostras bandas em 700 e 640 cm^{-1} características de maghemita e hematita, respectivamente. No entanto, é importante ressaltar que as ligações Fe-O presentes em pequenas partículas de maghemita sintética apresentam amplas bandas que podem variar entre 640–660 cm^{-1} (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Sendo assim, as bandas características nesta região podem ser atribuídas tanto a maghemita quanto à hematita.

4.1.2 Difratometria de Raios-X (DRX)

A Figura 11 apresenta os difratogramas obtidos dos óxidos de ferro, dos quais se observa uma mistura de fases γ e α - Fe_2O_3 para as amostras PecFe-Cu2,5% e PecFe-Cu10%. No entanto, há diferenças de intensidade dos picos de cada fase, sendo que a amostra PecFe-Cu2,5% apresenta difrações características de hematita (24,13; 33,14; 35,61; 49,43; 54,03; 57,41; 62,39 e 63,96) em maior evidência, sendo os picos em 33,14 pouco mais intenso que o pico em 35,61. Além disso, podem ser observados também picos menos intensos em 30,36 e 57,51, referentes à fase maghemita.

Figura 11. Difratogramas de raios-X das amostras PecFe, PecFe-Cu2,5% e PecFe-Cu10%.



No material PecFe-Cu10% podem ser observados picos de difração referentes às fases maghemita e hematita. Os picos em 33,14 e em 35,61 apresentam relação de intensidade inversa em relação à amostra PecFe-Cu2,5%. Isto indica que a maghemita foi majoritariamente transformada em hematita na amostra PecFe-Cu2,5%.

Na amostra PecFe, observaram-se picos de difração 2θ iguais a 30,36; 35,76; 57,53 e 63,16, que podem ser atribuídos à fase maghemita.

Observando-se os difratogramas, é possível notar um efeito significativo da presença e do teor de cobre sobre a cristalinidade dos materiais. Os picos de difração da amostra PecFe-Cu2,5% apresentam bandas mais estreitas, típicas de materiais cristalinos.

Percebe-se que a incorporação do cobre na estrutura do material PecFe-Cu10% levou a redução da intensidade e alargamento das linhas de difração, sugerindo que houve uma diminuição na cristalinidade da estrutura do material devido à maior quantidade de cobre presente na amostra. A explicação para esta ocorrência pode estar relacionada a um aumento na deformação da rede cristalina do material, dificultando o processo de ordenamento estrutural.

No geral, o alargamento dos picos de difração pode também estar associado com a diminuição do tamanho de cristalito do material. É o que acontece para a amostra PecFe, isenta de cobre, em que observa-se a formação de picos pouco definidos e alargados, sugerindo um pequeno tamanho da partícula.

É válido destacar que os picos de difração de raios-x e as bandas de absorção no infravermelho são caracterizados na literatura, no entanto, a interpretação destes dados torna-se difícil quando mais de uma fase coexiste na amostra. Essa mistura de fases acontece quando a síntese é realizada em ambiente oxidante e, principalmente, quando o tratamento térmico é realizado em atmosfera ambiente.

4.1.3 Tamanho de cristalito

Utilizando a equação de Scherrer e os valores de largura meia altura dos picos mais intensos em 2θ , foi possível calcular o tamanho de cristalito para os óxidos (TABELA 2).

Tabela 2. Tamanho de cristalito das amostras PecFe, PecFe-Cu2,5% e PecFe-Cu10%.

Materiais	Diâmetro do cristalito (nm)
PecFe	6,64
PecFe-Cu2,5%	21,38
PecFe-Cu10%	15,59

Segundo a Tabela 2, verifica-se que a amostra PecFe apresenta uma estimativa no tamanho das partículas bem menor comparada aos outros materiais, uma vez que não houve substituição do Fe^{3+} (raio 64 pm) pelos íons Cu^{2+} (raio 78 pm).

É possível que o tamanho estimado dos cristalitos do material PecFe-Cu2,5% sejam atribuídos a maior concentração de cristais de hematita, como mostra o FTIR e DRX, dado que a hematita apresenta maior cristalinidade que a maghemita. Além disso, a substituição dos íons Fe^{3+} pelos íons Cu^{2+} , cujo raio é maior, sugere um aumento no tamanho de partícula.

Para a amostra PecFe-Cu10%, além da substituição do Fe^{3+} pelo Cu^{2+} , é observado pela análise de DRX que há uma mistura de fases mais evidente, sugerindo que a estimativa do tamanho de partícula seja atribuída tanto aos cristais de maghemita quanto aos de hematita.

4.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os termogramas de TGA e DTA dos materiais sintetizados estão apresentados na Figura 12, 13 e 14.

Figura 12. Curvas DTG e DTA obtidas para a amostra PecFe em atmosfera de ar.

