



**ALINE MARQUES MESQUITA**

**EFEITO DO BORO COMO PROMOTOR EM  
ÓXIDOS DE FERRO: ESTUDO DA OXIDAÇÃO  
DE COMPOSTOS ORGÂNICOS MODELO**

**LAVRAS - MG**

**2014**

**ALINE MARQUES MESQUITA**

**EFEITO DO BORO COMO PROMOTOR EM ÓXIDOS DE FERRO:  
ESTUDO DA OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS MODELO**

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

Orientador

Dr. Mário César Guerreiro

Coorientadora

Dra. Iara R. Guimarães

**LAVRAS - MG**

**2014**

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Coordenadoria de Produtos e  
Serviços da Biblioteca Universitária da UFLA**

Mesquita, Aline Marques.

Efeito do boro como promotor em óxidos de ferro : estudo da  
oxidação de compostos orgânicos modelo/ Aline Marques Mesquita.  
– Lavras : UFLA, 2014.

77 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2014.

Orientador: Mario Cesar Guerreiro.

Bibliografia.

1. Processo Fenton. 2. Ácido bórico. 3. Goethita. I. Universidade  
Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 546

**ALINE MARQUES MESQUITA**

**EFEITO DO BORO COMO PROMOTOR EM ÓXIDOS DE FERRO:  
ESTUDO DA OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS MODELO**

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

APROVADA em 25 de fevereiro de 2014.

Dr. Cleiton Antônio Nunes                      UFLA

Dr. Jonas Leal Neto                              UFLA

Dr. Mário César Guerreiro  
Orientador

**LAVRAS - MG**

**2014**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a toda minha família, em especial à minha mãe e à minha avó, pelo imenso amor e incentivo incondicional. E, principalmente, por entenderem a minha ausência, serei eternamente grata. Ao Tio Nonô, pelo exemplo de simplicidade, muito trabalho, perseverança e muita alegria. A todas as tias e os tios, pelo carinho, por olharem por mim como mais uma filha e às primas e aos primos, pelos momentos felizes.

Ao Paulo, menino de ouro, trabalhador e esforçado, pela paciência, o companheirismo e o comprometimento com nossa relação. Após tantas idas e vindas, finalizamos mais uma etapa de nossas vidas, com muito amor, paciência e, principalmente, cumplicidade. E, não muito menos importante, na mesma cidade! Que venham os próximos desafios e etapas! Vida nova sempre! À família do Paulo, que também acompanhou de perto essa jornada e me apoiou, com preocupação, zelo e carinho.

Ao professor Guerreiro, pela oportunidade de trabalhar no grupo, pela paciência e pelos incansáveis ensinamentos profissionais e pessoais, principalmente de compromisso e humildade. Obrigada pelo exemplo e por toda dedicação ao longo do trabalho.

À professora Iara, que tenta nos contagiar com toda a sua paixão pelo que faz, sempre encontrando um lado positivo nas adversidades dos experimentos, pela infinita disponibilidade em dar explicações com toda paciência e elegância possível, nos fazendo acreditar em nosso trabalho e em nós mesmos. Iara, você “semeia paixão e escreve na alma”. Obrigada, pelo exemplo e por toda a dedicação ao longo do trabalho.

Aos eternos amigos, Deise, Lucas, Wil, Josué, Aline Gomes e “Anas Carolinas”, pelo companheirismo. Em especial, a Lili, pela paciência, atenção e pelos helps de última hora. Aos companheiros de laboratório, Furniga, Diogo,

Gleys, Débora, Éster, Tetê, Flavia, Uni César (Júlio), Grasi, Alice, Carlos, Gian e Kxumba. É bem mais divertido o trabalho com vocês. Aos funcionários do Departamento de Química, Ana, Bruna, Lydiane, Maíra e, em especial, a Shirley, pela ajuda e paciência.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química, pela oportunidade concedida para a realização deste projeto de pesquisa.

À CAPES, pela bolsa de estudos ao CNPq, à FINEP e à FAPEMIG, pelo apoio financeiro.

## RESUMO

O estudo foi realizado com o objetivo de obter óxidos de ferro (fase goethita,  $\alpha$ -FeOOH) para ser utilizado como catalisadores em reações baseadas na química Fenton, na oxidação catalítica do azul de metileno e da quinolina. Além disso, por meio do tratamento com ácido bórico, buscaram-se modificações superficiais, visando melhorar as propriedades catalíticas do óxido pela geração de grupos mais ativos na superfície das goethitas. Para investigar os tipos de estruturas formadas na superfície, as goethitas foram caracterizadas por análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia Mössbauer, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, espectroscopia de absorção de raios X e difratometria de raios X. A associação dessas técnicas evidenciou a complexação do ácido bórico na superfície das goethitas e a redução de algumas espécies de Fe(III) para Fe(II). Quando testada na oxidação dos compostos orgânicos, a nova classe de óxido de ferro apresentou elevada capacidade de degradação dos componentes orgânicos presentes em solução. O aumento de atividade catalítica pode ser atribuído à atuação do boro como promotor na transferência de elétrons do ferro para o peróxido de hidrogênio, além da presença de espécies de Fe(II), que são cineticamente mais favoráveis para a química Fenton.

Palavras-chave: Processo Fenton. Ácido bórico. Goethita e compostos orgânicos.

## ABSTRACT

The aim of this study was to obtain iron oxides (goethite phase,  $\alpha$  - FeOOH) for using as catalysts in reactions based of chemical Fenton in the catalytic oxidation of methylene blue and quinoline. Moreover, by means of the treatment with boric acid, it was attempted to surface modifications in order to improve the catalytic properties of the oxide through the generation of more active groups on the surface of goethites. The types of structures formed on the surface were investigated through the characterization by thermogravimetry analysis, scanning electron microscopy, spectroscopy vibrational infrared, spectroscopy Mössbauer, spectroscopy X-ray excited photoelectron, spectroscopy X-ray absorption and diffraction. The association of these techniques revealed the complexation of boric acid on the surface of goethites and partial reduction of some species of Fe(III) to Fe(II). When tested in the oxidation of organic compounds, the new class of iron oxide showed high capacity for degradation of organic components present in the solution. The increase in catalytic activity is assigned the role of boron as a promoter in the transfer of electrons from iron to hydrogen peroxide, and the presence of species of Fe(II), which are kinetically more favorable for Fenton's reaction.

Keywords: Fenton process. Boric acid. Goethite and organic compounds.



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	10
2	OBJETIVOS .....	12
3	REFERENCIAL TEÓRICO .....	13
3.1	Processo Fenton.....	13
3.2	Processo Fenton heterogêneo.....	15
3.3	Processo foto-Fenton.....	17
3.4	Óxidos de ferro como catalisadores.....	19
3.5	Óxidos de ferro modificados .....	20
4	SEÇÃO EXPERIMENTAL.....	23
4.1	Síntese dos materiais .....	23
4.2	Caracterização dos materiais.....	24
4.2.1	Análise termogravimétrica (TGA).....	24
4.2.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e mapeamento dos elementos (EDS) .....	24
4.2.3	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) ...	25
4.2.4	Difratometria de raios X (DRX) .....	25
4.2.5	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) .....	25
4.2.6	Espectroscopia Mössbauer.....	25
4.2.7	Espectroscopia de absorção de raios X (XAS) e estudos XANES ..	26
4.3	Testes catalíticos.....	26
4.3.1	Decomposição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	26
4.3.2	Avaliação das goethitas para processos tipo-Fenton.....	28
4.3.3	Avaliação das goethitas para o processo foto-Fenton .....	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	31
5.1	Caracterização dos materiais.....	31
5.1.1	Análise termogravimétrica (TGA).....	31
5.1.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e mapeamento dos elementos (EDS) .....	33
5.1.3	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) ...	34
5.1.4	Difratometria de raios x (DRX) .....	37
5.1.5	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) .....	40
5.1.6	Espectroscopia Mössbauer.....	45
5.1.7	Espectroscopia de absorção de raios X (XAS) e estudos XANES ..	48
5.2	Testes catalíticos.....	52
5.2.1	Decomposição de peróxido de hidrogênio .....	52
5.2.2	Avaliação das goethitas para processos tipo-Fenton.....	55
5.2.2.1	Degradação do corante catiônico azul de metileno (AM) .....	55
5.2.2.2	Oxidação da quinolina .....	58
5.2.3	Avaliação das goethitas para o processo foto-Fenton .....	60

5.2.3.1	Monitoramento por espectroscopia UV-Visível .....	60
5.2.3.2	Monitoramento de processos UV-irradiados por espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI-MS) .....	62
6	CONCLUSÕES.....	67
	REFERÊNCIAS.....	68

## 1 INTRODUÇÃO

Muitos compostos orgânicos são considerados potenciais contaminantes de águas naturais, em razão da sua elevada toxicidade, difícil degradação natural e, portanto, elevada persistência no ambiente (JANDA et al., 2004; GAJÓVIC et al., 2011; GUIMARÃES et al., 2013). A remoção ou a destruição de contaminantes orgânicos presentes em efluentes sempre constituíram um sério problema para o setor produtivo. Dessa forma, diversos estudos têm sido realizados, visando buscar novos métodos que permitam minimizar os impactos gerados (SOUZA; PERALTA-ZAMORA, 2005; PEREIRA et al., 2011; BAE; KIM; LEE, 2013).

A intensa busca por processos para controlar a poluição ambiental leva a estudos de otimização dos processos oxidativos avançados (POAs). Esses processos degradam poluentes orgânicos recalcitrantes no ambiente, originando produtos finais, em sua grande parte, inofensivos, tais como dióxido de carbono, água e sais. Para esses processos, a degradação é devido à formação, principalmente, de radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ), espécie altamente reativa, segundo Garrido-Ramírez, Theng e Mora (2011).

No caso das reações tipo Fenton, em que os radicais são gerados pela decomposição do peróxido de hidrogênio sobre a superfície do ferro em fase heterogênea, a formação desses radicais depende da capacidade de transferência de elétrons do metal para o peróxido de hidrogênio (VENNY; NG, 2012). A literatura descreve bem o potencial de minerais à base de óxidos de ferro para catalisar a oxidação de compostos orgânicos por meio de reações Fenton e tipo Fenton (ANDREOZZI; D'APUZZO; MAROTTA, 2002; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ et al., 2007; GUIMARÃES et al., 2008; GARRIDO-RAMÍREZ; THENG; MORA, 2011; GAJOVIĆ et al., 2011; GUIMARÃES et al., 2013).

A goethita ( $\alpha$ -FeOOH), um hidróxido de ferro estável, geralmente exibe uma forte afinidade por oxiânions. Essa afinidade tem um impacto significativo sobre as propriedades físicas e químicas da goethita, podendo, após interação, levar a um material diferente do óxido precursor (GOLI et al., 2011). Essa possibilidade de modificação se torna bastante interessante, uma vez que, em catálise heterogênea, o método de preparação de um catalisador determina sua atividade catalítica e seletividade. Nesse contexto, métodos de modificação são cada vez mais estudados para a otimização dessas propriedades (AQUINO et al., 2008).

A modificação de goethitas foi, primeiro, realizada baseando-se no comportamento de seus análogos, como AlOOH, e em sistemas naturais que continham elementos substituintes. Um caso típico de dopagem natural ocorre com alumínio em goethitas, sistema em que já foram observados cerca de 30% de substituição (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Também no ambiente natural foi verificado que uma fração significativa de boro apresenta-se ligada às superfícies de ferrominerais e cujo compósito exibe propriedades diferentes dos materiais puros. Sendo assim, existe um interesse em métodos de preparação de compostos de metais de transição e boro, especialmente sob a forma de partículas para potenciais aplicações tecnológicas ou ambientais (PEAK; LUTHER; SPARKS, 2003; KOSMULSKI et al., 2004). Rotas de síntese utilizando boro-hidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) e ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) são bem difundidas na literatura. Porém, a redução dos íons metálicos causada pelo tratamento com  $\text{NaBH}_4$  modifica a estrutura do material e, geralmente, pode alterar características desejáveis do catalisador, como a área superficial específica (KIM; KIRKPATRICK, 2006; RESENDE et al., 2007).

Estudos de goethita modificada com ácido bórico apresentaram resultados promissores para degradação fotocatalítica de compostos orgânicos (LIU et al., 2010; SHAHWAN et al., 2011). Esses estudos revelaram um

aumento na taxa de oxidação e o atribuíram à maior facilidade na transferência de elétrons criada pela formação de complexos de superfície, além da maior separação no par elétron-lacuna, que impossibilita que goethitas puras sejam aplicadas em processos fotocatalíticos. No entanto, a forma de complexação do boro com óxidos de ferro e o mecanismo de separação elétron-lacuna para os processos fotoassistidos ainda não foram completamente elucidados (KHAN et al., 2008; LIU et al., 2012), assim como a atividade de goethitas modificadas com boro para processos sem irradiação, que se limitam a processos de adsorção de metais (LIU et al., 2010).

## 2 OBJETIVOS

Diante das considerações mostradas anteriormente, este estudo foi realizado com o objetivo geral de entender melhor a estrutura e as propriedades catalíticas de uma série de goethitas sintéticas modificadas com boro. Esse material foi aplicado em diferentes sistemas redox, para a degradação de compostos orgânicos de interesse ambiental.

Para atingir este objetivo, a seguinte estratégia experimental foi seguida: (i) sintetizar uma série de óxidos de ferro na fase goethita; (ii) modificar a superfície desses materiais por meio da impregnação de boro e (iii) caracterizar e testar as atividades catalíticas dos materiais na oxidação do azul de metileno e quinolina *via* sistemas utilizando goethita modificada/peróxido de hidrogênio (reação Fenton heterogênea ou tipo Fenton), goethita modificada/peróxido de hidrogênio/ácido fórmico e goethita modificada/peróxido de hidrogênio/irradiação (reação foto-Fenton heterogênea).

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Processo Fenton

Glaze, Kang e Chapin (1987) definiram os processos oxidativos avançados (POAs) como processos de tratamento de água que envolvem a geração de radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ) em quantidade suficiente para promover uma purificação eficiente de água, atuando à temperatura ambiente ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) e à pressão atmosférica (1 atm). O radical hidroxila é um poderoso e não seletivo oxidante químico, capaz de oxidar a maioria dos compostos orgânicos. De acordo com Nogueira et al. (2007), dependendo da estrutura do poluente em questão, diferentes reações podem ocorrer, incluindo a (i) transferência de elétrons, (ii) a abstração de um átomo de hidrogênio para formar água e (iii) a hidroxilação ou a adição eletrofílica a uma ligação não saturada, como ilustrado no esquema da Figura 1.

