



SIBELE LIMA BASTOS

**CATALISADOR DE COBRE METÁLICO OBTIDO VIA
TRATAMENTO TÉRMICO DE SAL BÁSICO LAMELAR:
OXIDAÇÃO DE AZUL DE METILENO E FENOL POR
REAÇÕES TIPO FENTON**

**LAVRAS-MG
2019**

SIBELE LIMA BASTOS

**CATALISADOR DE COBRE METÁLICO OBTIDO VIA TRATAMENTO
TÉRMICO DE SAL BÁSICO LAMELAR: OXIDAÇÃO DE AZUL DE
METILENO E FENOL POR REAÇÕES TIPO FENTON**

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

Prof. Dr. Jonas Leal Neto
Orientador

**LAVRAS-MG
2019**

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

Bastos, Sibebe Lima.

Catalisador de cobre metálico obtido *via* tratamento térmico de
sal básico lamelar : oxidação de azul de metileno e fenol por
reações tipo Fenton / Sibebe Lima Bastos. - 2019.

68 p.

Orientador(a): Jonas Leal Neto.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2019.

Bibliografia.

1. Hidróxido acetato de cobre. 2. Cobre zero valente. 3. Fenton.
I. Neto, Jonas Leal. II. Título.

SIBELE LIMA BASTOS

**CATALISADOR DE COBRE METÁLICO OBTIDO VIA TRATAMENTO
TÉRMICO DE SAL BÁSICO LAMELAR: OXIDAÇÃO DE AZUL DE
METILENO E FENOL POR REAÇÕES TIPO FENTON**

**METALLIC COPPER CATALYSTS VIA THERMAL TREATMENT OF
LAYERED HYDROXIDE SALTS: OXIDATION OF METHYLENE BLUE AND
PHENOL BY FENTON-LIKE REACTIONS**

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

APROVADA em 20 de fevereiro de 2019.

Dr. Juliano Elvis de Oliveira UFLA

Dr. André Esteves Nogueira CNPEM

Prof. Dr. Jonas Leal Neto
Orientador

**LAVRAS-MG
2019**

A Deus por permitir a conclusão de mais essa etapa.
À minha mãe, Rosa, e demais familiares por todo apoio e
por serem meus maiores exemplos de vida.
Dedico

AGRADECIMENTOS

Principalmente a Deus, por ter me guiado e permitido que mais esse sonho fosse alcançado, por ter me dado força e sabedoria para percorrer todo o caminho.

À minha mãe, Rosa, por todo amor, companheirismo, conselhos, por ser meu maior apoio, por sempre estar comigo, nos melhores e piores momentos. Todas minhas conquistas são suas!

Aos meus familiares, por serem sempre minhas melhores companhias. Em especial aos meus tios João, Lúcia e Divina. À minha prima/madrinha/amiga Darlene, por toda a parceria, torcida e sempre ouvir meus desabafos.

Aos meus avós, Augusto e Maria, que não estão mais junto de nós, mas tenho certeza que de onde estiverem estão torcendo por mim. Sempre terão meu amor e serão meus grandes exemplos!

Ao meu orientador, Jonas Leal Neto. Muito obrigada por todo o tempo de trabalho juntos, pelos inúmeros ensinamentos, dedicação, amizade e paciência!

Ao colega de pesquisa, Rosembergue G. L. Gonçalves, por todas as sugestões, ajuda e por ter me acompanhado durante o período de desenvolvimento do projeto.

A todos os amigos do laboratório, em especial Paloma, Annelise, André, Andressa, Pri, Regis, Camila, Aline Caetano, Aline (foca), Letícia e Alice. Vocês, além de colaborarem com o meu crescimento, se tornaram companheiros e deixaram meus dias muito mais divertidos.

Às minhas amigas de longa data Thaís, Shirley, Maria Amélia, por toda a torcida, cumplicidade, pelas mensagens de motivação e carinho e por terem entendido meus muitos momentos de ausência.

Às amigas conquistadas durante a graduação Talita, Luana, Michele e Bárbara, por terem se tornado mais que companheiras e por sempre me incentivarem a dar o meu melhor.

Às minhas companheiras de república, Fernanda, Camila e Alda. Obrigada pela convivência de todos os dias, por terem me dado força, por me fazerem rir e por terem estado comigo sempre que precisei. Vocês se tornaram minha família!

Aos professores e funcionários do departamento por toda a ajuda. Em especial ao Joalis por todas as conversas e pelos cafés.

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

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que contribuíram de forma direta ou indireta. GRATIDÃO!

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

“Toda a nossa ciência, comparada com a realidade, é primitiva e infantil – e, no entanto, é a coisa mais preciosa que temos”. (Albert Einstein)

RESUMO

Os sais básicos lamelares (SBL) são uma classe de compostos argilosos promissores quando se trata do desenvolvimento de materiais multifuncionais. Apresentam características estruturais intrínsecas, que aliadas ao baixo custo e métodos de síntese simples, permitem a aplicação em diversas áreas. Diante do exposto e da necessidade de desenvolvimento de tratamentos eficientes de águas residuais, que tem se mostrado um problema eminente para o meio ambiente, os SBL tornam-se uma alternativa para obtenção de catalisadores estáveis capazes de atuarem na degradação de compostos orgânicos com alto potencial poluente. Assim, neste trabalho, o hidróxido acetato de cobre (II), $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Ac}\cdot\text{H}_2\text{O}$, foi sintetizado pelo método de precipitação simples e utilizado como precursor de catalisador metálico, SBL-Cu700, obtido por meio de tratamento térmico em atmosfera inerte. Aplicou-se o SBL-Cu700 como catalisador de reação tipo Fenton para degradação de azul de metileno e fenol, ambos compostos orgânicos que causam danos ao ecossistema e à saúde humana. Além disso, foi avaliado o efeito do tratamento térmico sobre o material original e também as melhores condições de reação por meio de estudos da influência da concentração inicial dos contaminantes, quantidade de catalisador, dosagem de H_2O_2 e temperatura do meio reacional. O $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Ac}\cdot\text{H}_2\text{O}$ apresentou elevada cristalinidade, sendo comprovada a intercalação dos ânions acetato entre as lamelas planas do material. Os estudos também indicaram que o tratamento térmico em temperatura máxima de 700°C e atmosfera de N_2 , promoveu a redução de forma gradual do Cu^{2+} da estrutural do sal básico a Cu^0 , durante o processo de aquecimento, o que levou a um colapso na estrutura lamelar no catalisador. Além disso, os testes catalíticos se mostraram eficientes para ambos compostos orgânicos, sendo que a 35°C obteve-se a maior porcentagem de remoção do corante, enquanto que para o fenol a total remoção é alcançada em todas as condições reacionais. Dessa forma, o trabalho visou promover, de maneira geral, uma melhor compreensão sobre a estrutura do material argiloso em questão, dando enfoque na sua aplicação como precursor de catalisador, bem como no processo de obtenção e composição deste. Além disso, os testes catalíticos indicaram a eficiência do SBL-Cu700 para remoção dos compostos orgânicos poluentes, o que evidencia as promissoras habilidades do $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Ac}\cdot\text{H}_2\text{O}$ na produção de materiais metálicos que podem ser aplicados na remediação ambiental.