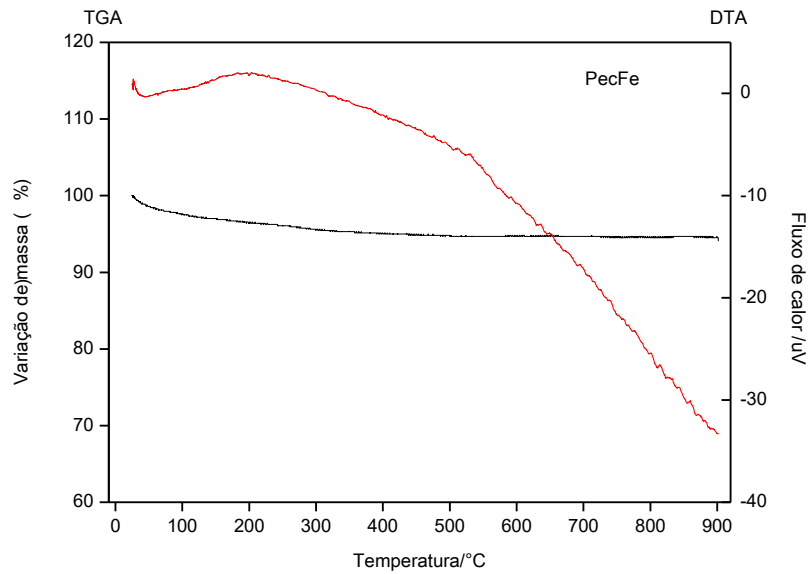


Figura 13. Curvas DTG e DTA obtidas para a amostra PecFe-Cu2,5% em atmosfera de ar.

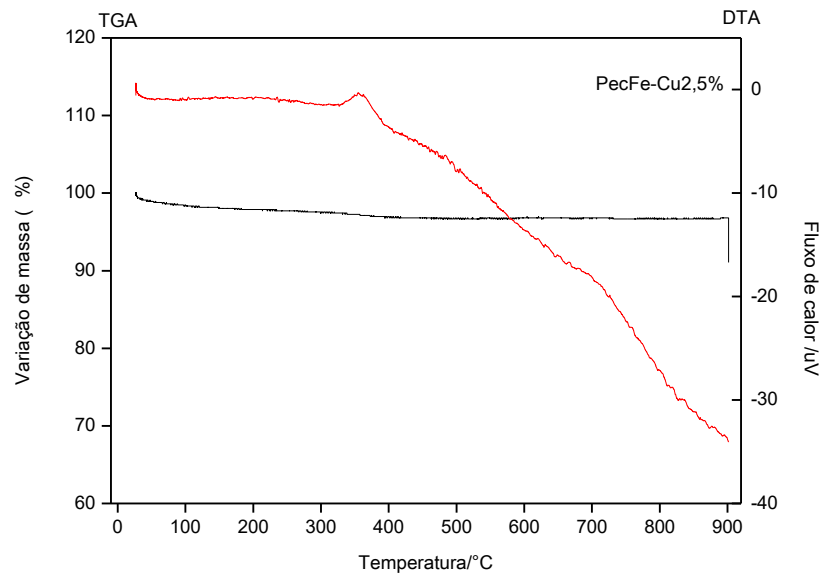
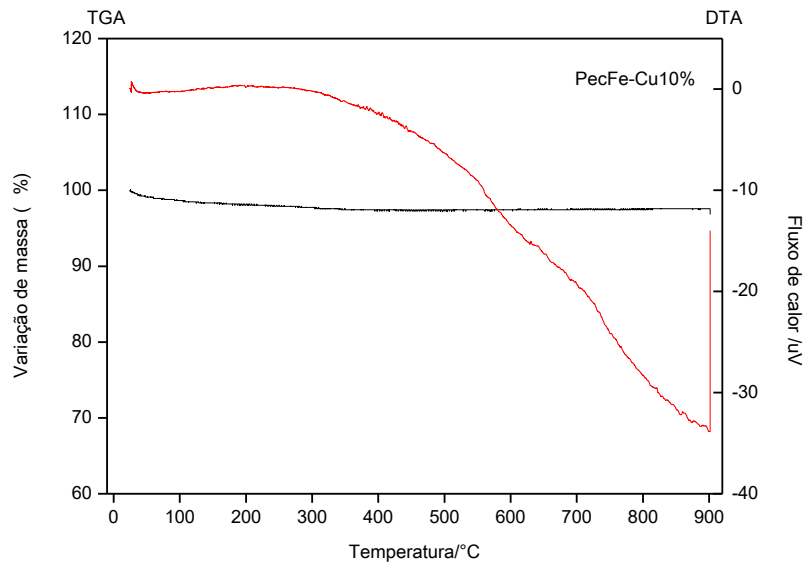


Figura 14. Curvas DTG e DTA obtidas para a amostra PecFe-Cu10% em atmosfera de ar.



Em todas as curvas termogravimétricas observa-se uma leve perda de massa até próximo a 50 °C relativo à perda de água da superfície. Próximo a 120 °C inicia-se uma perda de massa gradual e pequena que continua até o final da análise. Esta perda está provavelmente relacionada à desidroxilação de grupos Fe-OH localizados na superfície dos materiais, uma vez que há a presença de hematita nas amostras. Mesmo com a variação de temperatura, todos os materiais mostraram-se estáveis.