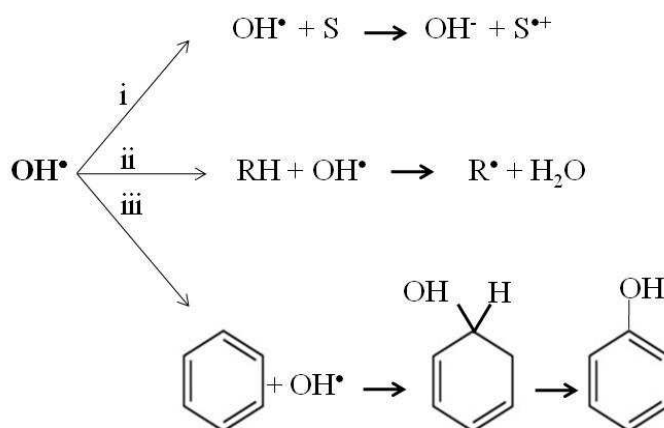
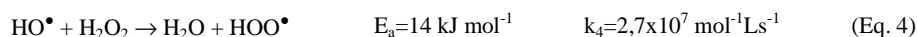
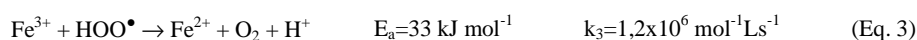
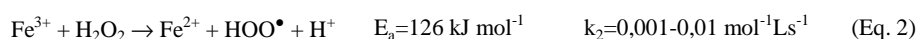
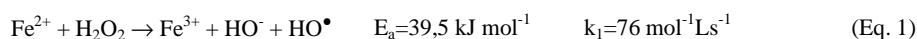


Figura 1 Modos de ataque possíveis do  $\text{HO}^\bullet$  (i) transferência de elétrons, (ii) abstração de um átomo de hidrogênio e (iii) hidroxilação (adaptado de NAVALON; ALVARO; GARCIA, 2010)

Um dos mais importantes processos para a geração de radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ) em um processo oxidativo avançado é alcançado pelo sistema Fenton. Esse sistema teve origem em 1876, quando, em um trabalho pioneiro, Fenton assinalou a possível utilização de uma mistura de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe(II)}$  solúvel (reagente de Fenton) para destruir o ácido tartárico. Parte da comunidade científica, no entanto, considera que a química de Fenton começou em 1894, quando o mesmo autor publicou um estudo mais profundo sobre a oxidação deste ácido com o tal reagente Fenton (KOPPENOL, 1993; KEHRER, 2000; DUNFORD, 2002).

A utilidade prática do reagente de Fenton para a oxidação de compostos orgânicos foi consolidado na década de 1930, quando Haber e Weiss sugeriram um mecanismo radicalar para a decomposição catalítica do  $\text{H}_2\text{O}_2$  por sais de ferro. Por este motivo, a reação de Fenton é, muitas vezes, chamada reação de Haber-Weiss (KOPPENOL, 2001).

A reação entre o  $\text{Fe(II)}$  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  $\text{Fe(III)}$  a  $\text{Fe(II)}$  como evidenciado pela Eq. 2, com a geração de mais radicais (Eq. 3-4). Valores típicos para energia de ativação e constante de velocidade de cada reação são mostrados nas equações a seguir (GARRIDO-RAMÍREZ; THENG; MORA, 2011).



O uso desse sistema como agente oxidante para o tratamento de efluentes aquosos é especialmente atrativo e apresenta algumas vantagens, uma vez que o ferro é um elemento abundante e não tóxico. Associado a isso, existe o

fato de o  $\text{H}_2\text{O}_2$  ser totalmente miscível com a água e ambientalmente correto, já que seus produtos de decomposição são oxigênio e água, que não causam um efeito de contaminação adicional (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ et al., 2007).

Apesar da alta eficiência e fácil implementação, o sistema Fenton, na sua forma clássica, em escala industrial, apresenta algumas inconveniências de operação, uma vez que requer quantidades estequiométricas dos reagentes e grandes quantidades de ácidos para se conseguir o pH ótimo da reação. Consequentemente, uma série de novas reações é necessária, como a neutralização do efluente e adequação à legislação vigente, para que possa, finalmente, ser descartado no curso d'água. Com a neutralização, uma grande quantidade de lodo contendo o precipitado de Fe(III) é formada, o que é uma importante limitação do processo, devido ao problema de disposição final da lama gerada (WANG; LIU; SUN, 2012; POURAN; RAMAN; DAUD, 2014). Esses problemas levaram à necessidade de desenvolver um novo processo que utilizasse a química Fenton, sem, contudo, permanecer com as dificuldades do sistema clássico. Assim, a aplicação de reações Fenton heterogêneas, como uma possível solução para superar as deficiências da catálise homogênea, tem sido colocada em evidência.

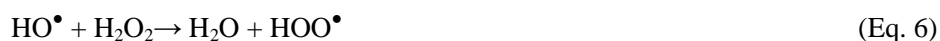
### **3.2 Processo Fenton heterogêneo**

Dentre as variações do processo Fenton clássico, o processo Fenton heterogêneo é um dos que incluem os principais esforços desenvolvidos para evitar a necessidade de controle de pH (WANG; LIU; SUN, 2012; LIANG et al., 2013). Economicamente, a utilização de catalisadores heterogêneos, em especial, apresenta vantagens em comparação aos homogêneos. Por exemplo, os catalisadores heterogêneos podem ser facilmente reciclados e regenerados. Sendo assim, as operações de tratamento de efluentes são significativamente



simplificadas quando o catalisador sólido é fácil de manusear (PIRKANNIEMI; SILLANPAA, 2002; PEREIRA et al., 2011; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2013).

Embora tenha sua eficiência comprovada, o mecanismo de decomposição de peróxido de hidrogênio sobre catalisadores heterogêneos não é ainda claramente esclarecido. Para a decomposição sobre superfícies metálicas, segue-se o mecanismo modificado baseado em dados cinéticos, proposto, inicialmente, por Weiss (1977) apud Pardieck, Bouwer e Stone (1992), e mostrado pelas equações a seguir. Nas Eq. (5-9),  $M_{\text{sup}}$  e  $M_{\text{sup}}^+$  representam o metal imobilizado na superfície de uma matriz ou presente na constituição de óxidos, em sua forma fundamental, não carregada, e após oxidação. Nos processos heterogêneos, a principal função do metal na superfície é o processo de transferência de elétrons por um mecanismo similar ao mecanismo Fenton clássico.



Devido a estas vantagens e à alta reatividade do radical, o processo heterogêneo baseado na reação de Fenton tem larga aplicação na degradação de poluentes orgânicos, em processos de descontaminação ambiental (SOON; HAMEED, 2011). Catalisadores à base de óxidos de ferro têm sido usados em reações tipo Fenton, uma vez que esses materiais são eficientes e de baixo custo (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). Além disso, catalisadores férricos em fase heterogênea têm recebido considerável atenção porque promovem a

estabilização das fases de ferro e favorecem a alta concentração local de espécies ativas.

No entanto, esses catalisadores férricos heterogêneos podem apresentar problemas de desativação. Apesar da possibilidade de desativação devido à lixiviação dos íons ferro, por exemplo, o catalisador mantém-se ativo durante sucessivas aplicações, quando “imobilizado” na estrutura de um óxido, nos poros de um carvão ativado ou nas lamelas de uma argila (NEYES; BAYENS, 2003; GUIMARÃES et al., 2008; CASTRO et al., 2009; GUIMARÃES et al., 2013). Nesse contexto, o desenvolvimento de novos materiais mássicos estáveis com propriedades redoxes que possam ser empregados como catalisadores em reações de oxidação ainda é um desafio de grande importância científica.

### **3.3 Processo foto-Fenton**

Durante as duas últimas décadas, as reações foto-Fenton foram objeto de numerosas investigações como um tipo de tecnologia de oxidação avançada (HE et al., 2002). Assim como o processo Fenton clássico e o processo Fenton heterogêneo, apresentados anteriormente, elas têm sido propostas para degradar vários compostos e/ou melhorar a biodegradabilidade de efluentes aquosos (ORTIZ et al., 2008).

Resumidamente, no processo foto-Fenton homogêneo, espécies de Fe(II) são oxidadas com peróxido de hidrogênio, produzindo radicais hidroxila, que são responsáveis pela degradação do poluente. O Fe(III) obtido absorve radiação UV-vis e produz mais radicais livres, ao passo que o Fe(II) é regenerado, o que torna o processo combinado Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV mais eficiente do que o uso de cada um deles separadamente, devido a essa produção adicional de radicais e por evitar a acumulação de Fe(III) (BRILLAS; SIRE´S; OTURAN, 2009).

Segundo Órtega-Gomez et al. (2012), mais de 30 reações para o processo foto-Fenton já foram descritas. De forma simplificada, esses autores consideraram as mais importantes às reações apresentadas nas Equações 10 e 11.



Para superar a necessidade de recuperação dos íons ferro homogêneos, os quais envolvem custos adicionais com técnicas de precipitação e redissolução, a imobilização de espécies foto-Fenton ativas sobre matrizes heterogêneas (zeólitas, argilas, sílicas, nanotubos de carbono, etc.) tem sido extensivamente estudada, de maneira similar à utilização direta de catalisadores heterogêneos para a degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas (MOLINA et al., 2012).

Os oxi-hidróxidos de Fe(III) são capazes de absorver luz em comprimentos de onda de até 600 nm (HAN *et al.*, 2011). Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), maghemita ( $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), etc. exibem propriedades semicondutoras com valores de “bandgap” estreitos (2,0-2,3 eV) (GULSHAN et al., 2010).

A goethita, em especial, além da fotossensibilidade, apresenta resistência à fotocorrosão, funciona em uma grande faixa de pHs e, em especial, apresenta uma lixiviação quase indetectável de ferro na solução, fazendo dessa fase de ferro um material promissor para processos Fenton irradiados. Além disso, em estudos orientados acerca do mecanismo de crescimento do cristal de goethita foi demonstrado que as condições de síntese, tais como o pH, temperatura, concentração inicial dos reagentes, bem como a razão  $[\text{Fe}]/[\text{HO}^\bullet]$ , podem ser modificadas, a fim de controlar a morfologia de suas partículas, uma

variável representativa para o comportamento do processo frente ao processo foto-Fenton (ORTIZ et al., 2008).

O mecanismo de reação de sistemas foto-Fenton heterogêneos sobre catalisadores mássicos ainda não está completamente esclarecido. A ação dos fótons e a formação das espécies reativas de oxigênio ainda são complexas e necessitam ser investigadas. Por isso, a fim de tornar o processo ainda mais eficiente, estudos são necessários para esclarecer o mecanismo de reação de sistemas foto-Fenton heterogêneos, utilizando, sobretudo, fases condensadas de ferro.

### **3.4 Óxidos de ferro como catalisadores**

Uma vasta gama de materiais tem sido utilizada como catalisadores Fenton. A habilidade e o potencial de materiais baseados em óxidos de ferro para acelerar reações de oxidação orgânica, seguindo um mecanismo do tipo Fenton, tem sido bem documentados (DE LA PLATA; ALFANO; CASSANO, 2008; VENNY; NG, 2012; GUIMARÃES et al., 2013). Os óxidos de ferro podem ser encontrados na natureza em abundância e também facilmente sintetizados em laboratório. Atualmente, esses óxidos são submetidos a manipulações especiais para se obter estruturas físicas e químicas com vantagens adicionais para as reações de destino (WANG; LIU; SUN, 2012). Na catálise heterogênea, as características superficiais do catalisador afetarão fortemente a cinética e a eficiência da reação (SOON; HAMEED, 2011).

Óxidos de ferro utilizados para a descontaminação de efluentes podem ser recuperados e reutilizados porque são praticamente insolúveis em água. Além disso, o sistema operacional não requer controle rigoroso do pH, como no caso do processo em fase homogênea (DE LA PLATA; ALFANO; CASSANO, 2008).

Com relação ao mecanismo do processo, aparentemente, ele envolve radicais hidroxila formados na superfície das partículas de ferro, por meio de um mecanismo comum de reação em cadeia. O primeiro passo desse mecanismo (Eq. 12-16) é a abstração de hidrogênio para iniciar a oxidação, como descrito por Venny e Ng (2012).



O ataque do radical  $\text{HO}^\bullet$ , na presença de oxigênio, leva a uma complexa cascata de reações oxidativas que podem culminar com a mineralização do composto orgânico. O mecanismo, contudo, ainda não é completamente elucidado (BARBUSIŃSKI, 2009).

Dentre os óxidos de ferro mais largamente empregados em processos industriais, aqueles que despertam maior interesse por parte da indústria são hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) e akaganeíta ( $\beta\text{-FeOOH}$ ), os quais apresentam elevada atividade catalítica aliada a uma significativa estabilidade termodinâmica. No que se refere à química Fenton, óxidos contendo espécies de Fe(III) são cataliticamente menos ativos que aqueles que apresentam Fe(II). Assim, estudos de modificação desses óxidos de ferro são necessários para facilitar as transferências eletrônicas e, conseqüentemente, maximizar a atividade catalítica do processo heterogêneo.

### 3.5 Óxidos de ferro modificados

Recentemente, muitos estudos têm sido direcionados à investigação de diferentes óxidos de ferro parcialmente modificados para a geração de radicais

em reações Fenton heterogêneas, sobretudo aqueles que apresentam apenas Fe(III) em sua estrutura, como a goethita ( $\alpha$ -FeOOH), a hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e outros (POURAN; RAMAN; DAUD, 2014). No entanto, o processo torna-se pouco atrativo, no sentido de que há uma baixa atividade do material associada à cinética de reação, desfavorecida pela presença do estado trivalente do metal (GAJÓVIC et al., 2011; YUAN et al., 2013; POURAN; RAMAN; DAUD, 2014). Para se obter uma atividade catalítica desejável, esses óxidos devem ser modificados, seja pela dispersão em um material suporte, por impregnação ou dopagem com outros elementos, por exemplo (GUIMARÃES et al., 2008).

Para processos envolvendo sistemas tipo Fenton com a utilização de catalisadores contendo boro, na literatura encontram-se materiais à base de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) (CHEN et al., 2006; FENG et al., 2011; WANG; LIU; SUN, 2012) e reatores eletrolíticos (processo fotoeletro-Fenton) utilizando diamante dopado com boro (*boron-doped diamond*, BDD) como ânodo (BRILLAS; SIRE'S; OTURAN, 2009; GARZA-CAMPOS et al., 2013; GARCIA-SEGURA; SALAZAR; BRILLAS, 2013). No entanto, embora sejam processos eficientes, o TiO<sub>2</sub>, por exemplo, não é um material com abundância natural elevada como a do ferro, presente em uma grande variedade de óxidos; já os processos fotoeletroassistidos apresentam custo adicional com energia e com a preparação do eletrodo.

Existem poucos métodos disponíveis para a preparação, principalmente em forma de partículas, de materiais contendo boro e ferro (RESENDE et al., 2007). Esse tipo de material é conhecido por sua aplicação em ligas metálicas, com uso conhecido principalmente com aplicação nas engenharias. Sua utilização relacionada à ciência de materiais com finalidades ambientais se resume a ensaios de adsorção e a fotomateriais UV-estimulados (LIAO et al., 2007; LIU et al., 2010; LIU et al., 2012; WANG; LIU; SUN, 2012). Nesse contexto, a utilização de catalisadores modificados, baseados na formação de

compósito de ferro-boro, tem recebido considerável atenção. Sua síntese é atraente, principalmente, devido à atividade apresentada pelo material após a formação do composto Fe-B. Estudos mais detalhados desses sistemas são necessários para elucidar o efeito do boro como aditivo no estado de oxidação do metal, a saber, o ferro, e sua efetividade em processos catalíticos.

## 4 SEÇÃO EXPERIMENTAL

### 4.1 Síntese dos materiais

A metodologia utilizada para a obtenção das goethitas foi a descrita por Cornell e Schwertmman (2003) e consiste do gotejamento gota a gota de 100 mL de NaOH 5 mol.L<sup>-1</sup> em uma solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O. A suspensão resultante foi tratada hidrotérmicamente 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.

Os materiais do tipo Gt-B (goethita-boro) foram sintetizados pela reação entre as partículas das goethitas sintéticas e ácido bórico. Diferentes proporções de goethita e ácido bórico foram utilizadas: 1:0.5, 1:1, 1:2, 1:3 e 1:4 m/m. As suspensões foram obtidas pela adição de 1 g de goethita a 100 mL de água destilada e quantidade suficiente de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Todas as reações foram conduzidas à temperatura ambiente (25±2 °C) e mantidas em agitação constante, durante 60 minutos. Após esse período, os materiais foram lavados até a neutralidade e secos em estufa, a 60 °C, durante 24 horas. Os materiais obtidos foram identificados de acordo com a proporção de goethita/ácido bórico impregnada, como descrito na Tabela 1.