Palavras-chave: Argila aniônica; hidróxido acetato de cobre; cobre zero valente; Fenton; remediação ambiental

ABSTRACT

The layered hydroxide salts (LHS) are a class of promising clay compounds when it comes to the development of multifunctional materials. They present intrinsic structural characteristics, which, combined with low cost and simple synthesis methods, allow application in several areas. Considering the above and the need to develop efficient wastewater treatment, which has proved to be an eminent problem for the environment, LHSs become an alternative to obtain stable catalysts capable of acting on the degradation of organic compounds with high potential pollutant. In this work, copper(II) hydroxy acetate, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Ac}\cdot\text{H}_2\text{O}$, was synthesized by the simple precipitation method and used as a metal catalyst precursor, LHS-Cu700, obtained by thermal treatment in inert atmosphere. LHS-Cu700 was applied as a Fenton-like reaction catalyst for the degradation of methylene blue and phenol, both organic compounds that cause damage to the ecosystem and to human health. In addition, the effect of the heat treatment on the original material and the best reaction conditions were evaluated by studying the influence of the initial concentration of the contaminants, the amount of catalyst, the H_2O_2 dosage and the temperature of the reaction medium. $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Ac}\cdot\text{H}_2\text{O}$ showed high crystallinity, and the intercalation of the acetate anions between the flat lamellae of the material was confirmed. The studies also indicated that the thermal treatment at maximum temperature of 700°C and N_2 atmosphere promoted the gradual reduction of Cu^{2+} from the structural of the basic salt to Cu^0 during the heating process, which led to a collapse in the lamellar structure in the catalyst. In addition, the catalytic tests proved to be efficient for both organic compounds, and at 35°C the highest percentage of dye removal was obtained, while for phenol the total removal was achieved in all reaction conditions. In this way, the work aimed to promote, in a general way, a better understanding on the structure of the clayey material in question, focusing on its application as catalyst precursor, as well as in the process of obtaining and composition of this. In addition, the catalytic tests indicated the efficiency of the LHS-Cu700 for the removal of organic pollutants, which shows the promising abilities of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Ac}\cdot\text{H}_2\text{O}$ in the production of metallic materials that can be applied in environmental remediation.

Keywords: Anionic clay; copper(II) hydroxy acetate; zero-valent copper; Fenton; environmental remediation

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

| | |
|-----------|---|
| HDL | Hidróxido duplo lamelar |
| SBL | Sal básico lamelar |
| POA | Processos oxidativos avançados |
| UV | Ultravioleta |
| °C | Grau Célsius |
| TF | Ânions tereftalato |
| XRD | Difração de raios X |
| TG | Análise termogravimétrica |
| DTG | Análise Termogravimétrica Diferencial |
| DTA | Análise Térmica Diferencial |
| SEM | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| ATR- FTIR | Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Reflexão Total Atenuada |
| XANES | Espectroscopia de Absorção de Raios X |
| MB | Azul de metileno |
| Ph | Fenol |
| h | Horas |
| min | Minutos |
| cm | Centímetros |
| MCR-ALS | Resolução Multivariada de Curvas com Mínimos Quadrados Alternantes |
| nm | Nanômetros |
| mm | Milímetros |
| mL | Mililitros |
| Å | Ångström |
| eV | Elétron-volt |
| CAPQ/UFLA | Centro de Análises e Prospecção Química da Universidade Federal de Lavras |
| UFV | Universidade Federal de Viçosa |
| UNESP | Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita |
| LNLS | Laboratório Nacional de Luz Síncrotron |
| CAPES | Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior |
| FAPEMIG | Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais |
| CNPQ | Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------------|---|-----------|
| | APRESENTAÇÃO..... | 12 |
| | PRIMEIRA PARTE..... | 13 |
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 13 |
| 2 | REFERENCIAL TEÓRICO..... | 14 |
| 2.1 | Argilas..... | 14 |
| 2.1.1 | Argilas catiônicas..... | 15 |
| 2.1.2 | Argilas aniônicas..... | 18 |
| 2.1.2.1 | Hidróxidos duplos lamelares..... | 18 |
| 2.1.2.2 | Sais básicos lamelares..... | 23 |
| 2.1.2.2.1 | Principais métodos de síntese..... | 24 |
| 2.1.2.2.1.1 | Precipitação direta com soluções alcalinas..... | 24 |
| 2.1.2.2.1.2 | Método hidrotérmico..... | 25 |
| 2.1.2.2.1.3 | Troca aniônica..... | 26 |
| 2.1.2.2.2 | Aplicações..... | 27 |
| 2.2 | Poluição hídrica..... | 29 |
| 2.3 | Processos Oxidativos Avançados..... | 32 |
| 2.3.1 | Fenton homogêneo..... | 33 |
| 2.3.2 | Fenton heterogêneo..... | 34 |
| 2.3.3 | Processos Fenton catalisados por espécies de cobre..... | 35 |
| 3 | CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 36 |
| | REFERÊNCIAS..... | 38 |
| | SEGUNDA PARTE - ARTIGO..... | 45 |
| | Catalisador de cobre metálico obtido <i>via</i> tratamento térmico de sal básico lamelar para remoção de azul de metileno e fenol por reações tipo Fenton..... | 45 |

APRESENTAÇÃO

Este trabalho de dissertação está dividido em duas partes. Na primeira estão inclusos a Introdução, Referencial teórico e as Considerações finais. Na segunda parte são apresentados os resultados do trabalho na forma de artigo, redigido de acordo com as normas da revista “Applied Clay Science”, escolhida para submissão.

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

As argilas são materiais lamelares há muito conhecidos pela sociedade, apresentando como característica principal a organização estrutural, que acarreta em uma elevada cristalinidade. Vêm sendo utilizadas, atualmente, por diversos ramos industriais, devido à disponibilidade natural e/ou a síntese simples e de baixo custo. Essa classe de compostos abrange dois grupos grandes de materiais, as argilas catiônicas e aniônicas, que são formadas devido, principalmente, a substituições isomórficas na estrutura original. O primeiro grupo se caracteriza pela formação de lamelas carregadas negativamente, enquanto no segundo as lamelas apresentam cargas residuais positivas. Em ambos os casos, a neutralidade do composto é alcançada com a intercalação de íons no espaço interlamelar.

Os minerais argilosos catiônicos são facilmente encontrados na natureza, enquanto os aniônicos não são tão comuns, sendo geralmente sintéticos. No entanto, as argilas aniônicas têm despertado interesse científico, pois podem ter sua composição facilmente controlada. Dentro desse grupo, destacam-se dois principais tipos de materiais, os hidróxidos duplos lamelares (HDL) e sais básicos lamelares (SBL). Ambos podem ter sua estrutura explicada pelo mineral brucita, sendo que os cátions metálicos divalentes são coordenados octaedricamente a íons hidroxilas e as arestas são compartilhadas para formar as lamelas planas. Nos HDL, as cargas residuais positivas são originadas, principalmente, pela substituição de cátions divalentes por trivalentes, já nos SBL isso se deve à presença de vacâncias nos sítios de coordenação.

Tanto os HDL como os SBL apresentam propriedades interessantes, como a área superficial considerável, capacidade de troca aniônica e estabilidade térmica. Além disso, os SBL recebem destaque quando o intuito é produzir materiais híbridos ou quando se deseja trabalhar com uma única espécie metálica. Essas características conferem aos SBL multifuncionalidades, podendo ser empregados em diversas áreas, atuando, por exemplo, como adsorventes, catalisadores, suportes e precursores de catalisadores.