4.1.5 Fluorescência de Raios-X (XRF)

Os resultados da avaliação da concentração química das amostras são mostrados na Tabela 3. Era de se esperar que os principais constituintes das amostras sejam o Fe_2O_3 , o cobre (exceto para a amostra PecFe) sendo a amostra PecFe-Cu10% a que apresentou maior quantidade de Cu e Fe_2O_3 .

Tabela 3. Composição química determinada por fluorescência de raios-X para as amostras PecFe, PecFe-Cu2,5% e PecFe-Cu10%.

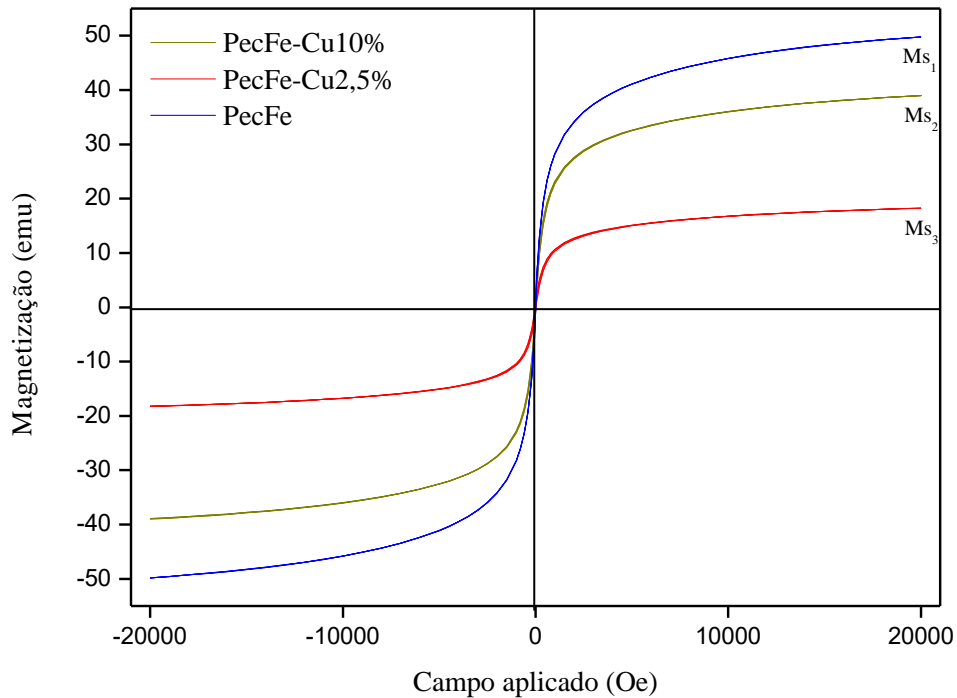
Amostra	Fe₂O₃ (%)	Cu (%)
PecFe	33,8	----
PecFe-Cu2,5%	43,7	0,41
PecFe-Cu10%	47,4	3,2

4.1.6 Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV)

As propriedades magnéticas das amostras foram medidas por análises de MAV à temperatura ambiente. As curvas de magnetização dos materiais estão apresentadas na Figura15. Os momentos magnéticos das partículas saturaram-se na presença de um campo magnético que variou de 21000 Oe para -21000 Oe.

É possível observar que as três amostras apresentaram comportamento superparamagnético, pois as curvas de MAV não mostraram a ocorrência de histerese. O loop de histerese depende do tamanho de partícula, ou seja, à medida que a partícula diminui, atinge-se um tamanho crítico onde o material passa a ser constituído apenas por um domínio magnético (monodomínio). Esse tamanho crítico está justamente em escala nanométrica para a maioria dos materiais, como a magnetita por exemplo (ALIAHMAD; MOGHADDAM, 2013).

Figura 15. Curvas de magnetização das amostras PecFe, PecFe-Cu2,5% e PecFe-Cu10%.



Pode-se observar que o material PecFe, por apresentar o menor tamanho de cristalito, indica o maior valor de magnetização de saturação (Ms_1). Este fato pode estar relacionado com o alto número de monodomínios magnéticos associados à maghemita, fase presente no material como mostrado nas análises de DRX.

A curva de magnetização do material PecFe-Cu2,5% apresenta o menor valor de magnetização de saturação (Ms_3). Isso pode estar relacionado à grande quantidade de hematita no material, a qual possui fraca magnetização comparada à maghemita.

Como o material PecFe-Cu10% apresenta uma mistura mais equilibrada das fases maghemita e hematita como visto nas análises de DRX, a magnetização de saturação (Ms_2) se encontra em um valor mediano entre as outras duas amostras.