Tabela 1 Tratamentos realizados

<b>Proporção goethita/ácido bórico (m/m)</b>	<b>Identificação do material</b>
1:0,5	Gt-B <sub>1x0,5</sub>
1:1	Gt-B <sub>1x1</sub>
1:2	Gt-B <sub>1x2</sub>
1:3	Gt-B <sub>1x3</sub>
1:4	Gt-B <sub>1x4</sub>



## **4.2 Caracterização dos materiais**

Os materiais foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV)/análise elementar (EDS) e mapeamento dos elementos espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), espectroscopia Mössbauer e espectroscopia de absorção de raios X (XANES).

### **4.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)**

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando-se o aparelho TG-DTA mod 8065 D1, da Shimadzu. Foi utilizado um termistor de Pt e  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como material de referência. Cerca de 5,0 mg das amostras foram aquecidas continuamente com temperatura variando de 25 a 700 °C, a uma taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, sob fluxo de ar.

### **4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e mapeamento dos elementos (EDS)**

A morfologia dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, em um microscópio eletrônico LEO EVO 40XVP, usando uma tensão de 25 kV. A amostra foi colocada sobre a superfície do suporte de alumínio coberto com fita de carbono dupla face. O material foi coberto com uma camada delgada de ouro de poucos Å de espessura, em um evaporador (Balzers SCD 050). Os catalisadores foram analisados por energia dispersiva de raios X, em um equipamento EDS/INCA 350 e os elementos foram mapeados.

#### **4.2.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)**

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Digilab Excalibur, série FTS 3000, com faixa espectral de 400 a 4.000  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram preparadas em forma de pastilha de KBr.

#### **4.2.4 Difratometria de raios X (DRX)**

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro de raios X Rigaku Geigerflex, munido de tubo de cobre e monocromador de grafite. As análises foram obtidas à temperatura ambiente, utilizando-se 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. $\text{min}^{-1}$ , utilizando-se a contagem de tempo de 5 segundos por incremento e uma variação angular de 20° e 80°.

#### **4.2.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)**

As análises de XPS foram realizadas utilizando-se um espectrômetro da Kratos Analytical, modelo XSAM HS. Como fonte excitadora foi empregada a radiação  $K\alpha$  -Mg. Como referência de energia de ligação foi adotado o valor 284,6 eV para o sinal C 1s de hidrocarboneto (C-C ou C-H).

#### **4.2.6 Espectroscopia Mössbauer**

A série de goethitas foi submetida à análise por espectroscopia Mössbauer utilizando-se um espectrômetro com transdutor e gerador de função CMTE, modelo MA250, fonte de  $^{57}\text{Co/Rh}$ . As amostras foram diluídas em

sacarose, na proporção de 1:2 e acondicionadas em pastilhas, utilizadas como absorvedores. Os espectros Mössbauer foram obtidos à temperatura ambiente (25 °C), à velocidade de 10,356 mm.s<sup>-1</sup>. As calibrações foram realizadas com folha de ferro metálico ( $\alpha$ -Fe).

#### **4.2.7 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS) e estudos XANES**

Os espectros de absorção de raios X foram adquiridos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas), com radiação síncrotron usando a borda K do ferro, com um mínimo de três espectros coletados para cada amostra. O LNLS opera a 1,37 GeV e 250 mA. As energias foram alcançadas com monocromadores de cristais de silício com energia de 7112 eV para a calibração do sistema.

### **4.3 Testes catalíticos**

#### **4.3.1 Decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Para a decomposição de peróxido de hidrogênio (VETEC, 30% p/p) foi utilizado o sistema mostrado na Figura 2.

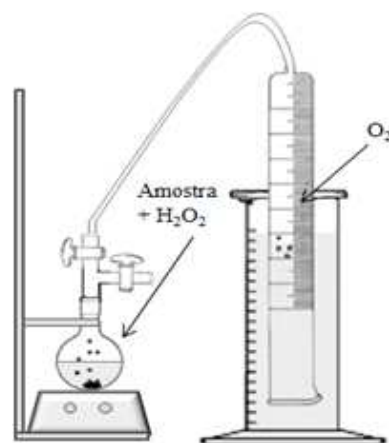


Figura 2 Sistema utilizado no estudo da atividade dos catalisadores na decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$

A decomposição do peróxido foi medida pela quantidade volumétrica de  $\text{O}_2$  formada (Equação 17) em um sistema fechado, contendo 2,0 mL de solução 30% de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 5,0 mL de água destilada e 30,0 mg dos óxidos de ferro, sob agitação magnética em temperatura ambiente. O volume de  $\text{O}_2$  liberado na reação foi medido pelo deslocamento da coluna de água em uma proveta invertida.



A decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pelos diferentes materiais foi também realizada na presença de corante orgânico azul de metileno (AM) (Figura 3).

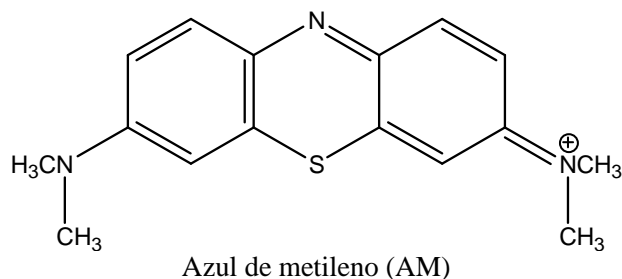


Figura 3 Estrutura do composto orgânico modelo

#### 4.3.2 Avaliação das goethitas para processos tipo-Fenton

##### (i) Oxidação do azul de metileno via sistema Fenton (goethita modificada//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

As propriedades catalíticas dos materiais foram testadas por meio da degradação do composto modelo azul de metileno (Figura 3), muito utilizado como modelo de poluente referência, por sua facilidade operacional no monitoramento da oxidação e da baixa adsorção em óxidos de ferro. Os testes catalíticos de degradação do azul de metileno foram realizados utilizando-se 10 mg de catalisador, 9,9 mL da solução de azul de metileno 10 mg.L<sup>-1</sup> e 0,1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50% V/V). Os testes de oxidação do corante foram monitorados por medidas espectrofotométricas UV-visível (Shimadzu-UV-1601 PC), em  $\lambda = 665$  nm, e por espectrometria de massas com ionização por electrospray (Agilent-1100 MS-íon trap), possibilitando a identificação dos possíveis compostos intermediários formados durante a oxidação do AM. A amostra foi inserida no aparelho por infusão a um fluxo de 5  $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ , com controle de carga no quadrupolo ajustado para 30.000 e modo positivo. A temperatura do gás de secagem (N<sub>2</sub>) foi de 325 °C e o fluxo de 4 L.min<sup>-1</sup>, com potencial de extração de íons de -3,5 kV.

(ii) Oxidação da quinolina via sistema tipo-Fenton (goethita modificada //H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>//HCOOH)

O mesmo estudo cinético para oxidação do azul de metileno foi realizado para a oxidação da quinolina, um composto modelo de poluente orgânico nitrogenado (Figura 4). Para tal, empregou-se o sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>//HCOOH//goethita. Cerca de 120 minutos antes do início da reação, prepara-se uma solução equimolar de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e HCOOH (Isifar, 89%) como proposto por Ferraz et al. (2007).

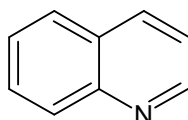


Figura 4 Estrutura da quinolina: composto modelo de poluente orgânico nitrogenado

Os estudos da oxidação da quinolina foram feitos utilizando-se 10 mg de catalisador, 0,1 mL da mistura equimolar de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>//HCOOH e 9,9 mL de quinolina 10 mg.L<sup>-1</sup>. O monitoramento da oxidação foi realizado por espectrometria de massas com ionização por electrospray, nas mesmas condições descritas no item 4.3.2, porém, com razão massa carga alvo igual a 130 (129 + H<sup>+</sup>).

#### 4.3.3 Avaliação das goethitas para o processo foto-Fenton

Oxidação do azul de metileno via sistema foto-Fenton (goethita modificada//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>//irradiação)

Para avaliar o potencial fotocatalítico dos materiais, 60 mL de uma solução 50 mg.L<sup>-1</sup> de azul de metileno, a pH 6,0, foram misturados com 60 mg do material fotocatalisador; 0,6 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 50% (v/v) e irradiado com luz

ultravioleta ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ). Os ensaios de degradação do AM foram realizados, sob agitação constante, a 100 rpm, utilizando-se diferentes tempos de reação. A temperatura utilizada nos ensaios foi de  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os testes foram monitorados por medidas espectrofotométricas UV-visível (Shimadzu-UV-1601 PC), em  $\lambda = 665 \text{ nm}$ , e por espectrometria de massas com ionização por electrospray em modo positivo (Agilent-1100 MS-íon trap), para a identificação dos intermediários. A reação foi analisada por infusão direta, com taxa de fluxo de  $15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; os espectros foram obtidos com uma média de 50 varreduras. A amostra foi inserida no aparelho por infusão a um fluxo de  $5 \text{ }\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ , com controle de carga no quadrupolo ajustado para 30.000 e modo positivo. A temperatura do gás de secagem ( $\text{N}_2$ ) foi de  $325 \text{ }^\circ\text{C}$  e fluxo de  $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , com potencial de extração de íons de  $-3,5 \text{ kV}$ . O espectro do íon produto resultante foi também analisado *via* ESI-MS/MS.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização dos materiais

As goethitas foram caracterizadas com o objetivo de investigar se houve alteração na estrutura-morfologia da goethita, após a complexação do ácido bórico e seu efeito nas espécies de ferro presentes na superfície desses materiais.

O material obtido por meio da proporção goethita/ácido bórico de 1:0,5 m/m (Gt-B<sub>1x0.5</sub>) não apresentou melhoria significativa na atividade catalítica, quando comparado à goethita pura. Os materiais Gt-B<sub>1x1</sub>, Gt-B<sub>1x2</sub>, e Gt-B<sub>1x3</sub> apresentaram atividades catalíticas semelhantes, com um máximo de atividade para a Gt-B<sub>1x4</sub>. Por isso, os materiais Gt-B<sub>1x1</sub> e a Gt-B<sub>1x4</sub> foram selecionados e serão objetos de discussão neste estudo.

#### 5.1.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Na Figura 5 é apresentada a análise termogravimétrica das amostras de goethita. Para todos os materiais, os perfis TGA apresentam perdas de massa correspondentes à decomposição térmica da fase goethita para a formação de hematita no estágio de máxima desidroxilação ( $2\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ).



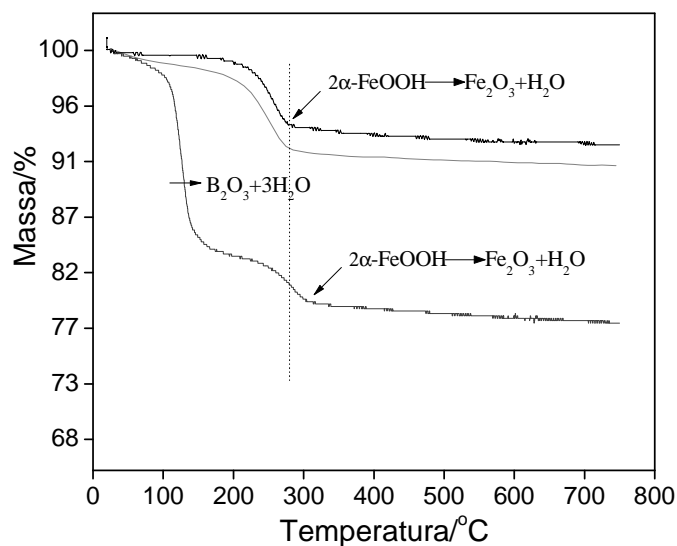


Figura 5 Curva TGA da goethita sintética pura e dos materiais modificados, sob fluxo de ar e velocidade de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Especialmente para a  $\text{Gt-B}_{1x4}$  (Figura 5), é possível observar um aumento na temperatura de transição de fase goethita-hematita, de 274 para 315  $^{\circ}\text{C}$ . Em comparação com o óxido de ferro puro, essas temperaturas de desidroxilação tendem a aumentar devido à presença de boro na estrutura da goethita. Além da desidroxilação característica da fase goethita, para a  $\text{Gt-B}_{1x4}$  observa-se uma perda adicional de massa (17%) entre 80 e 180  $^{\circ}\text{C}$ , correspondente à decomposição do ácido bórico superficial a  $\text{B}_2\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Para  $\text{Gt-B}_{1x1}$ , essa decomposição é de apenas cerca de 4% de perda de massa, o que reflete, de maneira direta, o aumento do teor de boro incorporado à superfície da goethita.

### 5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e mapeamento dos elementos (EDS)

A caracterização morfológica da goethita pura é mostrada, pela análise por MEV, na Figura 6.

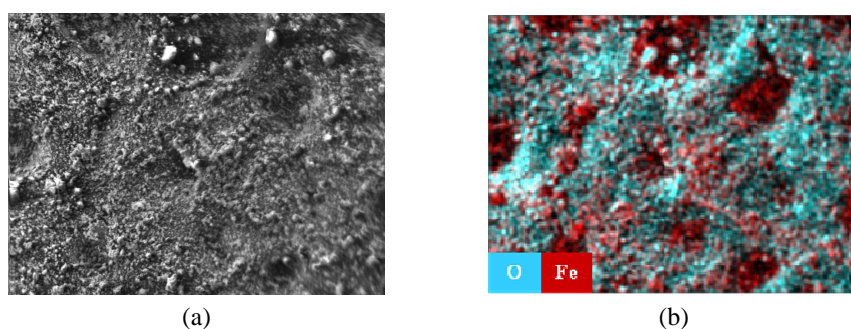


Figura 6 Micrografia por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (9a) e mapeamento dos elementos O (azul) e Fe (vermelho) para amostra de goethita pura (9 b).

A partir das imagens obtidas por MEV constatou-se que a goethita pura se apresenta como aglomerados de tamanhos irregulares. Além disso, pelo mapeamento EDS foi possível observar uma distribuição homogênea dos átomos de ferro e oxigênio, em perfil típico da fase goethita. Já a caracterização morfológica para os materiais impregnados com boro mostram perfis semelhantes ao da goethita pura, em que se pode observar a presença de um material formado por aglomerados circulares agora um pouco mais heterogêneos (Figura 7a-d).

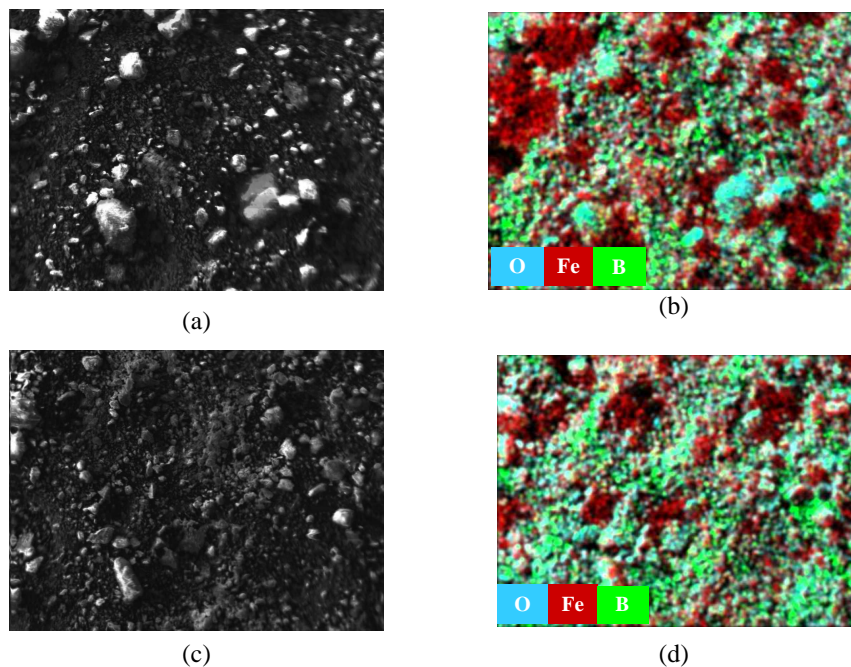


Figura 7 Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a Gt-B<sub>1x1</sub> (a) e Gt-B<sub>1x4</sub> (c) e mapeamento elementar O (azul), Fe (vermelho) e B (verde), para Gt-B<sub>1x1</sub> (b) e Gt-B<sub>1x4</sub> (d)

Além disso, pelo mapeamento EDS, pode-se visualizar uma distribuição uniforme dos átomos de boro nas superfícies dos materiais.