Uma das principais áreas de interesse para uso dos SBL é na remediação ambiental. Isso porque o crescimento acelerado da atividade industrial tem contribuído significativamente para o aumento da poluição, em consequência do descarte

inadequado de substâncias com alto potencial poluente, principalmente em recursos hídricos. Dentre os poluentes mais comuns estão os corantes e compostos fenólicos, amplamente utilizados em diversos ramos industriais, que caracterizam riscos à saúde humana, organismos vivos e ecossistema.

O tratamento de efluentes contendo corantes, bem como de compostos fenólicos, dificilmente pode ser realizado por métodos biológicos. Isso porque esses compostos são recalcitrantes e, muitas vezes, tóxicos aos microrganismos, o que impede a eficiência do processo. Já algumas técnicas físicas, como a adsorção, possuem a desvantagem de não serem destrutivas. Nesse contexto, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA), que abrangem processos como Fenton homogêneo, Fenton heterogêneo, fotocatalise, ozonização, dentre outros.

O processo Fenton heterogêneo se sobressai entre os demais POA, por apresentar baixo custo e fácil aplicação, quando comparado a técnicas fotocatalíticas, que necessitam de uma fonte de radiação UV, além de superar as deficiências do Fenton homogêneo. Essa técnica fundamenta-se na geração catalítica de radicais hidroxila, HO•, a partir do peróxido de hidrogênio, H₂O₂, que atuam na oxidação dos poluentes orgânicos, podendo transformá-los em água, dióxido de carbono e outras pequenas moléculas, preferencialmente que não causem prejuízos ao meio ambiente ou apresente toxicidade elevada.

Diante do exposto e da crescente busca por materiais eficientes no tratamento de águas residuais, os compostos lamelares, como os sais básicos lamelares (SBL), têm sido estudados, devido às suas promissoras habilidades catalíticas para descontaminação ambiental. Outra alternativa que têm se destacado se baseia na utilização dos SBL como precursores de catalisadores metálicos. Dentre esses, os materiais contendo cobre são relevantes devido às amplas possibilidades de aplicações. O Cu zero valente, por exemplo, tem apresentado características que possibilitam sua utilização na catálise ambiental, superando a instabilidade dos óxidos. Nesse contexto, os materiais a base de cobre são interessantes, já que apresentam significativo desempenho em reações de oxidação de diversos compostos orgânicos, sendo capazes de gerar facilmente as espécies HO•.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Argilas

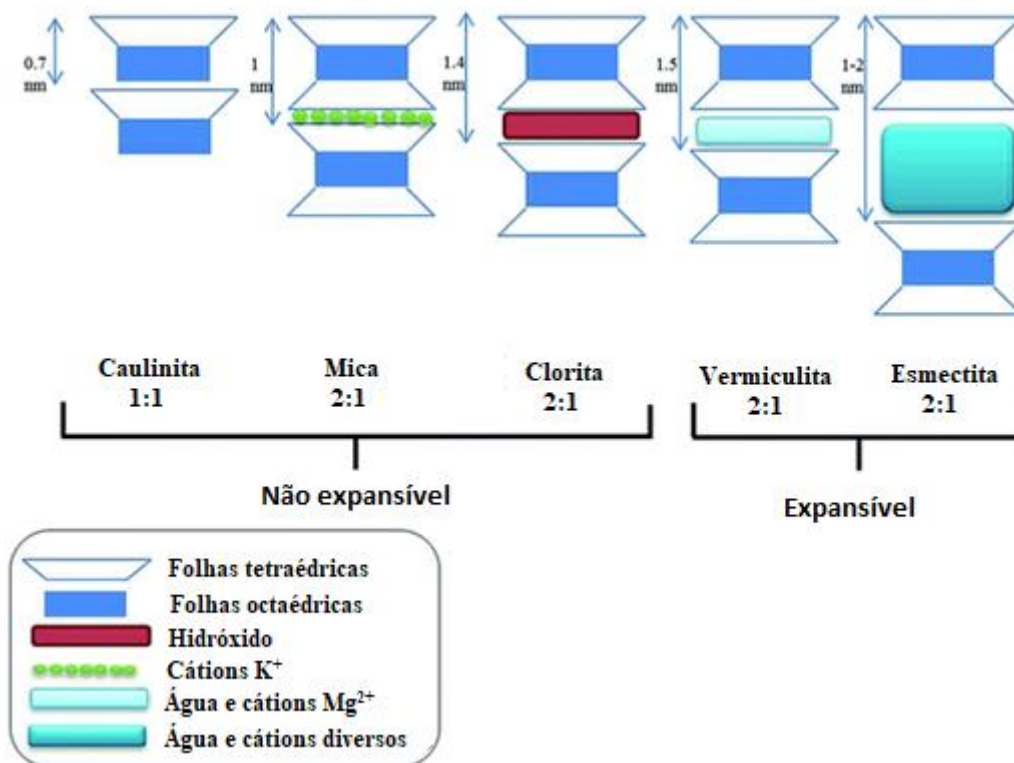
Os minerais argilosos são conhecidos e utilizados pela humanidade desde as primeiras civilizações, inclusive para fins medicinais de acordo com evidências arqueológicas (GHADIRI; CHRZANOWSKI; ROHANIZADEH, 2015; RAFATULLAH et al., 2010). Do ponto de vista econômico, os materiais argilosos são compostos que merecem destaque, já que podem ser aplicados em diversos setores, como agrícola, engenharia, em indústrias de processo, construção e geologia. Além disso, as argilas apresentam características como a alta capacidade adsorvente e catalítica que são interessantes para diversos ramos industriais, já que são abundantemente encontradas na natureza ou facilmente sintetizadas (VACCARI, 1999; WANG; UFER; KLEEBERG, 2018).

Naturalmente, as argilas ocorrem como componente coloidal de solos, sedimentos, rochas e água. Se apresentam, muitas vezes, na forma de misturas de minerais argilosos e cristais de outros minerais, como quartzo, carbonato e óxidos metálicos (NGULUBE et al., 2017). Essa classe de compostos possui como característica marcante o alto grau de organização estrutural, exibindo folhas inorgânicas planas bidimensionais. São pertencentes ao grupo de filossilicatos hidratados, podendo ser considerados também como hidróxidos de metais, naturais ou sintéticos. São divididas em dois grupos amplos, argila catiônica e argila aniônica, caracterizados pela presença de carga negativa ou positiva, respectivamente, em suas camadas, devido principalmente a substituições isomórficas (DONG et al., 2015).

2.1.1 Argilas catiônicas

As argilas catiônicas ocorrem naturalmente e possuem suas camadas carregadas negativamente, que são balanceadas por cátions intercalados entre as lamelas do material (DONG et al., 2015). Originalmente, as argilas são formadas por blocos que combinam lamelas tetraédricas de óxido ou hidróxido de silício e lamelas octaédricas de óxido ou hidróxidos de metais, como Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} ou Fe^{2+} . A organização das lamelas tetraédricas e octaédricas dá origem a diversas classes dessas argilas expansíveis e não expansíveis, como ilustrado na Figura 1 (GHADIRI; CHRZANOWSKI; ROHANIZADEH, 2015; VACCARI, 1998).

Figura 1- Algumas argilas catiônicas expansíveis e não expansíveis e seus respectivos arranjos de folhas tetraédricas e octaédricas.



Fonte: Adaptado de Ghadiri; Chrzanowski; Rohanizadeh (2015).