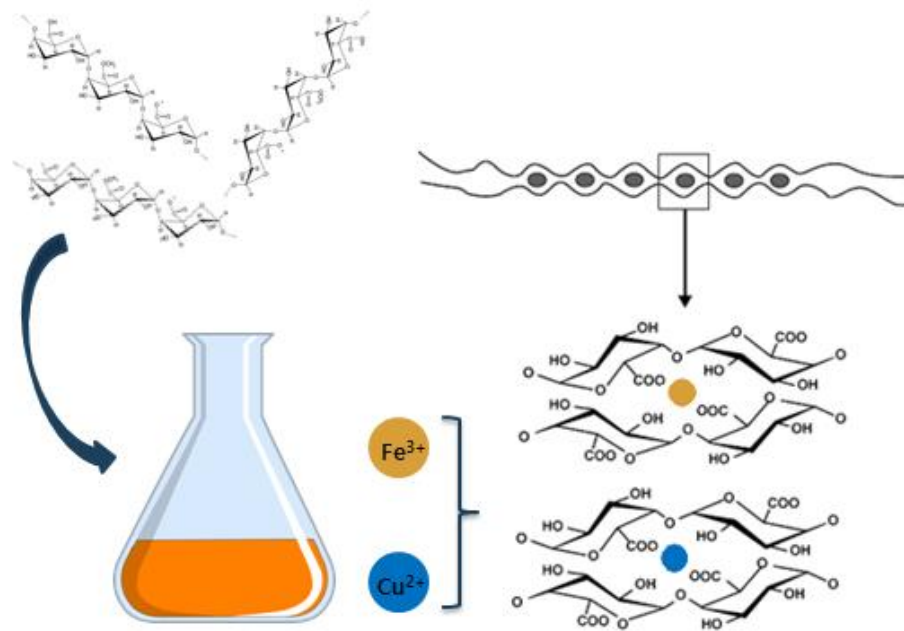
4.2 Determinação do grau de esterificação da pectina

O valor calculado do grau de esterificação (DE) da pectina foi de 49,38%. Este valor representa os grupos carboxílicos esterificados presentes no ácido galacturônico pelo total de grupamentos de ácido galacturônico. Já o grau de metoxilação (DM) representa o percentual

do total de ácido galacturônico esterificado apenas com grupos metilas. No entanto, na prática, ambos são expressos de forma indistinta (CANTERI; P, 2012), sugerindo que a pectina utilizada neste trabalho apresenta baixo grau de metoxilação, uma vez que os grupos totais esterificados se encontram abaixo de 50%.

Como visto anteriormente, para pectinas com baixo grau de metoxilação, as ligações entre íons carboxílicos e íons de metais bi ou trivalentes formam uma estrutura chamada “eggbox”. Sendo assim, tanto os íons Fe^{3+} quanto os íons Cu^{2+} possivelmente estarão atuando como ligantes entre as cadeias de pectina, os quais também podem se ligar covalentemente aos grupos hidroxilas presentes no polissacarídeo, como demonstrado na Figura 16.

Figura 16. Representação do modelo “eggbox” para os íons Fe^{3+} e Cu^{2+} .



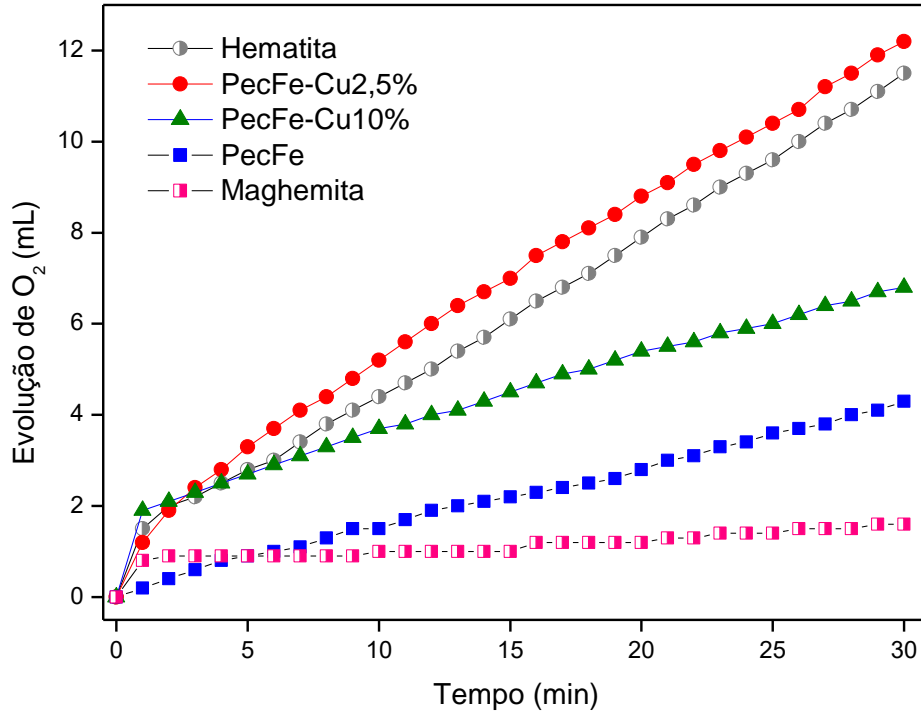
4.3 Testes catalíticos

4.3.1 Decomposição de H_2O_2

As curvas de decomposição do peróxido de hidrogênio para a série de óxidos de ferro

sintetizados estão apresentadas na Figura 17. Para efeito de comparação, a decomposição de peróxido para hematita pura e maghemita pura foi também realizada.