### 5.1.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho para goethita pura e as tratadas com ácido bórico são mostrados na Figura 8.

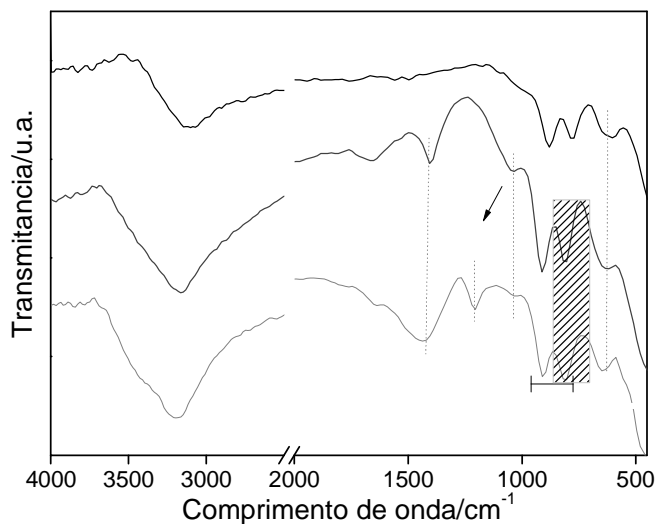


Figura 8. Espectro FTIR para a goethita pura, Gt-B<sub>1x1</sub> e Gt-B<sub>1x4</sub>

De acordo com os resultados da espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), podem-se observar bandas intensas características da fase goethita. Essas bandas estão relacionadas a uma vibração intensa próxima a  $3.140\text{ cm}^{-1}$ , referente a O-H internos que constituem a estrutura da goethita e aquelas em  $890$  e  $790\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas à deformação angular O-H, dentro e fora do plano, assim como a vibração em  $625\text{ cm}^{-1}$ , associada à movimentação Fe-O que, juntas, são bandas importantes na identificação da fase goethita e aparecem no espectro de todos os materiais (RUAN et al., 2002; CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; PRASAD et al., 2006).

Os espectros dos materiais tratados com ácido bórico mostram sinais em  $1.385\text{ cm}^{-1}$ , provenientes do estiramento assimétrico da espécie  $\text{BO}_3^{3-}$  trigonal. As vibrações fracas que aparecem próximas a  $1.050\text{ cm}^{-1}$  são relacionadas ao estiramento simétrico B-O, enquanto aquela observada para o

material Gt-B<sub>1x4</sub> em 1.200 cm<sup>-1</sup> é relacionada à vibração de estiramento assimétrico (PEAK; LUTHER; SPARKS, 2003).

Com relação aos dados obtidos por FTIR, para a região entre 500 e 1.000 cm<sup>-1</sup>, é interessante observar que uma banda relacionada à vibração Fe-OH e uma segunda, relativa agora à vibração B-O, são coincidentes em 800 cm<sup>-1</sup>. Para uma goethita pura, a banda relacionada à vibração em 890 cm<sup>-1</sup> é maior que aquela em 790 cm<sup>-1</sup>. Contudo, para o material Gt-B<sub>1x4</sub>, pode-se observar uma inversão nesse comportamento, com a banda em maiores números de onda com uma intensidade relativa um pouco inferior. Esse comportamento está diretamente relacionado ao fato de que, nesse material (GT-B<sub>1x4</sub>), a maior quantidade de boro já propicia o acomplamento das duas bandas (Fe-OH e B-O) em regiões próximas a 800 cm<sup>-1</sup>, o que provoca sua sobreposição e alteração na intensidade relativa desses dois sinais. Essa alteração no perfil de absorção das goethitas, devido à alteração da superfície-Fe-OH para superfície-Fe-BO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, comprova, mais uma vez, a impregnação do ácido bórico na superfície dos materiais (FARMER, 1974). Um esquema ilustrativo para a impregnação do boro na superfície do óxido de ferro é mostrada na Figura 9 (adaptado de LIAO et al., 2007).

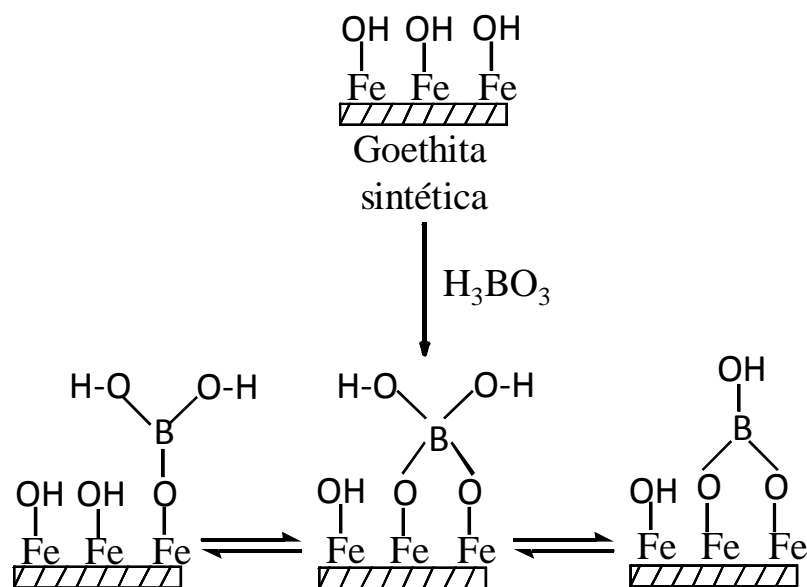


Figura 9 Possíveis modos de complexação do ácido bórico na superfície do óxido de ferro (adaptado de LIAO et al., 2007)

Estudos ainda se fazem necessários para a melhor compreensão dos modos de complexação do ácido bórico, assim como o modo de atuação do boro como promotor em reações de oxidação de compostos orgânicos.

#### 5.1.4 Difractometria de raios x (DRX)

As análises por DRX da goethita pura e dos materiais impregnados com boro são mostradas na Figura 10.

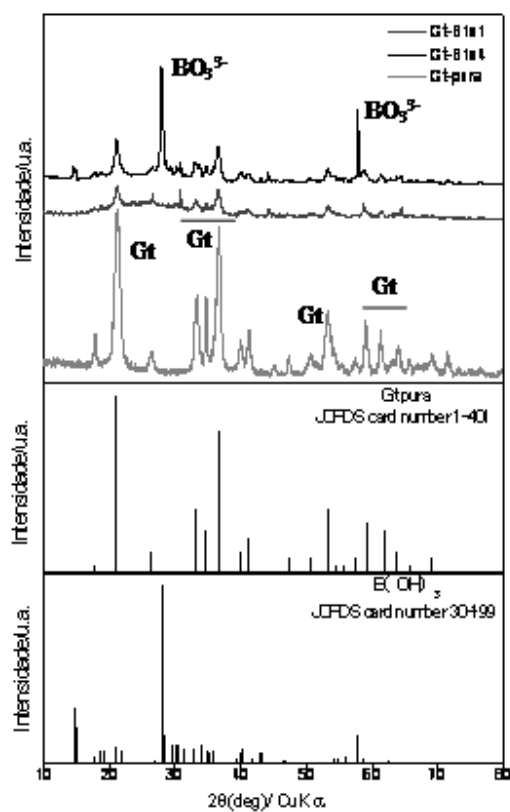


Figura 10 DRX para a Gt-pura, Gt-B<sub>1x1</sub> e Gt-B<sub>1x4</sub>

Assim como é descrito por Cornell e Schwertmann (2003), a amostra padrão (Gt-pura) apresentou reflexões centradas em  $2\theta = 21; 35; 53$  e  $60^\circ$ , características da fase goethita. Essas reflexões corroboram o padrão de difração de raios x da carta JCPDS, número 1-401. Pelo perfil DRX não são observadas reflexões relativas a outras fases de ferro.

Para os materiais impregnados com boro, além das reflexões características da fase goethita, observam-se, ainda, reflexões relacionadas à estrutura triclínica do elemento boro ligado às hidroxilas  $B(OH)_3$  centradas em  $2\theta$

= 15, 28 e 57°, como descrito na carta JCPDS, número 30-199. As reflexões apresentadas pelos materiais, juntamente com o perfil de decomposição térmica e o FTIR, indicam que, para todos os materiais, houve a formação da fase goethita como único óxido de ferro formado. Além disso, as difrações indicam que as espécies de boro podem estar localizadas, preferencialmente, na superfície do material, uma vez que nenhuma alteração no espaçamento  $d$  e consequentes deslocamentos nas posições características dos sinais relacionados à fase goethita puderam ser verificadas.

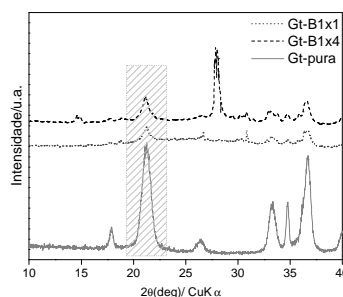
Na fase goethita ( $\alpha$ -FeOOH), todos os átomos de ferro estão coordenados de forma octaédrica em cadeias duplas ligadas de forma paralela à direção (110). Os átomos de boro na estrutura apresentam coordenação triangular, formando poliborato a partir de ligações em suas arestas. Estas ligações levam a formações de poliboratos (cuja estrutura em cadeias não é muito usual, mas já descrita na literatura) ligados aos átomos de ferro em coordenação octaédrica disponíveis na superfície da goethita (YANG et al., 2009). Como consequência, a presença do boro é responsável por causar uma série de defeitos na estrutura do material, como os defeitos de superfície, que refletem na diminuição na intensidade dos sinais relacionados ao óxido de ferro com a presença do boro, o que sugere que o elemento promotor pode afetar a organização superficial dos cristalitos (YANG et al., 2009).

Por outro lado, o tratamento com ácido bórico também parece contribuir para dissolução de parte da fase de ferro. Segundo Cornell e Schwertmann (2003), a forma com que o precursor dissolve e recristaliza tem um efeito no tipo e nas propriedades da fase final (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Nesse contexto, o tamanho médio de cristalito foi estimado pela equação de Scherrer (SCHERRER, 1918). Os valores encontrados, mostrados na Tabela 2, mostram que o tratamento praticamente não interfere do diâmetro médio dos cristais.



Tabela 2 Dimensões do cristal, determinadas a partir da aplicação direta da equação Scherrer a partir da reflexão (110) selecionada no perfil de difração dos materiais

Amostra	Tamanho de cristal obtido a partir da equação de Scherrer (nm)
Gt-pura	98
Gt-B <sub>1x1</sub>	112
Gt-B <sub>1x4</sub>	106



Contudo, os dados da difratometria mostram a existência de cristais que, mesmo apresentando um leve aumento no diâmetro  $d$ , sofreram uma diminuição no grau de cristalinidade pela inserção de defeitos superficiais, o que é evidenciado pela diminuição na intensidade dos sinais.

### 5.1.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

O XPS é uma técnica interessante por permitir, por exemplo, distinguir as contribuições de cada uma das fases oxidadas e não oxidadas do metal em estudo. Medidas XPS das amostras de goethita pura e Gt-B<sub>1x4</sub> foram analisadas nas regiões do Fe 2p, O 1s e B 1s. Os espectros na região do Fe 2p para os materiais são apresentados na Figura 11.

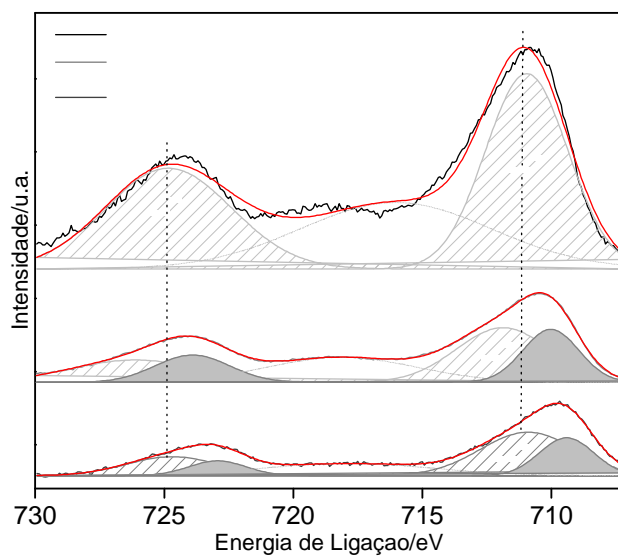


Figura 11 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X na região do Ferro 2p

Os valores de energia (Tabela 3) encontrados a partir do espectro XPS para o material Gt-pura, tanto para o Ferro 2p<sub>1/2</sub> quanto para o Ferro 2p<sub>3/2</sub>, são valores típicos de Fe(III) da fase goethita. Esse valores são reportados na literatura como sendo de 711 e 724,5 eV, respectivamente (LIU *et al.*, 2011). Quando os resultados apresentados pela Figura 11 são analisados para os materiais contendo boro, é possível observar um espectro bastante distinto, em comparação ao espectro da Gt-pura. Os sinais sofreram um alargamento e estão deslocados para uma menor energia de ligação (Tabela 3); para a goethita-B<sub>1x4</sub>, essa diferença de energia ultrapassa 1eV, sugerindo, com isso, que o processo de adição de boro pode ter causado alguma alteração no ambiente químico do ferro.

Tabela 3 Valores das energias de ligação, em eletrovoltz, para os materiais na região do Fe2p

Material	Energias de ligação (eV)	
	Fe2p <sub>1/2</sub>	Fe2p <sub>3/2</sub>
Gt-pura	724,70	711,11
Gt-B <sub>1x1</sub>	724,09	710,49
Gt-B <sub>1x4</sub>	723,36	709,77

Por meio da análise de deconvolução gaussiana, para esses sinais observa-se que o alargamento permite decompor esses sinais deslocados em outros dois com intensidades variadas. As energias de ligação obtidas são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 Energias de ligação em eletrovoltz dos sinais obtidos por deconvolução

Material	Energias de ligação (eV)			
	Fe(III) Fe2p <sub>3/2</sub>	Fe(III) Fe2p <sub>1/2</sub>	Fe(II) Fe2p <sub>1/2</sub>	Fe(II) Fe2p <sub>3/2</sub>
Goethita-B <sub>1x1</sub>	711,9	726,19	723,93	710,03
Goethita-B <sub>1x4</sub>	710,94	724,76	722,89	709,37

Óxidos de ferro, como a magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), apresentam sinais de menor energia ligação. Assim, a mudança do espectro XPS sugere que o boro pode contribuir com uma desidroxilação superficial da goethita, devido ao aparecimento de novos locais do tipo Fe-O-B, especialmente porque os desvios químicos são devido, apenas, às primeiras camadas na superfície. Essa desidroxilação superficial pode levar à redução de algumas espécies de Fe(III). As espécies de ferro presentes na superfície do catalisador desempenham papel importante em mecanismos de sistemas Fenton, em que reações empregando espécies de Fe(II) são mais favoráveis que espécies de Fe(III).

A análise de deconvolução gaussiana na região do oxigênio para a Gt-pura (Figura 12a) indicou que o espectro pode ser dividido em dois sinais com intensidades variadas.