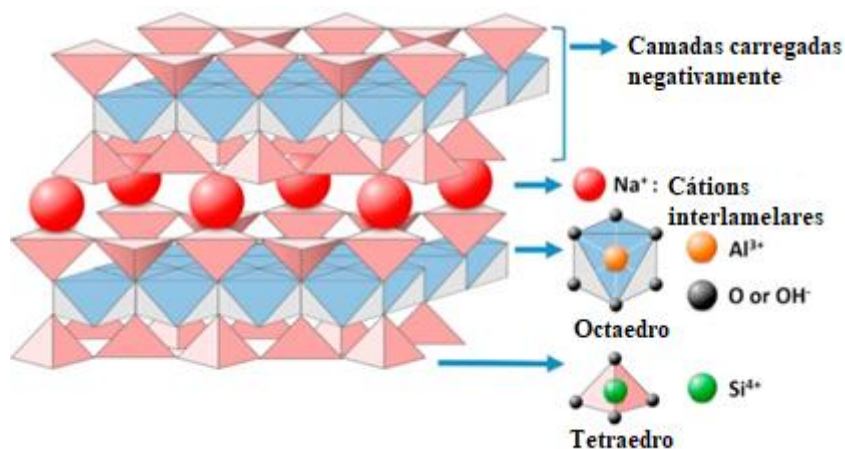
Os minerais 1:1 incluem, por exemplo, a caulinita e serpentina, sendo que suas lamelas consistem em uma folha tetraédrica e uma octaédrica. A classe de argilas 2:1 incluem minerais como a clorita e esmectita e consistem em um arranjo de uma folha octaédrica localizada entre duas folhas tetraédricas. Outra classificação de argilas catiônicas pode ser obtida de acordo com os íons metálicos que ocupam as folhas octaédricas. Íons metálicos divalentes, como Fe^{2+} e Mg^{2+} levam a formação da argila conhecida como trioctaédrica, enquanto íons metálicos trivalentes formam argilas conhecidas como dioctaédricas (GHADIRI; CHRZANOWSKI; ROHANIZADEH, 2015; VACCARI, 1998).

As cargas superficiais negativas das argilas catiônicas são derivadas da soma de cargas permanentes ou estruturais e cargas variáveis. A carga permanente é gerada devido às substituições isomórficas não equivalentes dos cátions metálicos localizados no centro dos arranjos octaédricos e/ou tetraédricos. Já a carga variável ocorre principalmente nos grupos hidroxilas devido às propriedades ácido/base, sendo dependente do pH e da reatividade da argila. Geralmente, a carga permanente contribui mais significativamente com o valor de carga total das lamelas de materiais 2:1.

Entretanto, nos materiais 1:1, nos quais as substituições catiônicas não são tão comuns, a carga variável contribui com maior intensidade (BUJDÁK, 2006; GHADIRI; CHRZANOWSKI; ROHANIZADEH, 2015).

A neutralidade das argilas catiônicas é alcançada devido à presença de cátions na região interlamelar, como, Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ , sendo que esses podem ser facilmente trocados sem que a estrutura do material seja afetada. A Figura 2 mostra esquematicamente a estrutura do argilomineral montmorilonita, com íons Na^+ intercalados. Devido à capacidade de troca catiônica e a alta área superficial, os minerais argilosos desempenham papéis significativos no meio ambiente, sendo responsáveis, por exemplo, pela eliminação natural de poluentes. Isso é possível, principalmente, devido à ampla quantidade de sítios carregados no material, que permitem diversos mecanismos de adsorção de compostos orgânicos catiônicos e cátions inorgânicos, por exemplo (RAFATULLAH et al., 2010; SADRI et al., 2018).

Figura 2 - Ilustração esquemática da montmorilonita, uma argila catiônica, intercalada com cátions Na^+ .



Fonte: Adaptado de Dong et al. (2015).

Além das características já citadas, a acidez de Brønsted e Lewis faz com que os minerais argilosos em sua forma natural atuem como catalisadores eficazes em certas transformações orgânicas. Alguns estudos comprovaram que minerais contendo clorito podem atuar na catálise de reações de acilação de álcoois e aminas e caulinitas naturais catalisam a transesterificação de β -ceto ésteres. No intuito de aperfeiçoar esses processos catalíticos, as argilas podem ainda ser funcionalizadas, por meio, por exemplo, da ativação por ácidos, processo de pilarização, troca catiônica ou produção

de materiais híbridos (ESMAEILNEZHAD et al., 2018; ZHOU, 2011). A utilização das argilas como suporte de catalisadores também vem sendo investigada, como relatado recentemente por Liu e colaboradores (2018). Nesse processo o suporte, separadamente, não é cataliticamente ativo, mas pode influenciar diretamente na atividade catalítica do sistema geral (LIU et al., 2018).

2.1.2 Argilas aniônicas

Estudadas desde o início do século XX, as argilas aniônicas são minerais naturalmente incomuns quando comparados às argilas catiônicas. Sua formação ocorre principalmente por meio de metamorfismo, não dependendo necessariamente de altas pressões e temperaturas. A síntese desse tipo de composto iniciou-se em 1930 por Feitknecht com os hidróxidos duplos lamelares (HDL), tendo estudos avançados após a Segunda Guerra Mundial (CREPALDI; VALIM, 1998; VACCARI, 1998). Tipicamente, uma argila aniônica possui camadas carregadas positivamente e, em consequência disso, ocorre à intercalação de ânions no espaço interlamelar, que estabilizam o material (DONG et al., 2015).

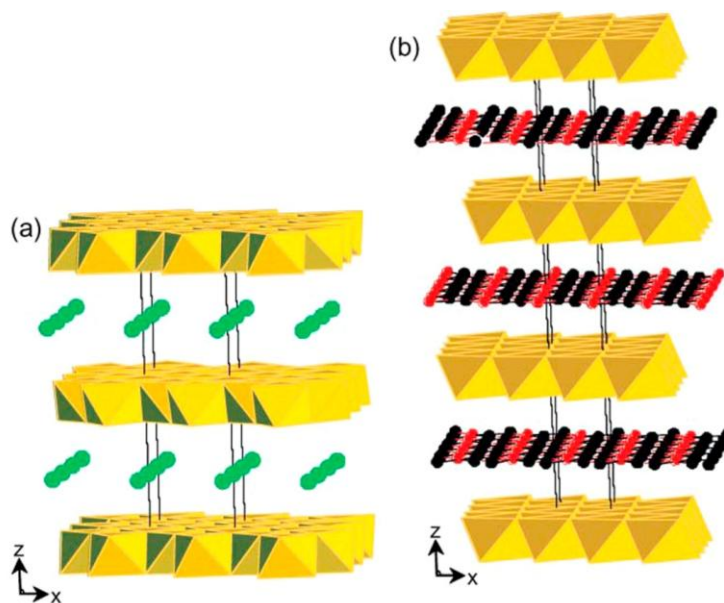
Os nanocompósitos de argilas lamelares vêm sendo aplicados como catalisadores, estabilizadores de catalisadores e adsorventes. Podem ser usados também como precursores de uma série de nanocompostos sólidos de nanopartículas de metal/óxido de metal para aplicações variadas (NITYASHREE; GAUTAM; RAJAMATHI, 2014). Além disso, esses minerais são utilizados para o desenvolvimento de diversos materiais porosos nanoestruturados, como por exemplo, nanopartículas de óxido metálico (GÓMEZ-AVILÉS; ARANDA; RUIZ-HITZKY, 2016). Dentre os materiais da família das argilas aniônicas, têm se destacado os hidróxidos duplos lamelares (HDL) e os sais básicos lamelares (SBL), que despertaram interesse científico devido à sua multifuncionalidade e propriedades específicas (COLOMBO et al., 2017).