Figura 17. Reações de decomposição do H_2O_2 para hematita, maghemita, PecFe, PecFe-Cu2,5% e PecFe-Cu10%.



A atividade para decompor o peróxido de hidrogênio foi maior para o catalisador PecFe-Cu2,5%. Como mostrado nas análises de DRX, a amostra PecFe-Cu2,5% apresenta maior concentração de hematita. Isso pode ser observado no gráfico, cuja decomposição de peróxido para o material sintetizado acompanha o perfil acima da curva para a hematita.

O material PecFe, isento de cobre e constituído basicamente por maghemita, apresentou pouca atividade na decomposição do peróxido de hidrogênio, mesmo assim mostrou melhor atividade catalítica que a maghemita pura.

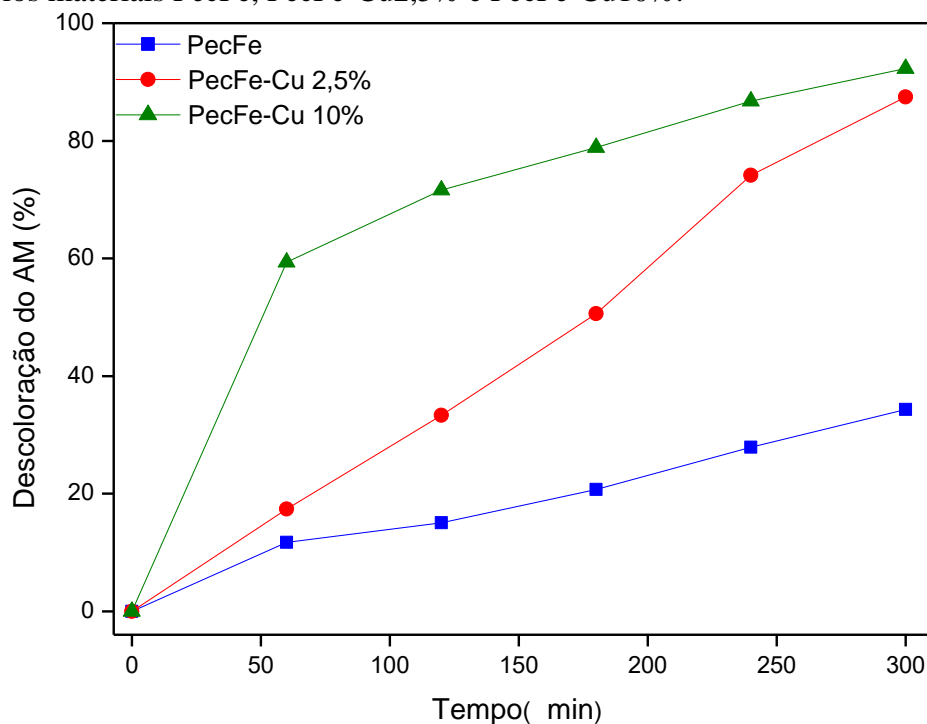
Era de se esperar que o perfil de decomposição do material PecFe-Cu10%, se encontraria em uma posição mediana com relação aos materiais PecFe e PecFe-Cu2,5%, uma vez que há uma mistura das fases hematita e maghemita mais evidente como foi mostrado pelas análises de DRX. Novamente, é importante destacar que o teor cobre influencia drasticamente a formação das fases hematita e maghemita.

4.3.2 Avaliação dos óxidos de ferro via processo foto-Fenton

4.3.2.1 Degradação do corante catiônico azul de metileno (AM)

Os resultados da variação da atividade catalítica dos materiais via processo foto-Fenton são mostrados na Figura 18. É válido ressaltar que os resultados dos processos Fenton e Fotocatálise foram avaliados para todas as amostras, porém, para estes sistemas, a degradação do corante azul de metileno não foi significativa.

Figura 18. Cinética de oxidação do tipo foto-Fenton para a degradação do corante AM pelos materiais PecFe, PecFe-Cu2,5% e PecFe-Cu10%.