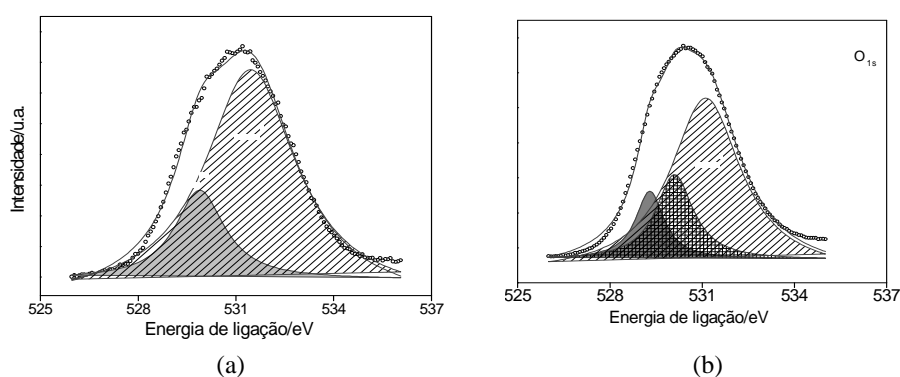


Figura 12 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X na região do oxigênio 1s (a) Gt-pura (b) Gt-B<sub>1x4</sub>

Para a amostra de Gt-pura, não foram identificados sinais diferenciados. O primeiro em 531,3 eV pode ser atribuído ao grupo HO<sup>-</sup> e o menor, em 528,9 eV, devido às ligações Fe-O, muito provavelmente correspondentes ao O<sup>2-</sup> na estrutura do óxido de ferro (ABDEL-SAMAD; WATSON, 1997). Essas características são típicas de uma estrutura ortorrômbica de uma goethita, que pode ser mais bem compreendida como íons de Fe(III) rodeados por três átomos de oxigênio e três hidroxilas, formando uma estrutura octaédrica de FeO<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>, que formam duplas cadeias compartilhando arestas e se ligam a outras cadeias por meio de compartilhamento de ápices e ligações de hidrogênio (Figura 13).

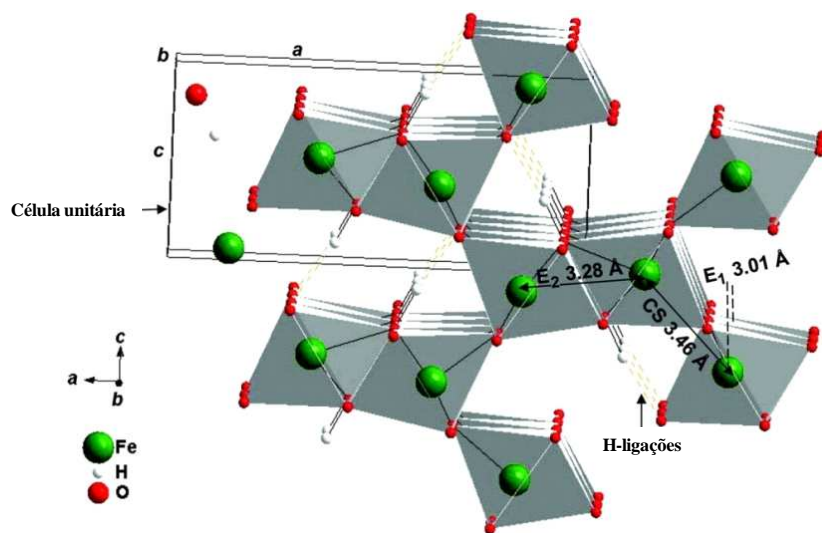


Figura 13 Estrutura cristalina da goethita (Adaptado de KAUR et al, 2009)

Já para a Gt-B<sub>1x4</sub>, o espectro foi dividido em três picos de diferentes intensidades e energia, os quais mostram que o boro está em um tipo de interação molecular B-O, B-OH e um terceiro tipo ainda não identificado, interações essas representadas na Figura 9. A presença de boro nas amostras tratadas ainda pode ser comprovada pela análise de XPS na região do boro (Figura 14), pela presença do sinal próximo a 191,5 eV relacionado à ligação B-O (PARK et al., 2013).

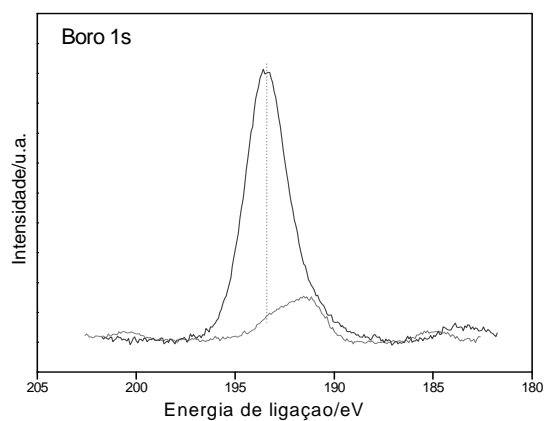


Figura 14 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X na região do Boro 1s

Além disso, à medida que a quantidade de boro aumenta na partícula de goethita, esse sinal é deslocado para maiores energias de ligação.

### 5.1.6 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica importante não apenas na identificação das espécies de ferro como também fornece informações acerca da cristalinidade e do ambiente químico dos átomos de ferro. Os espectros Mössbauer de transmissão à temperatura ambiente para a série de goethitas são mostrados na Figura 15 e os parâmetros hiperfinos obtidos dessa mesma análise são apresentados na Tabela 5.

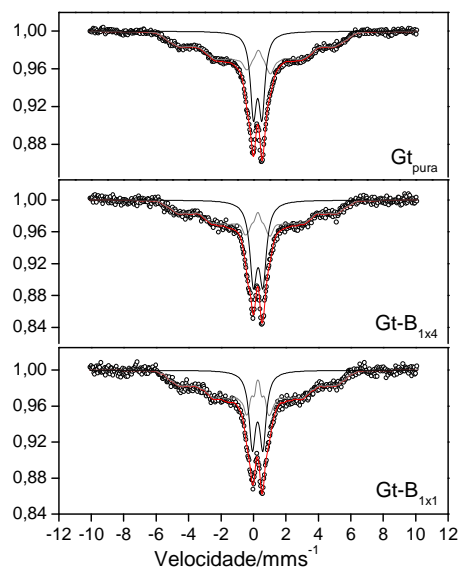


Figura 15 Espectros Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  para as amostras de goethita pura, Gt-B<sub>1x1</sub> e Gt-B<sub>1x4</sub>, obtidos à temperatura ambiente (25 °C)

A forma geral de todos os espectros é semelhante. A diferença entre a Gt-pura e as amostras de Gt-B (1x1 e 1x4) pode ser atribuída ao maior domínio magnético presente na amostra pura. O espectro para a Gt-pura pode ser considerado como a superposição de dois dupletos centrais formados pela relaxação superparamagnética do sexteto característico do óxido, relacionado a pequenos tamanhos de partículas. Essas partículas pequenas causam uma flutuação do campo magnético, levando ao relaxamento superparamagnético observado. O deslocamento isomérico ( $\delta$ ) e os valores de desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) para a amostra de Gt-B<sub>1x1</sub> são semelhantes, o que remete a um material com predominância de Fe (III) em coordenação octaédrica, típicos de um óxido em fase goethita.

Tabela 5 Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer

Amostra	Sítio $^{57}\text{Fe}$	$\delta/\text{mm.s}^{-1}$	$\Delta/\text{mm.s}^{-1}$	Sítio
<b>Gt<sub>pura</sub></b>	Gt	0,37	0,04	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{oct})}$
		0,42	-0,28	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{oct})}$
<b>Gt-B<sub>1x1</sub></b>	Gt	0,27	-0,03	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{oct})}$
		0,37	0,08	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{oct})}$
<b>Gt-B<sub>1x4</sub></b>	Gt	0,32	-0,01	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{oct})}$
		0,39	0,99	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{tet})}$

Gt = Goethita;  $\delta$  = deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha$ -Fe,  $\Delta$  = desdobramento quadrupolar, tetraédrico = tet; octaédrico = oct

Para Gt-B<sub>1x4</sub>, os resultados mostram que o boro pode interagir com o ferro de superfície e provocar algumas imperfeições cristalinas, que corroboram os dados de DRX, quando comparados os valores do deslocamento isomérico e do desdobramento apresentados pela Gt-pura. O processo de redução dos Fe(III) superficiais desestabiliza a estrutura cristalina da goethita, devido ao excesso de carga negativa. Esse excesso de carga, por sua vez, provoca uma desidroxilação parcial, causando defeitos pontuais que podem alterar a valência e o spin do átomo de ferro nos compostos (ABREU et al., 2012). Estas modificações provocam o aumento do  $\delta$  de 0,37 para 0,39  $\text{mm.s}^{-1}$  e induzem uma distorção local ( $\Delta$ ) de 0,04 para 0,99  $\text{mm.s}^{-1}$ , na Gt-pura e Gt-B<sub>1x4</sub>, respectivamente. O sinal da espectroscopia Mössbauer com um valor inferior de  $\Delta$  pode ser atribuído a sítios de  $\text{Fe}^{3+}$  octaédricos, enquanto maior  $\Delta$  sugere ferro em coordenação tetraédrica (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

A presença de ferro em coordenação tetraédrica corrobora os dados de DRX e FTIR quanto à presença de difrações e vibrações de boro trigonal ( $\text{BO}_3^-$ ) e esses dados sugerem que se tem um material híbrido composto de fase de ferro goethita e magnetita. Na Figura 16 mostra-se uma representação esquemática da formação de sítios de magnetita no material.



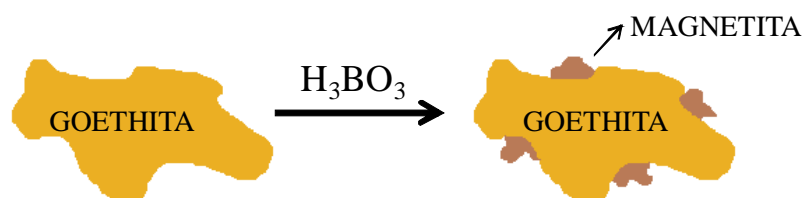


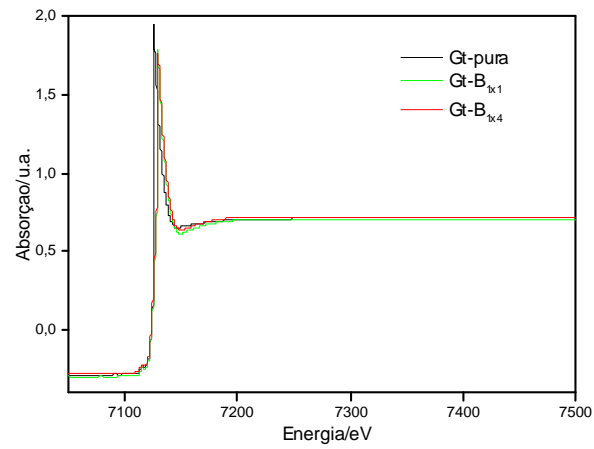
Figura 16 Esquema do processo de formação de sítios de magnetita na superfície do material

O perfil do espectro Mössbauer, constituído de um duplete central acompanhado de um sexteto mal definido, além do pequeno tamanho de partícula, remete à presença de uma fase de ferro diferente da fase goethita, magneticamente mais ordenada (magnetita), mas que não é suficiente para alterar os parâmetros hiperfinos para valores típicos da fase magnetita. Devido à alta concentração de espécies de Fe(III) típicas da fase goethita no interior do material pode ter se sobreposto às possíveis espécies superficiais de ferro reduzidas.

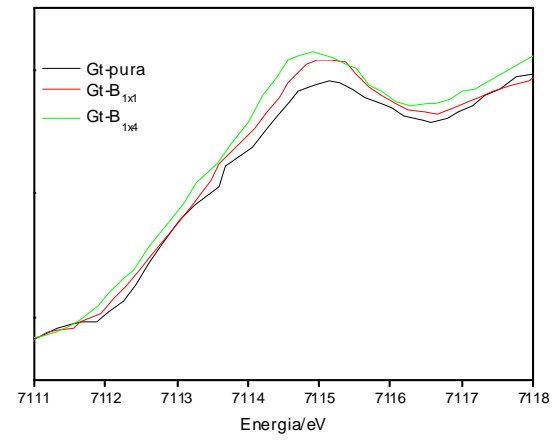
### 5.1.7 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS) e estudos XANES

Os resultados anteriores de caracterização DRX, MEV, FTIR e Mössbauer foram conclusivos para a incorporação do boro à superfície das goethitas, no entanto, foram inconclusivas quanto à possível redução de algumas espécies de Fe(III). A espectroscopia Mössbauer, por exemplo, seria uma técnica promissora para a análise dessa possível redução, no entanto, os dados Mössbauer obtidos por transmissão não foram analisados com enfoque superficial. Assim, a alta quantidade de espécies de Fe(III) no interior do material pode ter se sobreposto às possíveis espécies superficiais de ferro reduzidas. Nesse contexto, os materiais foram analisados *via* espectroscopia XANES, uma técnica informativa para a determinação dos estados de oxidação e

das simetrias locais de íons de metais de transição. Na Figura 17 apresentam-se os espectros de XANES típicos da borda K do ferro para os materiais impregnados com ácido bórico.



(a)



(b)

Figura 17 Estudos XANES para os materiais: (a) espectros XANES, XANES com a região da pré-borda expandida (b)

De acordo com o espectro do material precursor, cuja fase de ferro predominante é fase goethita ( $\alpha$ -FeOOH), os espectros XANES (Figura 17a), assim como as demais técnicas de caracterização, mostram que os materiais impregnados tem uma natureza similar ao material precursor, cujos dados de absorção de raios X comprova a formação essencial de fase goethita.

Além disso, de acordo com os dados apresentados na Figura (17b), pelo aumento na região de pré-borda do espectro, observa-se um aumento na intensidade e um leve deslocamento para regiões de mais baixa energia, proporcionais ao teor de boro. Essas diferenças espectrais refletem a diferença no ambiente estrutural do Fe(II) e Fe(III). De acordo Wilke et al. (2005), a posição centroide da pré-borda depende fortemente do estado de oxidação do Fe, enquanto sua intensidade é influenciada, principalmente, pela sua geometria de coordenação. Assim, baixas intensidades referem-se a geometrias com um centro de simetria, característico, por exemplo, de fases em coordenação octaédrica. Por outro lado, a elevação na intensidade das pré-bordas, quando comparada à estrutura tomada como padrão (Gtpura), reflete geometrias não centrossimétricas distintivas para coordenações tetraédricas.

De acordo com os dados mostrados na Figura 17b, pode-se observar uma variação na intensidade dos sinais relativos à energia de pré-borda dos materiais. Quando esses sinais são avaliados da goethita pura para teores crescentes de boro, um incremento na intensidade torna-se evidente. Esse aumento está relacionado à formação de domínios tetraédricos em um ambiente predominantemente octaédrico. Essa constituição tetraédrica foi evidenciada pelos parâmetros hiperfinos mostrados na Tabela 5. Os dados apontam, dessa forma, para a formação de uma nova fase de ferro constituída pelo metal em coordenações octaédrica prevalescentes e associadas à fase goethita conjuntas a coordenações tetraédricas, formadas após o tratamento com boro e derivadas, possivelmente, da fase magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Portanto, a partir dos dados XANES,

conclui-se que o tratamento causou algumas modificações no ambiente químico do ferro, como a possível redução de algumas espécies de Fe(III).

A partir dos testes catalíticos foi possível avaliar a atuação do boro como promotor e a existência dessas espécies de Fe(II), uma vez que espécies ferrosas ( $E_a = 39,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e  $k = 76 \text{ mol}^{-1}.\text{L.s}^{-1}$ ) apresentam uma vantagem cinética em relação a espécies de Fe(III) ( $E_a = 126 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e  $k = 0,001-0,01 \text{ mol}^{-1}.\text{L.s}^{-1}$ ), em reações baseadas na química Fenton.