2.1.2.1 Hidróxidos duplos lamelares

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são também conhecidos como hidrotalcita, pelo fato desse ter sido o primeiro mineral natural conhecido dessa classe de compostos. A descoberta da hidrotalcita, que tem por fórmula geral $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, se deu por volta de 1842, na Suécia, sendo que sua síntese

foi realizada cerca de 100 anos depois por Feitknecht (GUO et al., 2018; LU et al., 2018). De acordo com Khan e O'Hare (2002), as estruturas naturais da hidrotalcita podem se apresentar em duas formas polimórficas, sendo essas, romboédrica e hexagonal, como ilustrado na Figura 3. A forma romboédrica é caracterizada pelo parâmetro de rede c sendo igual a três vezes a distância interlamelar da estrutura, já a forma hexagonal apresenta o parâmetro c como sendo duas vezes esse valor (KHAN; O'HARE, 2002; LU et al., 2018).

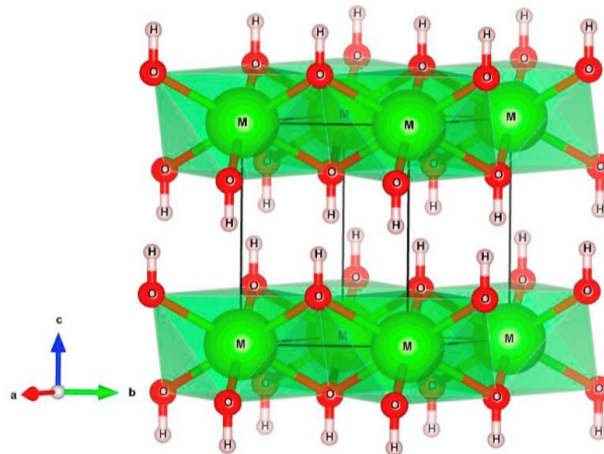
Figura 3 - Ilustração genérica da estrutura de um HDL, evidenciando as duas possíveis formas polimórficas: (a) hexagonal, (b) romboédrica.



Fonte: Khan; O'Hare (2002).

Os hidróxidos duplos lamelares possuem a fórmula geral $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+} [A_{x/n}]^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, sendo M^{2+} e M^{3+} metais divalentes e trivalentes, respectivamente, A^{n-} o ânion de carga n^- presente no espaço interlamelar e x é a razão molar $M^{3+} / (M^{2+} + M^{3+})$ (GUO et al., 2018). Essa classe de materiais pode ter sua estrutura explicada a partir do mineral brucita, de fórmula molecular $\text{Mg}(\text{OH})_2$, representada esquematicamente na Figura 4. Nesse mineral, o cátion metálico é coordenado aos íons hidroxila formando octaedros, que dividem suas arestas para formar as folhas inorgânicas neutras. Essas lamelas são mantidas unidas por interações fracas de Van der Waals e apresentam um espaçamento basal de cerca de 0,48 nm (BASU et al., 2014; DE NOIRFONTAINE et al., 2018; YAN et al., 2017).

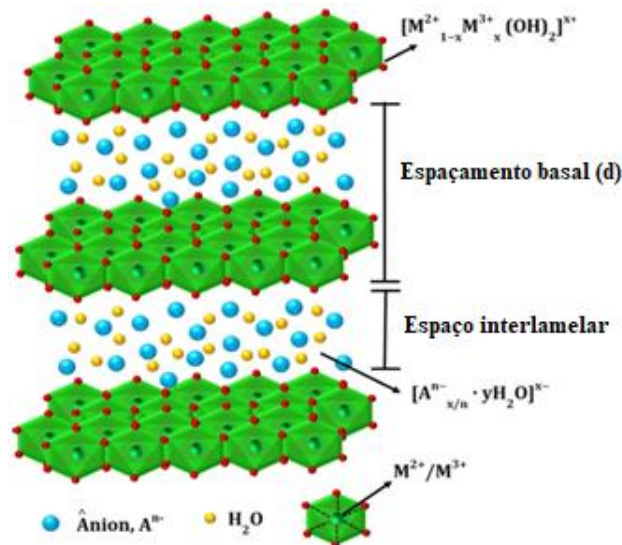
Figura 4 - Ilustração esquemática da estrutura do mineral brucita, de fórmula molecular $\text{Mg}(\text{OH})_2$.



Fonte: De Noirfontaine et al. (2018).

Na estrutura dos HDL, representado pela Figura 5, ocorre à substituição isomórfica de cátions de metal divalente por cátions trivalentes, gerando camadas com cargas residuais positivas. A neutralidade do material é alcançada pela ação de grupos aniônicos, como CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , PO_4^{3-} , que se localizam acima ou abaixo das camadas do tipo brucita. Nesse caso, as lamelas do material são mantidas unidas e ordenadas por interações eletrostáticas e outras interações fracas (GUO et al., 2018; SIPOS; PÁLINKÓ, 2018). Moléculas de água são encontradas intercaladas no material e favorecem a formação de ligações de hidrogênio intercamadas (POONOOSAMY et al., 2018).

Figura 5 - Ilustração esquemática de um hidróxido duplo lamelar.



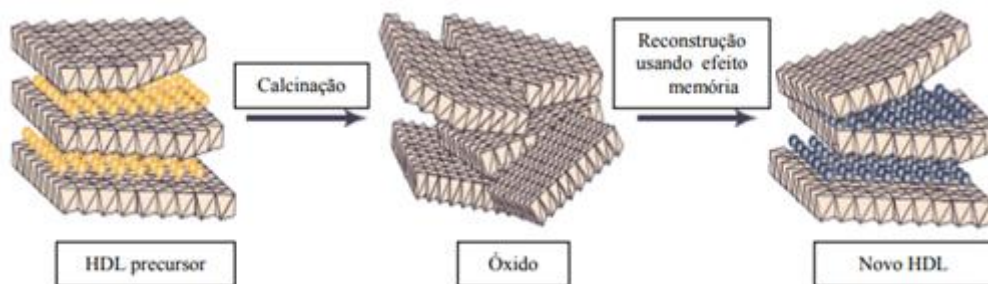
Fonte: Adaptado de Mishra; Dash; Pandey (2018).

De acordo com Mishra e colaboradores (2018), para que uma síntese produza um HDL de fase pura, o valor da razão molar deve estar compreendido entre 0,20 e 0,33, sendo que a composição pode influenciar e alterar esse intervalo. Assim, atendendo tal condição, a razão M^{2+}/M^{3+} deve estar entre 2:1 e 4:1 para que o material possa apresentar uma estabilidade relevante. Isso é justificável, já que para valores de $x > 0,33$ existe uma maior quantidade de M^{3+} ocupando octaedros vizinhos, o que viabiliza a formação de $M(OH)_3$. O mesmo comportamento é observado quando $x < 0,2$, dado que, um excesso de M^{2+} leva a formação de $M(OH)_2$ (MISHRA; DASH; PANDEY, 2018; THEISS; AYOKO; FROST, 2016).

No que diz respeito aos ânions de intercalação, é importante ressaltar que sua natureza é um fator que influencia diretamente no processo de formação e precipitação do HDL. A relação entre o tamanho do ânion e sua carga deve ser avaliada, já que, por exemplo, ânions volumosos e com baixa densidade de carga não conseguem equilibrar as lamelas positivas de maneira uniforme. Quando se trata de ânions não esféricos e com cadeias grandes, diversas formas de disposição desses no espaço interlamelar são possíveis (GUO et al., 2018; HARAKETI; HOSNI; SRASRA, 2017; MISHRA; DASH; PANDEY, 2018). Além disso, a capacidade de troca aniônica é uma característica que merece destaque nessa classe de compostos, já que permite a alteração de propriedades químicas e físicas do material (SIPOS; PÁLINKÓ, 2018).