É possível observar que o material PecFe apresenta baixa atividade na descoloração do AM com, aproximadamente 30% de descoloração, enquanto que os materiais contendo cobre mostraram-se mais ativos. Nos primeiros 60 min de reação, o material PecFe-Cu10% apresentou uma intensa descoloração do AM e, após este período, o decaimento da curva se manteve de forma constante até a degradação em cerca de 90%. Já o material PecFe-Cu2,5%

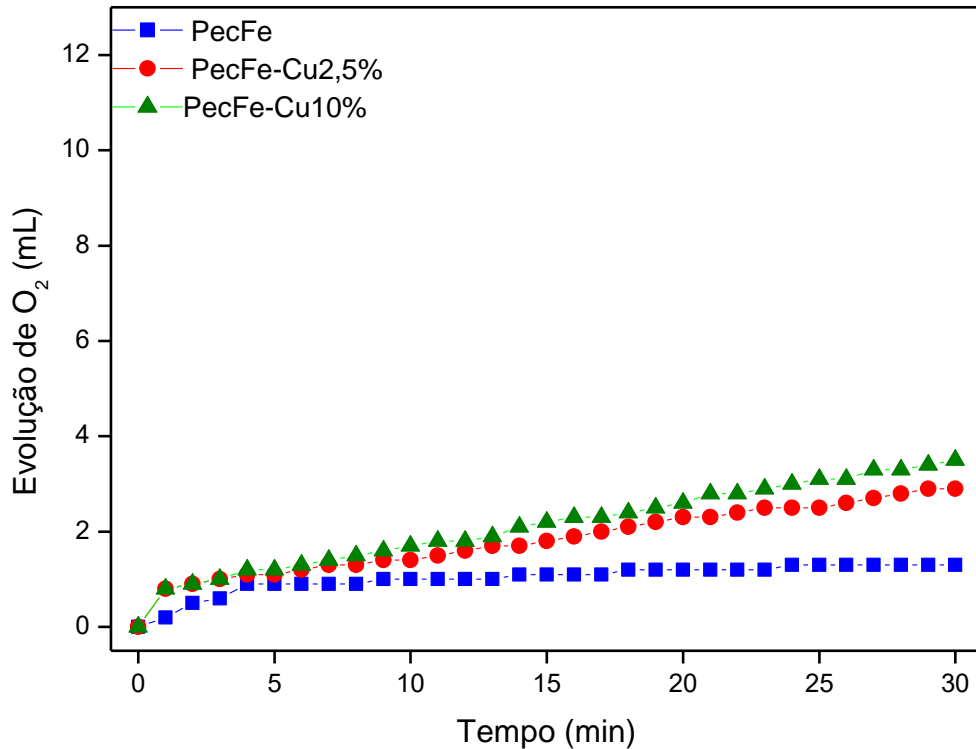
apresentou uma eficiência mais relevante (87%), visto que a quantidade de Cu é substancialmente menor comparada ao PecFe-Cu10%. Os resultados para adsorção dos materiais não mostraram valores significativos.

A dopagem com diferentes teores de cobre pode diminuir a energia do bandgap dos óxidos de ferro e melhorar sua capacidade de absorção de luz, influenciando diretamente no desempenho dos materiais. Isso porque o cobre pode atuar como um doador ou receptor de elétrons, possibilitando um aumento da eficiência do processo (ROCHA et al., 2014).

Durante as reações fotocatalíticas realizadas com os óxidos de ferro, pode ocorrer lixiviação de pequenas concentrações de ferro para a solução, e possivelmente desencadear outras reações que podem interferir nos resultados. Por isso, o teste de lixiviação foi realizado para os três materiais. Os resultados são mostrados na Figura 19.

O sistema de decomposição de H_2O_2 utilizado foi o mesmo para realizar os testes de lixiviação. No entanto, no balão foram adicionados, separadamente, 5 mL do sobrenadante oriundo da decomposição de H_2O_2 e 2 mL de H_2O_2 (50%). O sistema foi mantido sob agitação magnética em temperatura ambiente durante 30 min.

Figura 19. Teste de lixiviação para os materiais PecFe, PecFe-Cu2,5% e PecFe-Cu10%.



Como podem ser observados, os três materiais não apresentaram altos valores de evolução de O₂, no entanto, não é possível descartar a hipótese de que os resultados fotocatalíticos não foram afetados pela pequena quantidade de ferro presente em solução.

5. CONCLUSÕES

O uso da pectina cítrica como agente estruturador e o emprego do glicerol como solvente possibilitaram o desenvolvimento uma nova rota em meio não aquoso para obtenção de nanopartículas de óxidos de ferro. A dopagem dos materiais com cobre em diferentes teores influenciou drasticamente na formação das fases hematita e maghemita, as quais foram avaliadas pelas vibrações observadas por FTIR e confirmadas pelos picos de difração por DRX. Neste contexto, o material PecFe-2,5% apresentou majoritariamente a fase hematita; o PecFe-Cu10% consistiu em uma mistura notória das fases hematita e maghemita; e no PecFe foi identificado somente a fase maghemita. O processo de calcinação dos materiais foi

bastante eficiente, visto que os compostos orgânicos oriundos da pectina e glicerol não foram observados como mostrado nas análises termogravimétricas (TGA).

O material PecFe-2,5% apresentou alta capacidade de foto/degradação do composto azul de metileno quando comparado ao material PecFe-Cu10%. O material isento de cobre, PecFe apresentou baixa atividade na descoloração do AM. Estes comportamentos podem estar associados às fases presentes e à influência do teor de cobre sobre a atividade catalítica dos materiais.