## **5.2 Testes catalíticos**

### **5.2.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio**

A decomposição de peróxido de hidrogênio foi estudada como uma primeira avaliação da atividade catalítica do material. Os resultados obtidos são apresentados no gráfico da Figura 18.

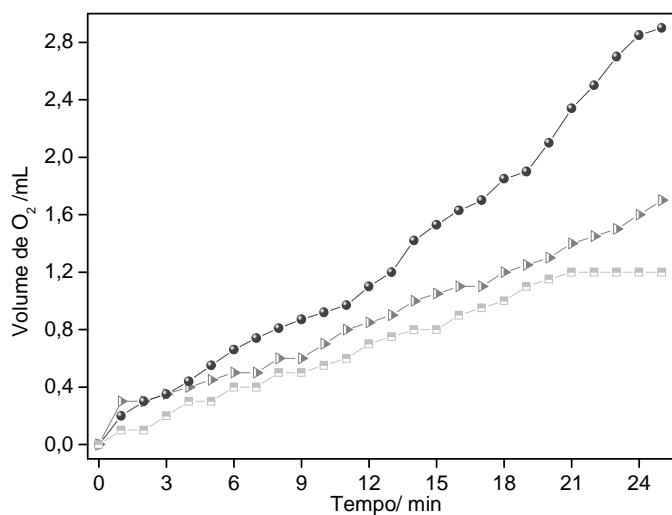


Figura 18 Decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença dos catalisadores Gt-pura, Gt-B<sub>1x1</sub>, Gt-B<sub>1x4</sub>

Em relação aos materiais tratados, a goethita pura (Gt-pura), apresentou baixa atividade para decompor peróxido (Figura 18), o que pode ser relacionado à presença de Fe(III) em sua estrutura. Íons férricos são desfavorecidos em reações que envolvem a geração de radicais devido a fatores cinéticos que governam a redução inicial do íon férrico por  $\text{H}_2\text{O}_2$  para a posterior formação das espécies radicalares, como mostrado nas Equações 1-4.

Além disso, o perfil da decomposição de peróxido de hidrogênio mostra um aumento na atividade catalítica das goethitas após a impregnação com ácido bórico. Observa-se que a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é acelerada na medida em que se aumenta o teor de ácido bórico na superfície das goethitas. Esse aumento de atividade em relação ao óxido precursor está relacionado à presença de boro na superfície do óxido de ferro, o qual pode facilitar o processo de transferência de elétron, formando um maior número de espécies oxidantes e contribuindo para

uma maior decomposição do peróxido de hidrogênio, como representado pela Figura 19.

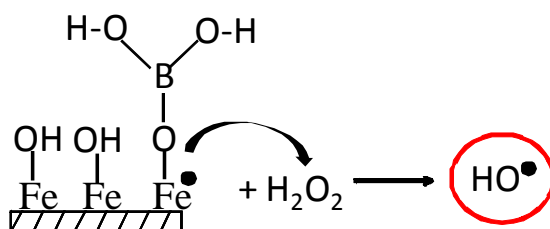


Figura 19 Representação da atuação do boro como promotor no mecanismo de transferência de elétron do ferro para o  $\text{H}_2\text{O}_2$

Além disso, corroborando os dados de XPS e XANES, o aumento de atividade dos materiais também pode estar relacionado à redução de alguns sítios de Fe(III) para sítios de Fe(II), espécie muito mais ativa na química Fenton. A decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 20) foi fortemente inibida para todos os materiais, quando realizada na presença do azul de metileno.

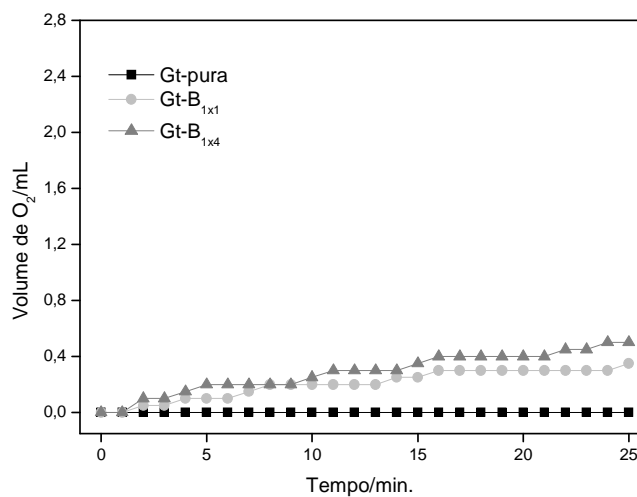
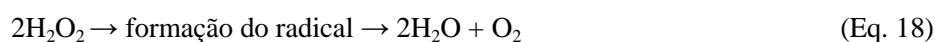


Figura 20 Decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para a Gt-pura, GtB<sub>1x1</sub> e GtB<sub>1x4</sub> na presença do AM

Os resultados sugerem que o AM participa de processos competitivos durante a decomposição, na qual os intermediários radiculares (Equação 18) que levam à formação de  $O_2$  reagem com o composto orgânico, inibindo a produção de  $O_2$ .



## 5.2.2 Avaliação das goethitas para processos tipo-Fenton

### 5.2.2.1 Degradação do corante catiônico azul de metileno (AM)

#### (i) Monitoramento por espectroscopia UV-visível

A variação na atividade catalítica dos materiais para reação de degradação do corante azul de metileno via processo Fenton é mostrada na Figura 21.

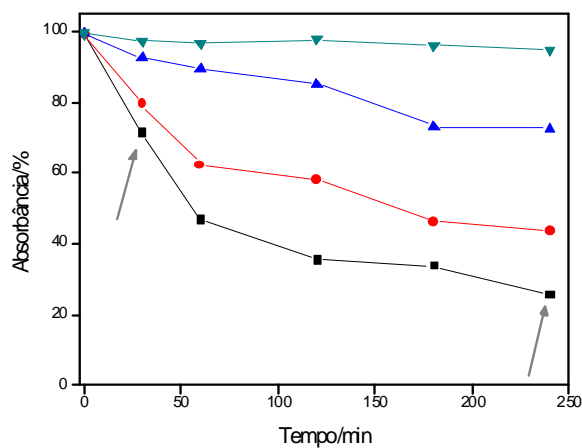


Figura 21 Cinética de oxidação do corante azul de metileno na presença de  $H_2O_2$  e os catalisadores. As setas que indicam os pontos P1 e P2 referem-se aos tempos monitorados também por ESI-MS



Os resultados mostram que a goethita pura apresenta baixa atividade na descoloração do AM com, aproximadamente, 20% de descoloração após 240 minutos de reação, enquanto os materiais contendo boro mostraram-se mais ativos. O efeito da modificação com boro já pode ser observado para a Gt-B<sub>1x1</sub>, com 50% de descoloração. Já a Gt-B<sub>1x4</sub> apresentou uma eficiência ainda mais relevante para a degradação do composto. Após 240 minutos de reação, o material foi capaz de descolorir a solução de AM em cerca de 80%.

Esses resultados sugerem que a modificação com boro realmente propicia um mecanismo de transferência de elétrons mais facilitado, comprovado pelo aumento da taxa de oxidação, na medida em que se aumenta a proporção de boro nos materiais. E, corroborando a hipótese do efeito dos sítios reduzidos na eficiência dos catalisadores, a maior atividade na reação com azul de metileno em presença de peróxido de hidrogênio pode estar relacionada a um favorecimento cinético na geração de radicais oxidantes, proporcionado pelo sistema goethita modificada/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A reação na ausência do catalisador, apenas com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, não mostrou descoloração significativa da solução do corante. Os dados de adsorção não mostraram uma acumulação significativa do corante na superfície da goethita.

(ii) Avaliação da degradação do AM por espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI-MS)

A descoloração do corante azul de metileno comprova a maior atividade da Gt-B<sub>1x4</sub>. No entanto, a perda total de cor da solução de azul de metileno, após 240 minutos, não significa total oxidação do composto orgânico e nos dá poucas informações sobre o mecanismo de reação envolvido. Para tanto, foi realizada uma análise por electrospray acoplado a um espectrômetro de massas, nos pontos P1 e P2, indicados na Figura 21 (Figura 22).

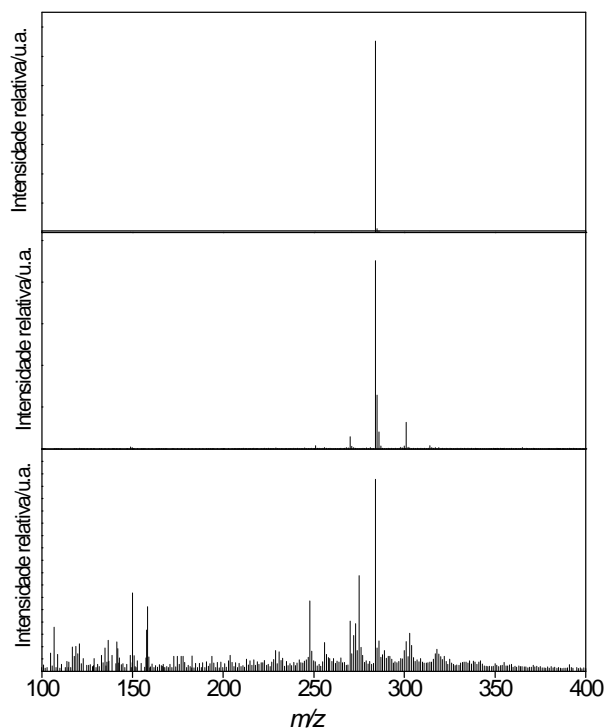


Figura 22 Espectros de massas obtidos por ionização com electrospray e analisador de massas tipo *íon trap* aplicado no monitoramento da oxidação do AM pelo catalisador Gt-B<sub>1x4</sub>, nos pontos P1 (a) e P2 (b)

Para a Gt-B<sub>1x4</sub>, após apenas 30 minutos de reação, observou-se a formação de alguns intermediários orgânicos, o sinal com  $m/z=301$  ( $m/z=284_{AM} + 16_{HO\bullet}$ ) está relacionado à primeira hidroxilação do anel  $[AM-Cl+OH]^+$ , confirmando a formação dos radicais hidroxila e indicando um mecanismo de degradação *via* ataque Fenton. Após 240 minutos de reação, observaram-se a formação de intermediários de reação com razão massa carga inferiores a 284 e o aparecimento do sinal com  $m/z=149$ , que é um indicativo de ruptura do anel (PINTO et al., 2012; SOUZA et al., 2007). O aumento na taxa de oxidação está relacionado à presença de grupos mais ativos na superfície das goethitas.

### 5.2.2.2 Oxidação da quinolina

(i) Avaliação da oxidação da quinolina por espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI-MS)

A eficiência do catalisador na degradação de compostos orgânicos foi também avaliada pela oxidação de quinolina, composto modelo de poluente orgânico nitrogenado, monitorada por um espectrômetro de massas acoplado a um electrospray (Figura 23).

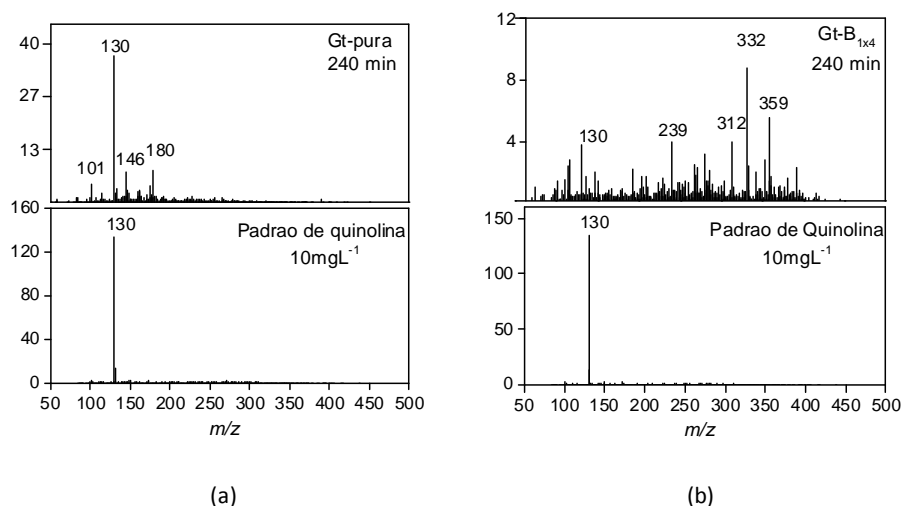


Figura 23 Avaliação da oxidação da quinolina (10 mg.L<sup>-1</sup>) para a Gt-pura (a) e para a Gt-B<sub>1x4</sub> (b)

Na Figura 23 observa-se a variação na atividade catalítica dos materiais para a reação de degradação da quinolina. Todos os catalisadores contendo boro mostraram-se mais ativos que o catalisador livre. A máxima atividade foi observada para o material tratado na proporção 1:4. Em comparação com a Gt-pura, foi possível observar vários novos picos m/z no espectro da Gt-B<sub>1x4</sub>. Para a

Gt-pura, foi possível observar a hidroxilação inicial da quinolina, demonstrado por sinais com  $m/z=146$  e  $180$ . Com base nesses sinais, um esquema de reação pode ser proposto para a oxidação da quinolina utilizando a Gt-pura como catalisador (Figura 24).

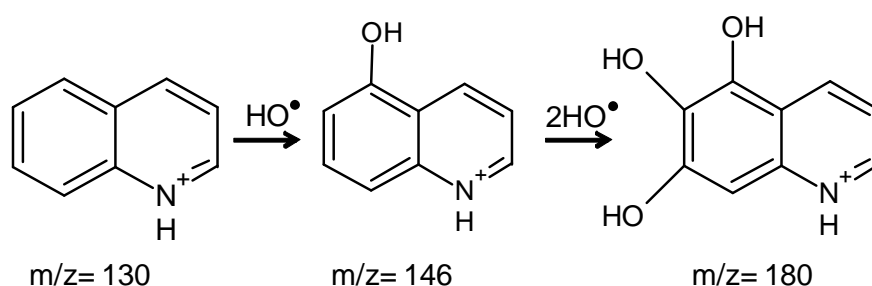


Figura 24 Mecanismo de formação dos possíveis intermediários da oxidação quinolina para a Gt-pura como catalisador. (adaptado de GUIMARÃES et al., 2013)

Já para o espectro da Gt-B<sub>1x4</sub> foram observadas a formação de um adulto com Na<sup>+</sup> ( $m/z=239$ ) e uma redução significativa para o sinal do pico padrão da quinolina. Além de picos com razão massa carga maiores que 130, devido a sucessivas hidroxilações, que levam à ruptura do anel. Esses intermediários reagem com outra molécula, derivada de sucessivas oxidações, formando os picos com  $m/z=312$ ,  $332$ ,  $359$ . Com base nesses sinais, sugere-se que o esquema para a formação do pico do íon com  $m/z=312$ , para a oxidação da quinolina utilizando a Gt-B<sub>1x4</sub> como catalisador, ocorra segundo mecanismo semelhante ao proposto pela Figura 25.

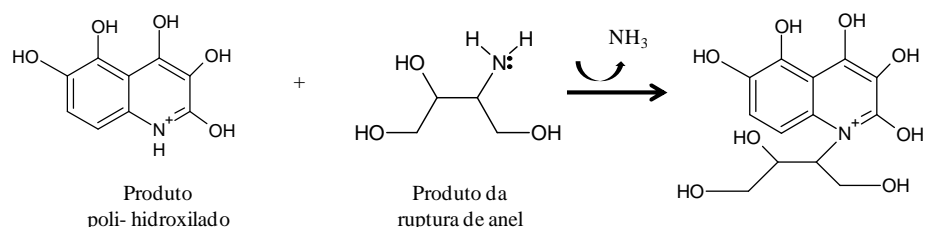


Figura 25 Mecanismo de formação dos possíveis intermediários da oxidação quinolina para a Gt-B<sub>1x4</sub> como catalisador

Para conclusões mais precisas, torna-se necessária a análise ESI-MS/MS para a detecção dos intermediários, para a análise do mecanismo de formação dos demais picos.