Outro aspecto significativo dos HDL é conhecido como efeito memória, como ilustrado pela Figura 6. Ao ser submetido a um processo de calcinação em determinada faixa de temperatura, o HDL passa, geralmente, pelos processos de desidratação, desidroxilação, decomposição dos ânions e posteriormente são obtidos óxidos mistos correspondentes. Esses óxidos derivados de estruturas lamelares são amplamente investigados em diversas áreas e possuem diversas aplicabilidades devido a características inerentes, como a obtenção de um material com ampla dispersão de metais. A regeneração da estrutura original do HDL é possível quando o óxido duplo é reidratado, sendo que as lamelas são novamente formadas e ânions são intercalados (LV et al., 2018; REN et al., 2018). Estudos revelam que esse fenômeno de memória é amplamente observado, desde que durante a calcinação a temperatura não ultrapasse cerca de 500°C (SIPOS; PÁLINKÓ, 2018).

Figura 6 - Representação simplificada do processo de reconstrução de um HDL por meio do efeito memória.



Fonte: Adaptado de Tichit; Coq (2003).

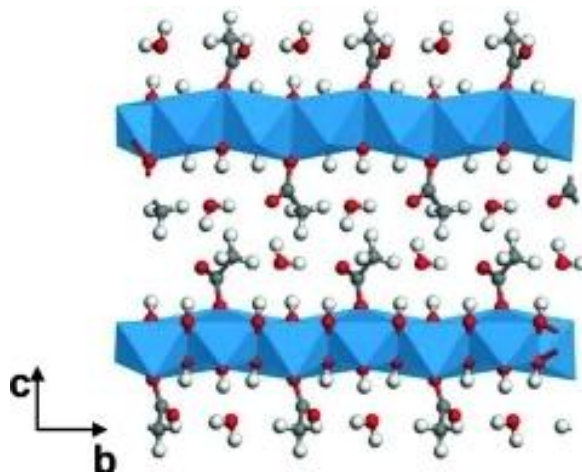
Segundo Sipos e Pálinkó (2018), devido à suas características intrínsecas aliadas a facilidade de síntese e possibilidade de modificação da composição estrutural, os HDL têm recebido destaque científico nas últimas décadas como materiais multifuncionais (SIPOS; PÁLINKÓ, 2018). Diversas aplicações já foram atribuídas a essa classe de compostos, como na área da catálise, fotoquímica, eletroquímica, polimerização, medicina e ambiental (MAHJOUBI et al., 2017). Alguns usos industriais reais já vêm sendo relatados, como a utilização em medicamentos antiácidos, como aditivo em polímeros com finalidade de retardar a degradação térmica e também em revestimentos autolimpantes (CONTEROSITO et al., 2018). Um fator estrutural importante que favorece algumas aplicabilidades desses compostos é a hidrofiliabilidade dos grupos hidroxila, que garante a esses materiais alta afinidade e compatibilidade com água (LI et al., 2015).

Diante do exposto, estudos relacionados ao emprego de HDL na remediação ambiental vêm sendo alavancados. Em 2016 Han e colaboradores já relatavam a utilização do HDL dos metais Mg e Al (HDL-MgAl) como precursor do óxido MgAlO, que foi posteriormente impregnado por espécies de cobre, formando o material CuMgAlO. O sólido foi então utilizado na reação de oxidação catalítica do corante alaranjado de metila, apresentando alta eficiência e baixa taxa de lixiviação (HAN et al., 2016). Recentemente, Lu e colaboradores (2019) empregaram o HDL contendo Cu, Co e Fe na ativação catalítica de peroximonossulfato, a fim de degradar nitrobenzeno por meio de um processo oxidativo avançado. O catalisador apresentou alta eficiência em uma ampla faixa de pH, além de se mostrar altamente estável (LU et al., 2019).

2.1.2.2 Sais básicos lamelares

Os sais básicos lamelares (SBL) são materiais pertencentes à família das argilas aniônicas e análogos aos hidróxidos duplos lamelares, mas ainda pouco explorados, quando comparados a esses (AGUIRRE; GUTIÉRREZ; GIRALDO, 2011). Podem ser definidos pela fórmula geral $[M^{2+}_x(OH)_{2x-yn}][A^{n-}]_y \cdot mH_2O$, sendo que, M^{2+} representa um cátion metálico bivalente e A^{n-} um ânion orgânico de carga n^- presente no espaço interlamelar. Assim como nos HDL, a estrutura dos SBL pode ser explicada a partir da estrutura do mineral brucita. No caso, as cargas residuais positivas das camadas são devido às vacâncias nos sítios octaédricos, que são compensadas pela ação de grupos aniônicos que completam a coordenação do metal. A representação da estrutura de um sal básico lamelar de cobre (SBL-Cu), $Cu_2(OH)_3(OAc) \cdot H_2O$, pode ser vista na Figura 7, na qual os ânions acetato e moléculas de água estão intercalados entre as lamelas planas do material (MARUYAMA et al., 2016; RABU; DELAHAYE; ROGEZ, 2015).

Figura 7 - Ilustração esquemática de um sal básico lamelar de cobre intercalado com ânions acetato e moléculas de água.



Fonte: Lang et al. (2016).

Os SBL têm recebido atenção quando se trata da produção de materiais híbridos, que exibam características múltiplas para aplicações em diversas áreas, como eletrônica, catálise, medicina e biologia. Essa classe de compostos favorece os efeitos sinérgicos quando comparados aos HDL. Isso acontece porque nos HDL as camadas inorgânicas e os ânions interlamelares são mantidos unidos por interações intermoleculares, como interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio, que não contribuem

significativamente para a combinação das propriedades. Nos SBL, existe uma forte ligação entre os componentes, uma vez que há formação da rede cristalina devido à coordenação direta entre o ânion interlamelar e o metal. Esses ânions coordenados também podem ser trocados por meio de reações de troca iônica em condições específicas. Essas características estruturais dos SBL acarretam suas propriedades e reatividade inerentes (EVRARD et al., 2017; LANG et al., 2016; RABU; DELAHAYE; ROGEZ, 2015).

Em 1992, Yamanaka e colaboradores (1992) já sintetizavam e estudavam os efeitos e seletividade da troca dos íons intercalados entre as lamelas do sal básico lamelar de cobre. Sendo que o estudo se baseou na síntese do acetato de cobre básico, seguido da adição de soluções de NaX (X=Cl, Br, I, NO₃, ClO₄). A caracterização e confirmação da troca iônica se deram principalmente pela comparação do espaçamento basal dos compostos obtidos. As análises comprovaram que a troca iônica seletiva e reversível se deu na seguinte ordem: Cl⁻ > Br⁻ > NO₃⁻ > CH₃COO⁻, ClO₄⁻, podendo ser explicada pela relação das densidades eletrônicas entre os ânions estudados, sendo que quanto menor o íon, maior a capacidade de estabilização da estrutura do SBL (YAMANAKA et al., 1992).