Além de apresentar potencial de utilização em processos redox, a síntese desenvolvida para obtenção de óxidos de ferro possui as seguintes vantagens em relação aos métodos convencionais encontrados na literatura: (i) os óxidos são produzidos a partir de resíduos industriais (glicerol e pectina), (ii) não há necessidade de água para a produção, eliminando o grande consumo no processo de lavagem; (iii) os materiais são magnéticos, o que facilita a remoção no ambiente após utilização.

REFERÊNCIAS

- ABBOTT, A. P. et al. Glycerol eutectics as sustainable solvent systems. **Green Chemistry**, p. 82–90, 2011.
- AFANASIEV, P. Journal of Solid State Chemistry Non-aqueous metathesis as a general approach to prepare nanodispersed materials: Case study of scheelites. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 229, p. 112–123, 2015.
- ALIAHMAD, M.; MOGHADDAM, N. N. Synthesis of maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles by thermal-decomposition of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles. v. 31, n. 2, p. 264–268, 2013.
- AYOUB, M.; ABDULLAH, A. Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2671–2686, 2012.
- BEVILACQUA, A. et al. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. **Renewable Energy**, v. 45, p. 138–145, 2012.
- BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p. 121–135, 2014.
- CANTERI, M. H. G.; P, A. DE. Pectina: da Matéria-Prima ao Produto Final. **Polímeros**, v. 22, p. 149–157, 2012.
- CAPELLO, C.; FISCHER, U.; HUNGERBU, K. What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents. **Green Chemistry**, p. 927–934, 2007.
- CERNEA, M. et al. Superlattices and Microstructures Structural, morphological, ferromagnetic and photoluminescence properties of Fe-doped ZnO, prepared by hydrothermal route. **Superlattices and Microstructures**, v. 104, p. 362–373, 2017.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. The Iron Oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. 2. ed., British Library, 2003. v. 1
- DJERDJ, I. et al. Nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles: Short review and

doped titanium dioxide as case study for the preparation of transition metal-doped oxide nanoparticles. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, p. 1571–1581, 2008.

DU, J. et al. Environmental Mesoporous sulfur-modified iron oxide as an effective Fenton-like catalyst for degradation of bisphenol A. **Applied Catalysis B**, v. 184, p. 132–141, 2016.

DUAN, X. et al. Applied Surface Science Iron-doped NiCoO₂ nanoplates as efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction. **Applied Surface Science**, v. 407, p. 177–184, 2017.

FERNANDES, M. T. C.; KAWACHI, E. Influência da quantidade de amônio na síntese de nanopartículas de óxido de ferro por microemulsão. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1242–1246, 2010.

FONGARLAND, P.; MIMURA, N. Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals. **Green Chemistry**, p. 1960–1979, 2011.

GARRIDO-RAMÍREZ, E. G.; THENG, B. K. .; MORA, M. L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions – A review. **Applied Clay Science**, v. 47, n. 3–4, p. 182–192, 2010.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3, p. 501–551, 2004.

GONÇALVES, B. R. L.; PEREZ, L.; ÂNGELO, A. C. D. Glicerol : Uma Inovadora Fonte de Energia Proveniente da Produção de Biodiesel. **Química Nova**, v. 31, p. 518–522, 2008.

GUPTA, H.; GUPTA, B. Chemosphere Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon benzo [a] pyrene by iron oxides and identification of degradation products. **Chemosphere**, v. 138, p. 924–931, 2015.

HAN, W. et al. Applied Surface Science Promotion of Nb₂O₅ on the wustite-based iron catalyst for ammonia synthesis. **Applied Surface Science**, v. 353, p. 17–23, 2015.

HAN, Z.; DONG, Y.; DONG, S. Copper – iron bimetal modified PAN fiber complexes as

novel heterogeneous Fenton catalysts for degradation of organic dye under visible light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, n. 1–2, p. 241–248, 2011.

HASSANJANI-ROSHAN, A. et al. Particuology Synthesis of iron oxide nanoparticles via sonochemical method and their characterization. **Particuology**, v. 9, n. 1, p. 95–99, 2011.

ISLAM, N.; ABBAS, M.; KIM, C. Synthesis of monodisperse and high moment nickel e iron (NiFe) nanoparticles using modi fi ed polyol process. **Current Applied Physics**, v. 13, n. 9, p. 2010–2013, 2013.

KIM, K.; IHM, S. Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters : A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 16–34, 2011.

LEE, J. D., Química Inorgânica não tão Concisa, 5ª ed., São Paulo, Editora Edgard Blücher, LTDA, 2000.

LIRA-ORTIZ, A. L. et al. Food Hydrocolloids Pectins from waste of prickly pear fruits (*Opuntia albicarpa* Scheinvar “ Reyna”): Chemical and rheological properties. **Food Hydrocolloids**, v. 37, p. 93–99, 2014.

LIU, J. R. et al. Large-scale production of strontium ferrite by molten-salt-assisted coprecipitation. **Powder Technology**, v. 262, p. 142–149, 2014.