O aumento na taxa de oxidação está relacionado à maior facilidade na transferência de elétrons criada pela formação de espécies do tipo [FeO<sub>x</sub>B(OH)<sub>x</sub>], como mostrado na Figura 9. Além disso, o boro como um promotor pode induzir uma redistribuição de elétrons no composto, reduzindo algumas espécies de Fe(III). Esses sítios de Fe(II) são cineticamente mais favoráveis na química Fenton, formando um maior número de espécies oxidantes e contribuindo para uma maior degradação da quinolina.

## 5.2.3 Avaliação das goethitas para o processo foto-Fenton

### 5.2.3.1 Monitoramento por espectroscopia UV-Visível

Para avaliar o potencial fotocatalítico dos materiais, foi realizada a fotodegradação do corante catiônico azul de metileno (AM) utilizando o sistema: goethita modificada/peróxido de hidrogênio/irradiação de luz ultravioleta (reação foto-Fenton heterogênea). A fotodegradação do AM pelo tempo de reação é exibida na Figura 26.

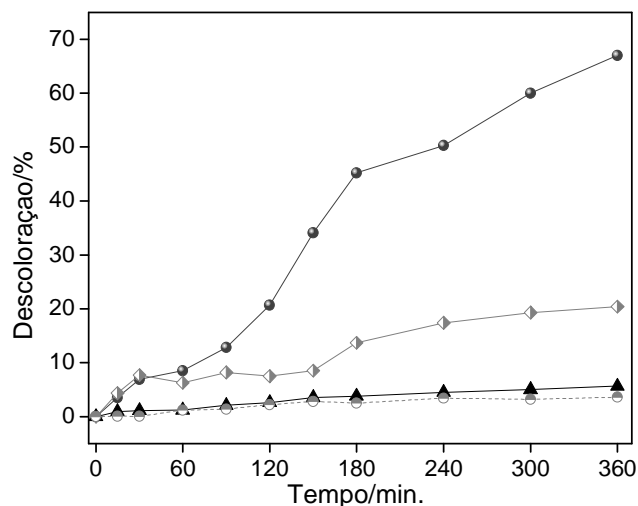


Figura 26 Fotodegradação do AM para os diferentes óxidos de ferro sob irradiação de luz ultravioleta ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ )

Assim como na degradação, para a fotodegradação, os materiais tratados apresentaram atividade fotocatalítica superior à amostra padrão (4% de descoloração). A Gt-B<sub>1x4</sub>, após 6 horas de reação, apresentou uma redução de cor em cerca de 70%. O aumento da capacidade de remoção do azul de metileno indica que a modificação química com adição de boro na superfície da goethita também foi eficaz no aumento do potencial fotocatalítico desses materiais. Esse aumento de potencial está relacionado à deficiência de elétrons do boro que, em uma superfície de goethita ligeiramente positiva, faz com que esse material seja mais propensa a interagir com os elétrons da banda de condução. Essa interação evita uma recombinação eletrônica, contornando um problema comum para sistemas fotoirradiados utilizando como semicondutor uma goethita. A remoção do azul de metileno pela reação controle, ou seja, sem fotocatalisador, foi insignificante, chegando a um máximo de 4% de descoloração. Da mesma

forma, a remoção do azul de metileno por processo de adsorção também apresentou uma percentagem baixa de remoção, com um máximo de 9% .

### **5.2.3.2 Monitoramento de processos UV-irradiados por espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI-MS)**

O espectro de massas (Figura 27) para a reação de fotodegradação do corante azul de metileno, empregando a Gt-B<sub>1x4</sub> como fotocatalisador, após 300 minutos de reação, mostra picos de diferentes intensidades que indicam uma variação na composição e na concentração dos produtos de degradação. No primeiro espectro, observa-se o pico do padrão protonado do azul de metileno, com razão massa/carga 284, referente ao íon [AM-Cl]<sup>+</sup>. Já no segundo espectro, após 90 minutos de exposição à irradiação, observa-se um outro pico de m/z=300, 16 m/z maior, referente à primeira hidroxilação do anel [AM-Cl+OH]<sup>+</sup>.

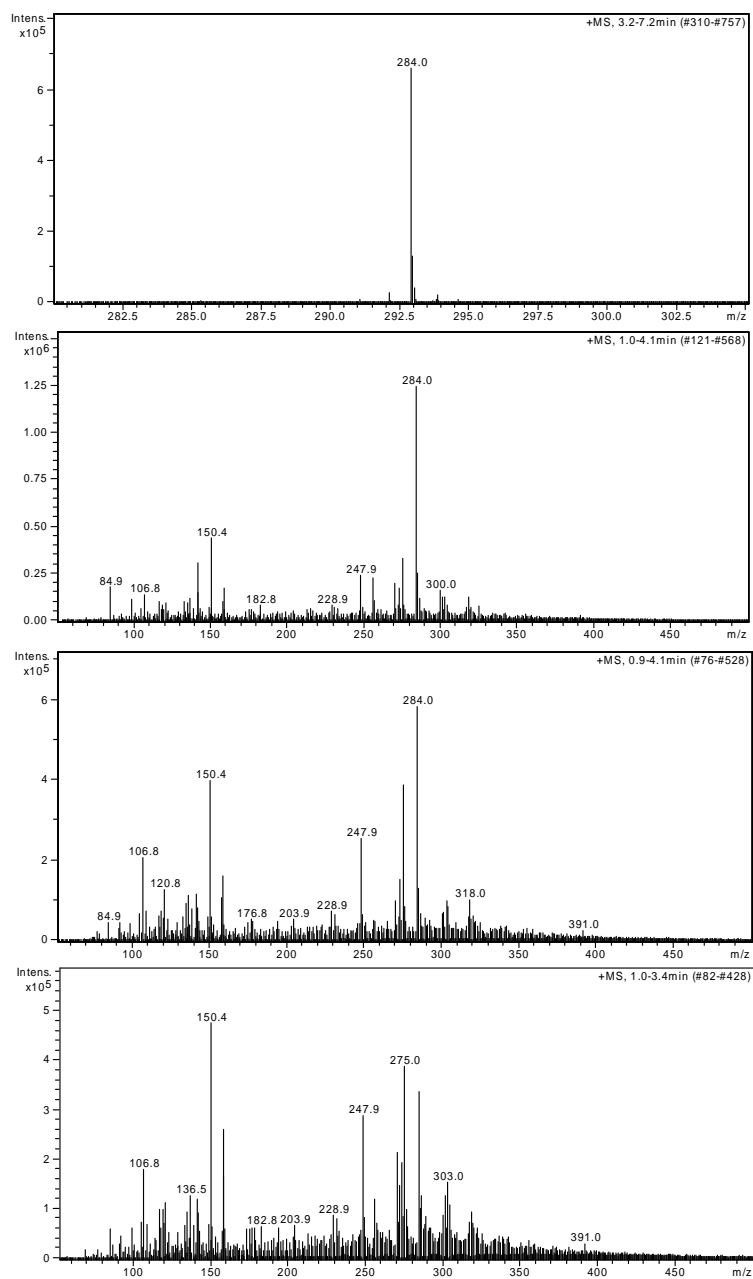


Figura 27 Espectros de massas dos íons positivos da degradação do azul de metileno pela Gt-B<sub>1x4</sub>



Após 180 minutos de reação, observa-se o desaparecimento por completo do pico do íon padrão de azul de metileno, assim como surgem novos picos com razão massa/carga 391, 300, 247,9, 275 e 150. Esses são, provavelmente, devido à fragmentação do íon precursor para produzir alguns homólogos do azul de metileno. São homólogos devido à clivagem de um ou mais grupos metila ligados aos grupos aminos, provavelmente pela substituição de um ou mais grupos metila por prótons, levando à formação de produtos n-desmetilados, como proposto por Rauf et al. (2010) e ilustrado na Figura 28.

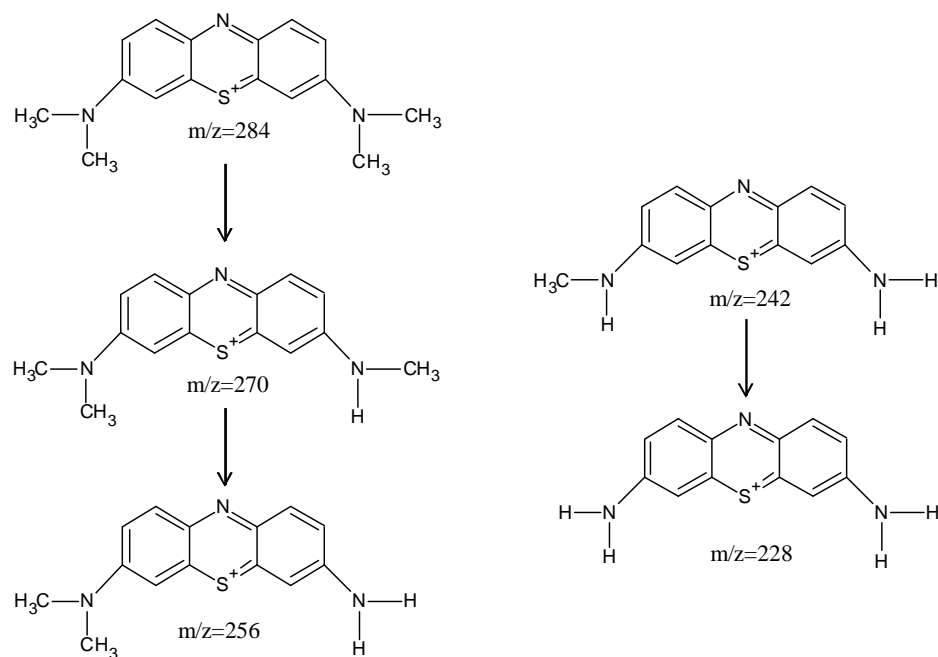


Figura 28 Desmetilação do corante azul de metileno, durante o processo de degradação fotocatalítica, adaptada e proposta por Rauf et al. (2010)

As estruturas de alguns dos intermediários formados foram confirmadas por espectrometria de MS/MS. Na Figura 29 apresenta-se o espectro MS/MS de produtos intermediários, com  $m/z=300$ .

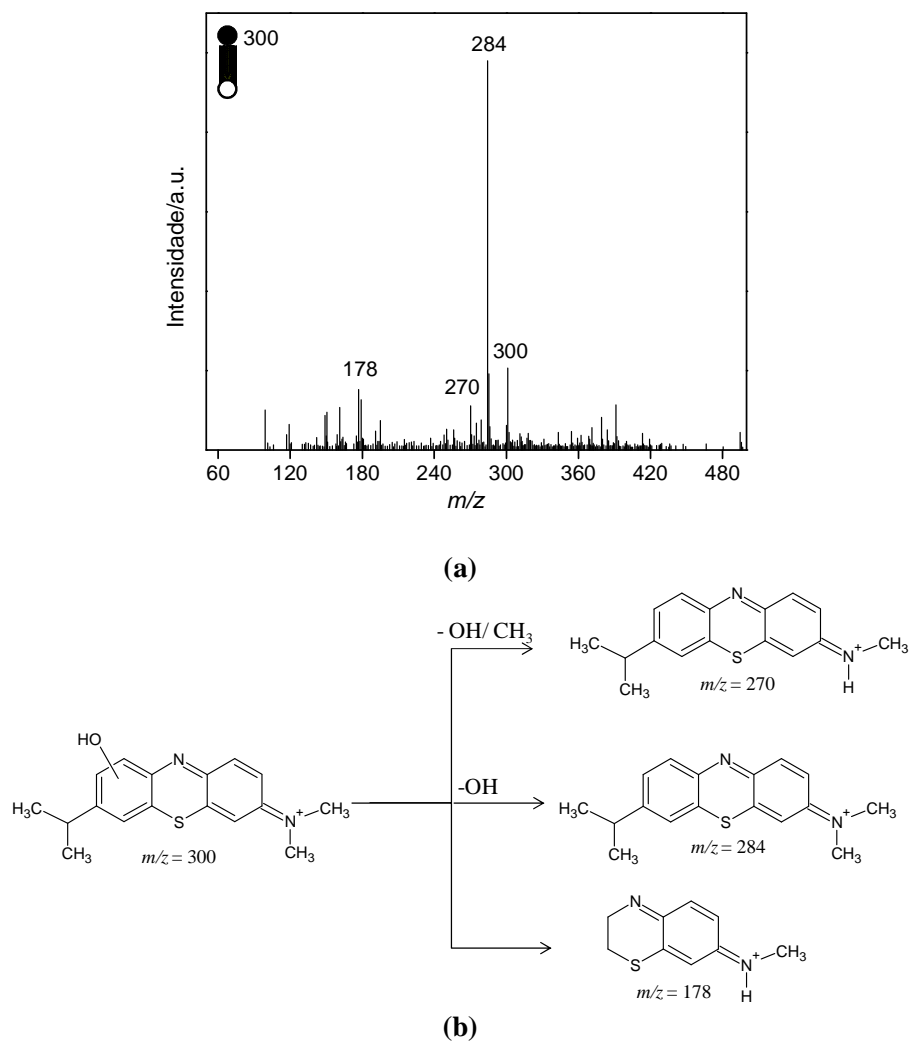


Figura 29 Espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI-MS/MS) durante a oxidação do azul de metileno em água pelo sistema Gt-B//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>//irradiação (a) estruturas dos íons formados (b)

O ESI-MS/MS do sinal com  $m/z$  300 (Fig. 29a), depois da dissociação induzida por colisão (*collision-induced dissociation*, CID), apresenta íons de fragmento de  $m/z$  284, 270 e 178. Esses íons surgem pela perda de um radical

HO, H<sub>2</sub>O e grupos metila, como apresentado na Figura 29(b). Para a química Fenton, geralmente, um espectro de massas apresenta um padrão de picos provenientes de sucessivas hidroxilações com razões massa carga igual a 300 [AM-Cl+(OH)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>, 316 [AM-Cl+(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> e até 332 [AM-Cl+(OH)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, como o máximo de adição de radicais hidroxila. Porém, se forem observados os espectros da reação com a Gt-B<sub>1x4</sub>, não se nota esse típico comportamento (SOUZA et al., 2007; SOUZA et al., 2007; CARVALHO et al., 2010). Contudo, o aparecimento de um pico, não muito intenso, com razão massa carga elevada de 391 g.mol<sup>-1</sup>, a 180 e 300 minutos de reação, segundo Pinto *et al.* (2012), também é produto de sucessivas hidroxilações do anel aromático do azul de metileno, [AM-Cl+(OH)<sub>n</sub>]<sup>+</sup>, formado pela junção de dois outros picos com razão massa carga 148 e 259, conforme apresentado na Figura 30.

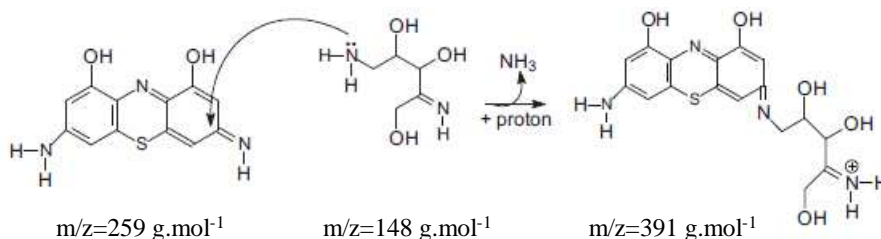


Figura 30 Mecanismo proposto para a formação do pico do íon com  $m/z=391$  (PINTO et al., 2012)

Nesse contexto, pode-se inferir que a fotodegradação do azul de metileno utilizando a Gt-B<sub>1x4</sub> como fotocatalisador, acontece de forma semelhante àquela proposta por Pinto et al. (2012). Além disso, a primeira hidroxilação do anel, representada pelo pico do íon com  $m/z=300$ , e o aparecimento do pico de razão massa carga igual a 150, proveniente da poli-hidroxilação, seguida pela ruptura do anel, confirmam, mais uma vez, a natureza radicalar das reações tipo Fenton para o processo de degradação do AM.