2.1.2.2.1 Principais métodos de síntese

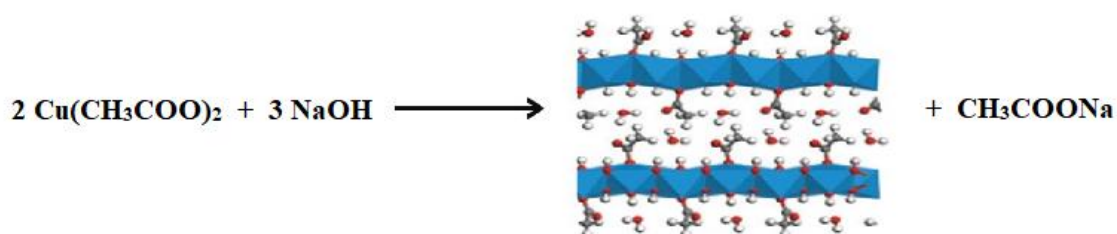
A primeira pesquisa completa a respeito dos sais básicos lamelares, apresentando técnicas de síntese, caracterização, estrutura, composição, propriedades e algumas aplicações, foi realizada por Arizaga, Satyanarayana e Wypych (2007). No trabalho são relatados alguns métodos de síntese de acordo com a composição e características do produto final da reação. Outras pesquisas posteriores ressaltaram também a importância do método de síntese para obtenção de um produto com camadas bem formadas e que apresentem propriedades específicas de acordo com a aplicação de interesse (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007; RABU; DELAHAYE; ROGEZ, 2015; ROGEZ et al., 2011).

2.1.2.2.1.1 Precipitação direta com soluções alcalinas

O método de precipitação com soluções alcalinas se baseia na reação direta do sal metálico com um agente básico, ambos em solução aquosa, no intuito de obter o

sólido de interesse. A Figura 8 ilustra a reação de formação do sal básico lamelar de cobre intercalado com ânions acetato por meio desse método. Sua execução é simples e conduz à formação de pós cristalinos que possibilitam muitas vezes a identificação do arranjo cristalino. Esse método, já citado desde 1992 por Yamanaka e colaboradores (1992), é um dos mais utilizados para síntese de sais básicos lamelares quando se deseja trabalhar com ânions de intercalação pequenos, como cloreto, nitrato e acetato (RABU; DELAHAYE; ROGEZ, 2015; YAMANAKA et al., 1992).

Figura 8 - Ilustração esquemática da reação de síntese de um sal básico lamelar de cobre intercalado com ânions acetato utilizando o método de precipitação direta com solução alcalina.



Fonte: Adaptado de Rabu; Delahaye; Rogez (2015).

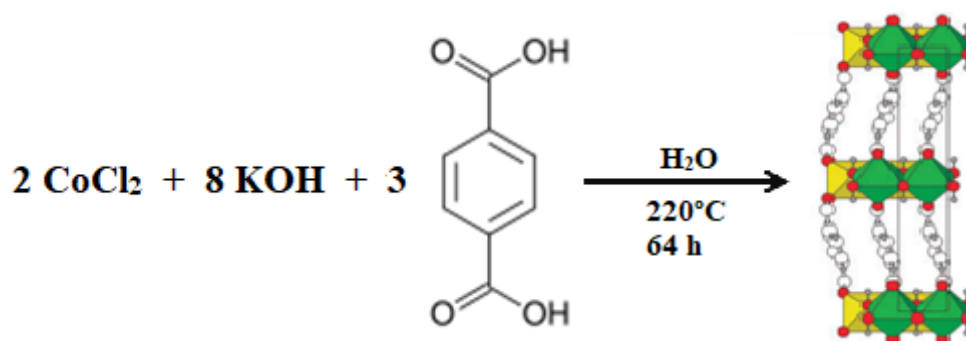
De acordo com Arizaga e colaboradores (2007), nesse tipo de síntese é essencial o controle da proporção entre os íons do metal divalente e hidróxido para que o produto apresente uma pureza considerável. Isso ocorre porque um excesso de HO^- pode levar a desidratação do material, devido à formação de óxidos ou então à solubilização do precipitado devido à formação de complexos (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007).

2.1.2.2.1.2 Método hidrotérmico

O método hidrotérmico é caracterizado por se trabalhar com reagentes em temperaturas elevadas, geralmente acima de 60°C . Nessas condições, a água utilizada como solvente tem sua constante dielétrica e viscosidade reduzidas, acompanhado do aumento da constante de dissociação. Esses fatores possibilitam uma maior quantidade de interações eletrostáticas no meio e intensificam o crescimento dos cristais. Dessa forma, são obtidos produtos com boa cristalinidade, além de serem formados cristais maiores quando comparados a outros métodos de síntese (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007; CONTEROSITO et al., 2018).

Esse meio de síntese é indicado principalmente quando se deseja obter um material em que os ânions de interesse são maiores ou complexos e o método de precipitação direta se torna inviável. Na Figura 9 é ilustrado a síntese de um sal básico lamelar de cobalto intercalado com ânions tereftalato (TF) sob condições hidrotérmicas. Uma das desvantagens do processo é a necessidade de recipientes resistentes principalmente à pressão de vapor da água (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007; RABU; DELAHAYE; ROGEZ, 2015; ROGEZ et al., 2011).

Figura 9 - Ilustração esquemática da reação de síntese de um sal básico lamelar de cobalto intercalado com ânions tereftalato utilizando o método hidrotérmico.



Fonte: Adaptado de Rogez et al. (2011).

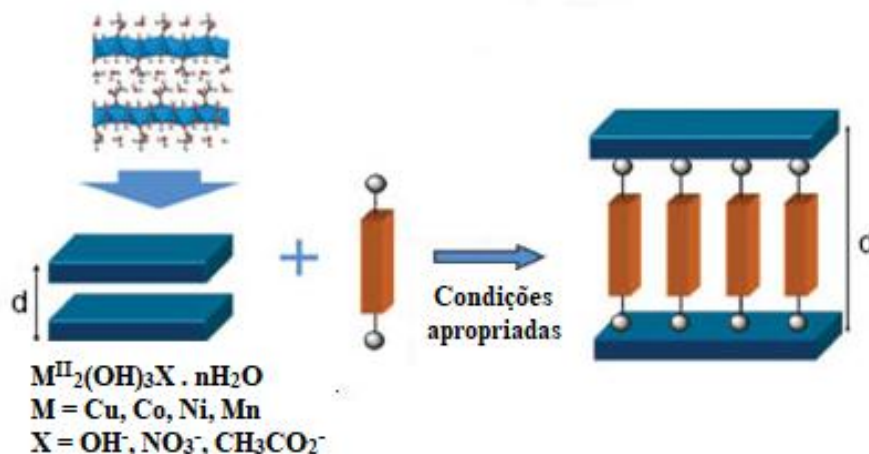
2.1.2.2.1.3 Troca aniônica

O método de troca aniônica é baseado na capacidade que as argilas aniônicas possuem em trocar os ânions interlamelares. A partir de um SBL previamente sintetizado por qualquer outro meio é possível à intercalação de uma ampla gama de compostos orgânicos ou até mesmo complexos metálicos. O material precursor geralmente é um hidróxido acetato de metal, de fórmula geral $\text{M}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$, sendo M, usualmente, cátions Cu^{2+} ou Co^{2+} . A reação se dá por meio do contato do SBL com uma solução contendo o novo ânion de interesse. Para que a reação de troca aconteça de forma eficiente, o tempo, temperatura, pH e concentrações devem ser controlados e variam de acordo com cada material (RABU; DELAHAYE; ROGEZ, 2015; ROGEZ et al., 2011).