MCFARLAND, E. W.; METIU, H. Catalysis by Doped Oxides. **Chemical Reviews**. v. 113, p. 4391-4427, 2013.

MENINI, L. et al. Cobalt- and manganese-substituted ferrites as efficient single-site heterogeneous catalysts for aerobic oxidation of monoterpenic alkenes under solvent-free conditions. **Journal of Catalysis**, v. 254, p. 355–364, 2008.

MENINI, L. et al. Applied Catalysis A : General Cobalt – iron magnetic composites as heterogeneous catalysts for the aerobic oxidation of thiols under alkali free conditions. **Applied Catalysis A, General** v. 392, n. 1–2, p. 151–157, 2011.

NIEDERBERGER, M. et al. Non-aqueous routes to crystalline metal oxide nanoparticles: Formation mechanisms and applications. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 33, 2005.

NIEDERBERGER, M. Nonaqueous sol-gel routes to metal oxide nanoparticles. **Accounts of Chemical Research**, v. 40, n. 9, p. 793–800, 2007.

NIN, A. et al. Utilization of tomato peel waste from canning factory as a potential source for pectin production and application as tin corrosion inhibitor. **Food Hydrocolloids**, v. 52, 2016.

POURAN, S. R.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 53–69, 2015.

POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 35, p. 5393–5398, 2007.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475–493, 2013.

RAHIM POURAN, S.; ABDUL RAMAN, A. A.; WAN DAUD, W. M. A. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. **Journal of Cleaner Production**, v. 64, p. 24–35, 2014.

RAHMAT, N.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 987–1000, 2010.

RANGEL, C. et al. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Ethylbenzene dehydrogenation in the presence of carbon dioxide over magnesia-supported iron oxides. **Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical**, v. 387, p. 147–155, 2014.

ROCHA, V. M. DA S. et al. Effect of copper on the photocatalytic activity of semiconductor-based titanium dioxide (anatase) and hematite (α -Fe₂O₃). **Materials Science & Engineering B**, v. 185, p. 13–20, 2014.

SEONG, I. et al. A low-energy, cost-effective approach to fruit and citrus peel waste processing for bioethanol production. **Applied Energy**, v. 140, p. 65–74, 2015.

SIDDIQUE, S. et al. Structural and magnetic properties of Mg-doped iron oxide thin films. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, p. 5390–5394, 2015.

SREEJA, P. H.; SOSAMONY, K. J. A Comparative Study of Homogeneous and Heterogeneous Photo-Fenton Process for Textile Wastewater Treatment. **Procedia Technology**, v. 24, p. 217–223, 2016.

STEPHEN, A. M.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. **Food polysaccharides and their applications**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2006.

STETER, J. R. et al. Chemosphere Electrochemical and sonoelectrochemical processes applied to amaranth dye degradation. **Chemosphere**, v. 117, p. 200–207, 2014.

SUN, W. et al. Synthesis of magnetic graphene nanocomposites decorated with ionic liquids for fast lead ion removal. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 85, p. 246–251, 2016.

VALERIO, O. et al. Improved utilization of crude glycerol from biodiesel industries: Synthesis and characterization of sustainable biobased polyesters. **Industrial Crops & Products**, v. 78, p. 141–147, 2015.

VICENTE, M. A. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review Applied Catalysis B: Environmental. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 98, n. 1–2, p. 10–26, 2010.

VORAGEN, A. G. J.; COENEN, G.; VERHOEF, R. P.; SCHOLS, H. A. Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls. **Structural Chemistry**, p. 263–275, 2009.

WANG, C. et al. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Structural effects of iron spinel oxides doped with Mn, Co, Ni and Zn on selective catalytic reduction of NO with NH₃. **Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical**, v. 376, p. 13–21, 2013.

WANG, J. et al. Rapid synthesis of Fe-doped CuO-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalysts for CO preferential oxidation in H₂-rich streams: Effect of iron source and the ratio of Fe/Cu. **Journal of Power Sources**, v. 343, p. 437–445, 2017a.

WANG, K. et al. Applied Surface Science Immobilizing LaFeO₃ nanoparticles on carbon spheres for enhanced heterogeneous photo-Fenton like performance. **Applied Surface Science**, v. 404, p. 138–145, 2017b.

WILLATS, WILLIAM G.T; KNOX, P. M. D. Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel. **Trends in Food Science & Technology**, v. 17, p. 97–104, 2006.

YAN, W. et al. Applied Catalysis A : General Improving oxidative dehydrogenation of 1-butene to 1,3-butadiene on Al₂O₃ by Fe₂O₃ using CO₂ as soft oxidant. **Applied Catalysis A, General**, v. 508, p. 61–67, 2015.

YANG, B. et al. Journal of Water Process Engineering Enhanced heterogeneous Fenton degradation of Methylene Blue by nanoscale zero valent iron (nZVI) assembled on magnetic Fe₃O₄/ reduced graphene oxide. **Journal of Water Process Engineering**, v. 5, p. 101–111, 2015.