## 6 CONCLUSÕES

A presença de boro na superfície do óxido pode ser avaliada pelas vibrações observadas por FTIR, confirmada pelo sinal obtido por XPS, pela variação de massa na análise termogravimétrica (TGA), pelo mapeamento de elementos (EDS) e pela alteração dos parâmetros hiperfinos do Mössbauer. A presença de sítios de Fe(II) foi identificada pelo deslocamento e alargamento dos picos no XPS, além da alteração no ambiente químico do ferro nos espectros XANES.

A goethita pura apresentou baixa capacidade de foto/degradação do azul de metileno e baixa oxidação da quinolina, quando comparada aos materiais impregnados com boro. Esse comportamento foi associado à presença de Fe<sup>3+</sup> em sua estrutura, que apresenta cinética de decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bastante lenta. A impregnação com boro na goethita pura provocou um aumento significativo na atividade catalítica do óxido.

A presença de boro na superfície do óxido de ferro facilita o processo de transferência de elétron e provoca a redução de algumas espécies de Fe(III) para Fe(II), melhorando cineticamente o sistema e formando um maior número de espécies oxidantes, proporcionando a formação de catalisadores reativos para a química Fenton. O estudo por espectrometria de massas confirma que o mecanismo de oxidação ocorre *via* sistema radicalar Fenton.

## REFERÊNCIAS

ABDEL-SAMAD, H.; WATSON, P. R. An XPS study of the adsorption of chromate on goethite ( $\alpha$ -FeOOH). **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 108, n. 3, p. 371–377, Mar. 1997.

ABREU, A. L. de et al. Natural goethite reduced with dithionite: Evaluation of the reduction process by XANES and Mössbauer spectroscopy and application of the catalyst in the oxidation of model organic compounds. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, Amsterdam, v. 356, p. 128-136, Apr. 2012.

ANDREOZZI, R.; D'APUZZO, A.; MAROTTA, R. Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide. **Water Research**, Oxford, v. 36, n. 19, p. 4691-4698, Nov. 2002.

AQUINO, A. J. A. et al. Acid–base properties of a goethite surface model: a theoretical view. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 72, n. 15, p. 3587–3602, Aug. 2008.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on fenton and improvements to the fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Oxford, v. 2, n. 1, p. 557-572, Mar. 2013.

BAE, S.; KIM, D.; LEE, W. Degradation of diclofenac by pyrite catalyzed fenton oxidation. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 134-135, p. 93–102, 2013.

BARBUSIŃSKI, K. Fenton reaction-controversy concerning the chemistry. **Ecological Chemistry and Engineering's**, v. 16, n. 3, p. 347-358, 2009.

BRILLAS, E.; SIRE'S, I.; OTURAN, M. A. Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry. **Chemical Reviews**, Washington, v. 109, n. 12, p. 6570–6631, Dec. 2009.

CARVALHO, H. W. P. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue by TiO<sub>2</sub>-Cu thin films: theoretical and experimental study. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 184, n. 1-3, p. 273–280, 2010.

CASTRO, C. S. et al. Remoção de compostos orgânicos em água empregando carvão ativado impregnado com óxido de ferro: ação combinada de adsorção e oxidação em presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1561–1565, 2009.

CHEN, D. et al. Effects of boron doping on photocatalytic activity and microstructure of titanium dioxide nanoparticles. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 45, n. 12, p. 4110–4116, May 2006.

CHEN, R. et al. Arsenic (V) adsorption on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle-coated boron nitride nanotubes. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 359, n. 1, p. 261–268, July 2011.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, R. M. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

DE LA PLATA, G. B. O.; ALFANO, O. M.; CASSANO, A. E. Optical properties of goethite catalyst for heterogeneous photo-Fenton reactions Comparison with a titanium dioxide catalyst. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 137, n. 2, p. 396–410, Apr. 2008.

DUNFORD, H. B. Oxidations of iron(II)/(III) by hydrogen peroxide: from aquo to enzyme. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 233-234, p. 311–318, Nov. 2002.

FARMER, V. C. **The infrared spectra of minerals**. London: Mineralogical Society, 1974.

FECHETE, I.; WANG, Y.; VÉDRINE, J. C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 189, n. 1, p. 2-27, July 2012.

FENG, N. et al. Boron environments in B-doped and (B,N)-codoped TiO<sub>2</sub> photocatalysts: a combined solid-state NMR and theoretical calculation study. **Journal of Physical Chemistry**, Ithaca, v. 115, n. 6, p. 2709–2719, Jan. 2011.

FERRAZ, W. et al. Effect of organic acid to enhance the oxidative power of the fenton-like system: computational and empirical evidences. **Catalysis Communic Chemical Engineering Journal**, Washington, v. 8, n. 2, p. 131–134, Feb. 2007.

GAJOVIĆ, A. et al. Tailoring the phase composition and morphology of Bi-doped goethite–hematite nanostructures and their catalytic activity in the degradation of an actual pesticide using a photo-Fenton-like process. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 103, n. 3-4, p. 351-361, Apr. 2011.

GARCIA-SEGURA, S.; SALAZAR, R.; BRILLAS, E. Mineralization of phthalic acid by solar photoelectro-Fenton with a stirred boron-doped diamond/air-diffusion tank reactor: Influence of Fe<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup> catalysts and identification of oxidation products. **Electrochimica Acta**, New York, v. 113, p. 609–619, Dec. 2013.

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**, Amsterdam, v. 47, n. 3-4, p. 182-192, Feb. 2011.

GARZA-CAMPOS, B. R. et al. Coupling of solar photoelectro-Fenton with a BDD anode and solar heterogeneous photocatalysis for the mineralization of the herbicide atrazine. **Chemosphere**, Oxford, v. 97, p. 26-33, Feb. 2013.

GLAZE, W. H.; KANG, J. W.; CHAPIN, D. H. The chemistry of water treatment involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **The Journal of the International Ozone Association**, Philadelphia, v. 9, n. 4, p. 335-352, July 1987.

GOLI, E. et al. The interaction of boron with goethite: experiments and CD-MUSIC modeling. **Chemosphere**, Oxford, v. 82, n. 10, p. 1475-1481, Mar. 2011.

GUIMARÃES, I. R. et al. Highly reactive magnetite covered with islands of carbon  $\square$ : oxidation of N and S-containing compounds in a biphasic system. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 450, p. 106–113, Jan. 2013.

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

GULSHAN, F. et al. Various factors affecting photodecomposition of methylene blue by iron-oxides in an oxalate solution. **Water Research**, New York, v. 44, n. 9, p. 2876-2884, May 2010.

HAN, S. K. et al. Evidence of singlet oxygen and hydroxyl radical formation in aqueous goethite suspension using spin-trapping electron paramagnetic resonance (EPR). **Chemosphere**, Oxford, v. 84, n. 8, p. 1095–1101, Aug. 2011.

HE, J. et al. Photooxidation of azo dye in aqueous dispersions of  $H_2O_2/\alpha$ -FeOOH. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 39, n. 3, p. 211–220, Dec. 2002.

HOU, L.; ZHANG, H.; XUE, X. Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water. **Separation and Purification Technology**, Washington, v. 84, p. 147–152, Jan. 2012.



HU, X. et al. Adsorption and heterogeneous Fenton degradation of 17-methyltestosterone on nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs in aqueous solution. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 107, n. 3, p. 274–283, 2011.

JANDA, V. et al. Kinetic models for volatile chlorinated hydrocarbons removal by zero-valent iron. **Chemosphere**, Oxford, v. 54, n. 7, p. 917-925, Feb. 2004.

KAUR, N.; GRAFE, M.; SINGH, B.; KENNEDY, B. Simultaneous incorporation of Cr, Zn, Cd, and Pb in the goethite structure. **Clays Clay Miner**, Vol. 57, N<sup>o</sup>. 2, 234-250, Apr 2009.

KEHRER, J. P. The Haber–Weiss reaction and mechanisms of toxicity. **Toxicology**, Amsterdam, v. 149, n. 1, p. 43–50, 2000.

KHAN, R. et al. Comparative study of the photocatalytic performance of boron–iron Co-doped and boron-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 112, n. 1, p. 167-172, Nov. 2008.

KIM, Y.; KIRKPATRICK, R. J. <sup>11</sup>B NMR investigation of boron interaction with mineral surfaces: results for boehmite, silica gel and illite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 70, n. 13, p. 3231-3238, July 2006.

KOPPENOL, W. H. The centennial of the Fenton reaction. **Free Radical Biology & Medicine**, New York, v. 15, n. 6, p. 645-51, Dec. 1993.

KOPPENOL, W. H. The Haber-Weiss cycle--70 years later. **Redox Report: communications in free radical research**, Edinburgh, v. 6, n. 4, p. 229-34, 2001.

KOSMULSKI, M. et al. Morphology of synthetic goethite particles. **Journal of Colloid And Interface Science**, Orlando, v. 271, n. 2, p. 261-299, Mar. 2004.

LAN, Q. et al. Heterogeneous photodegradation of pentachlorophenol and iron cycling with goethite, hematite and oxalate under UVA illumination. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 174, n. 1-3, p. 64-70, 2010.

LIANG, X. et al. The effect of transition metal substitution on the catalytic activity of magnetite in heterogeneous Fenton reaction: in interfacial view. **Colloids and Surfaces A**: physicochemical and engineering aspects, Amsterdam, v. 435, p. 28–35, Oct. 2013.

LIAO, S. et al. Structure and  $Mn^{2+}$  adsorption properties of boron-doped goethite. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 38, n. 1-2, p. 43-50, Dec. 2007.

LIU, G. et al. Solid-phase photocatalytic degradation of polystyrene plastic with goethite modified by boron under UV–vis light irradiation. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 256, n. 8, p. 2546-2551, 2010.

LIU, H. et al. Kinetic study of goethite dehydration and the effect of aluminium substitution on the dehydrate. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 545, p. 20-25, Oct. 2012.

MARTÍNEZ, C.; CORMA, A. Inorganic molecular sieves: preparation, modification and industrial application in catalytic processes. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 255, n. 13-14, p. 1558-1580, July 2011.

MOLINA, R. et al. Immobilization of active and stable goethite coated-films by a dip-coating process and its application for photo-Fenton systems. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 203, p. 212-222, Sept. 2012.

MUNTER, R. Advanced oxidation processes: current status and prospects. **Proceedings of the Estonian Academy of Science Chemistry**, Tallinn, v. 50, n. 2, p. 59–80, 2001.

NAVALON, S.; ALVARO, M.; GARCIA, H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 99, n. 1-2, p.1–26, Aug. 2010.

NEYENS, E.; BAEYENS, A. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 98, n. 1-3, p. 33-50, Mar. 2003.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 400–408, mar./abr. 2007.

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

ORTEGA-GÓMEZ, E. et al. Automatic dosage of hydrogen peroxide in solar photo-Fenton plants: Development of a control strategy for efficiency enhancement. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 237–238, p. 223–230, Oct. 2012.

ORTIZ, G. B. et al. Optical properties of goethite catalyst for heterogeneous photo-Fenton reactions comparison with a titanium dioxide catalyst. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 137, n. 2, p. 396–410, Apr. 2008.

PARDIECK, D. L.; BOUWER, E. J., STONE, A. T. Hydrogen peroxide use to increase oxidant capacity for in situ bioremediation of contaminated soils and aquifers: a review. **Journal of Contaminant Hydrology**, Amsterdam, v. 9, n. 3, p. 221-242, Mar. 1992.

PARK, M. et al. Tuning the surface chemistry of natural graphite anode by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> treatments for improving electrochemical and thermal properties. **Carbon**, Elmsford, v. 62, Oct. 2013.

PEAK, D.; LUTHER, G. W.; SPARKS, D. L. ATR-FTIR spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 67, n. 14, p. 2551-2560, July 2003.

PEREIRA, M. C. et al. Composites prepared from natural iron oxides and sucrose: A highly reactive system for the oxidation of organic contaminants in water. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 166, n. 3, p. 962-969, Feb. 2011.

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

PIRKANNIEMI, K.; SILLANPÄÄ, M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. **Chemosphere**, Oxford, v. 48, n. 10, p. 1047-1060, Sept. 2002.

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

PRASAD, P. S. R. et al. In situ FTIR study on the dehydration of natural goethite. **Journal of Asian Earth Sciences**, London, v. 27, n. 4, p. 503-511, Sept. 2006.

RAUF, M. A. et al. Photocatalytic degradation of Methylene Blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 157, n. 2-3, p. 373–378, Mar. 2010.

RESENDE, V. G. et al. Influence of the borohydride concentration on the composition of the amorphous Fe–B alloy produced by chemical reduction of synthetic, nano-sized iron oxide particles. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 440, n. 1-2, p. 248-253, Aug. 2007.

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 Spectroscopy**, Kidlington, v. 58, n. 3, p. 479-491, Feb. 2002.

SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, C. M. et al. Goethite as a more effective iron dosage source for mineralization of organic pollutants by electro-Fenton process. **Electrochemistry Communications**, New York, v. 9, n. 1, p. 19-24, Jan. 2007.

SASSANO, F. C. N. **Integração entre os processos foto Fenton e lodo ativado no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos recalcitrantes**. 2008. 69 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

SCHERRER, P. Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. **Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Gottingen**, Harvard, v. 26, p. 98-100, 1918.

SHAHWAN, T. et al. Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. **Chemical Engineering Journal**, Washington, v. 172, n. 1, p. 258-266, Aug. 2011.

SOON, A. N.; HAMEED, B. H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, Amsterdam, v. 269, n. 1-3, p. 1-16, Mar. 2011.

SOUZA, C. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 226-228, mar./abr. 2005.

SOUZA, W. F. de et al. Natural and H<sub>2</sub>-reduced limonite for organic oxidation by a Fenton-like system: mechanism study via ESI-MS and theoretical calculations. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, Amsterdam, v. 278, n. 1-2, p. 145-151, Dec. 2007.

VENNY, G. S.; NG, H. K. Current status and prospects of Fenton oxidation for the decontamination of persistent organic pollutants (POPs) in soils. **Chemical Engineering Journal**, Washington, v. 213, p. 295-317, Dec. 2012.

WANG, C.; LIU, H.; SUN, Z. Heterogeneous photo-fenton reaction catalyzed by nanosized iron oxides for water treatment. **International Journal of Photoenergy**, Amsterdam, v. 2012, p. 1-10, Jan. 2012.

WILKE, M. et al. Determination of the iron oxidation state in basaltic glasses using XANES at the K-edge. **Chemical Geology**, v. 220, n. 1-2, p. 143-161, July 2005.

YAMASHITA, T.; HAYES, P. Analysis of XPS spectra of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions in oxide materials. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 254, n. 3, p. 2441-2449, Feb. 2008.

YANG, T. et al. Fe<sub>5</sub>O<sub>5</sub>[B<sub>6</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>3</sub>]<sub>xn</sub>H<sub>2</sub>O: wave-layered iron borate and frustrated antiferromagnetism. **Inorganic Chemistry**, Easton, v. 48, n. 23, p.11209-11214, Oct. 2009.

YUAN, B. et al. Preparation of Si – Al /  $\alpha$  -FeOOH catalyst from an iron-containing waste and surface – catalytic oxidation of methylene blue at neutral pH value in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 226, p. 181-188, 2013.