A Figura 10 ilustra uma reação de troca aniônica envolvendo um sal lamelar intercalado com ânions acetato e um ânion genérico. Nesse processo, a nova espécie de intercalação pode atuar como um simples pilar ou também como um conector entre as lamelas, permitindo o estudo das suas interações em função do tamanho e dos aspectos

eletrônicos do novo ânion. Por esse método de síntese, é possível produzir inúmeros materiais lamelares híbridos, modificando características do SBL precursor e possibilitando o emprego desses materiais em diversos campos tecnológicos (RABU; DELAHAYE; ROGEZ, 2015).

Figura 10 - Ilustração esquemática da reação de síntese de um sal básico pilarizado com uma espécie aniônica genérica a partir de hidróxido metálico lamelar previamente sintetizado utilizando o método de troca iônica.



Fonte: Adaptado de Rabu; Delahaye; Rogez (2015).

2.1.2.2.2 Aplicações

Devido à possibilidade de associação entre compostos orgânicos e inorgânicos nos sais básicos lamelares, ou seja, produção de materiais híbridos, diversas propriedades de interesse podem ser alcançadas. Dentre essas estão o magnetismo, ferroeletricidade, multiferrocidade, magnetoeletricidade, luminescência, anticorrosão, adsorção e catálise. Apesar de ainda terem sua estrutura e funções pouco estudadas em relação a outros materiais argilosos, os SBL podem apresentar inúmeras aplicações de acordo com sua composição. Tais aplicabilidades incluem optoeletrônica, baterias de íons de lítio, sistema de entrega controlada de drogas, sensores, pigmentos, células solares e também se mostram promissores na remediação ambiental, incluindo métodos de adsorção, catalíticos e fotocatalíticos (CHO et al., 2008; EVRARD et al., 2018; LIU, 2012).

Maruyama e colaboradores (2016) apresentaram um estudo utilizando um sal básico lamelar de zinco como um novo pigmento azul. O processo se deu por meio da síntese do sal básico pelo método de precipitação, sendo que as soluções do sal metálico e da base foram gotejadas sobre uma solução contendo ânions do corante índico carmim. Simulações computacionais foram realizadas, confirmando que os ânions do corante são mantidos entre as folhas metálicas pela ação de interações eletrostáticas e de hidrogênio. Além disso, análises térmicas informaram que o produto obtido apresenta certa estabilidade térmica, permanecendo com os ânions intercalados sem alterações até cerca de 350°C. A importância desse estudo está no fato de pigmentos serem compostos insolúveis e, dessa forma, permitem ampliar os usos de corantes sintéticos para aplicações em diversos substratos (MARUYAMA et al., 2016).

O sal básico lamelar de cobre intercalado com ânions sulfato foi testado por Huang e colaboradores (2015) como catalisador heterogêneo da reação de oxidação do tipo Fenton da molécula de fenol, um poluente comumente encontrado em águas residuais. Em temperatura de 50°C e pH igual a 6,88, cerca de 99% do composto orgânico foi convertido, em três horas de reação, a hidroquinona e catecol. Alguns outros intermediários que foram observados durante a reação, mas esses foram lentamente mineralizados, evidenciando a eficiência catalítica do material. O SBL apresentou baixa área superficial, mas a presença de mesoporos favoreceu a difusão do peróxido de hidrogênio e dos compostos orgânicos, facilitando a reação de oxidação. Ainda, o catalisador exibiu baixa taxa de lixiviação, demonstrando, dessa forma, boa estabilidade (HUANG et al., 2015).

Outra funcionalidade comum dos SBL consiste na capacidade de serem precursores de óxidos metálicos. Esses óxidos são compostos utilizados em diversas áreas, como, por exemplo, os óxidos de cobalto (II) e cobre (II) que são largamente empregados como catalisadores de reações de oxidação e hidrogenação. A obtenção desses óxidos é realizada geralmente por meio da decomposição do SBL e sua estrutura é dependente da velocidade e do mecanismo de decomposição. Além disso, os SBL se sobressaem aos HDL na produção de nanopartículas metálicas, após calcinação a vácuo ou atmosfera inerte, por possuírem apenas um metal em sua composição, garantindo relativa pureza (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007).

O acetato hidróxido de cobre lamelar foi empregado por Demel e colaboradores (2015) na obtenção de nanofolhas de CuO. O processo se deu por meio da delaminação controlada do SBL sucedida pelo método *in situ* de transformação solvotérmica de

hidróxido de cobre no óxido de interesse (DEMEL et al., 2015). O compósito de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ foi também objeto de estudo de Wang e colaboradores (2015). O material exibiu excelente desempenho na remoção de poluentes orgânicos por meio da associação das propriedades adsorptivas e fotocatalíticas do compósito. A síntese foi realizada com auxílio de um processo sonoquímico e as proporções $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ iniciais do processo influenciaram na composição do material de interesse. Foi possível evidenciar no trabalho que nanopartículas de Cu_2O foram formadas por meio de reações de oxirredução entre Cu^{2+} e Cu^0 , ocorrendo, posteriormente a formação do $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (WANG et al., 2015).

Diante do exposto, tendo em vista o interesse por materiais multifuncionais, capazes de serem aplicados em diversas áreas, os SBL recebem destaque no meio científico devido às suas propriedades inerentes, como capacidade de troca aniônica e, conseqüentemente, controle do espaçamento entre as camadas, estabilidade térmica e área superficial considerável. É importante ressaltar que, baseado em estudos e nas características já citadas, esses materiais têm se mostrado promissores em tratamentos de águas residuais. Sendo que podem atuar, principalmente, como catalisadores ou precursores de catalisadores metálicos aplicados em reações de oxidação de diversas moléculas orgânicas. Esse interesse se deve ao fato da crescente preocupação ambiental acarretada pela industrialização e aumento da quantidade de efluentes produzidos (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007; HUANG et al., 2015; ZHAN et al., 2011).

2.2 Poluição hídrica

O desenvolvimento industrial cada vez mais acentuado é um elemento que contribui diretamente para o crescimento econômico, entretanto é um dos principais fatores relacionados ao aumento da poluição ambiental. São produzidos elevados volumes de efluentes, contendo diversos subprodutos industriais, que ao serem lançados no ambiente sem tratamento adequado afetam a qualidade da água, ar e solo (KHAN; MALIK, 2018; SIKDER et al., 2019).

Diante de diversos tipos de poluição, a contaminação hídrica vem se tornando uma das principais preocupações ambientais. Isso se deve principalmente à liberação acentuada de efluentes em corpos d'água contendo diversos poluentes, sendo prejudiciais à saúde humana, organismos vivos e ecossistema (WANG et al., 2018;

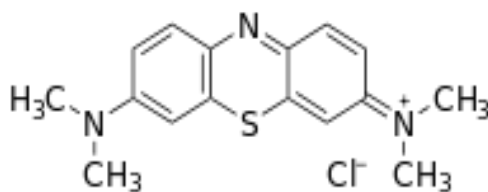
ZENG et al., 2018). Esses poluentes podem ser substâncias químicas orgânicas ou inorgânicas que são capazes de serem absorvidas e acumuladas em organismos vivos e, conseqüentemente, propagadas por meio das teias alimentares (SIKDER et al., 2019).

Os compostos orgânicos são uma classe de poluentes que merece atenção do meio científico, principalmente por apresentarem riscos potenciais aos seres vivos e por serem bio-refratários (YAN et al., 2015; ZENG et al., 2018). As águas residuais orgânicas são compostas principalmente por corantes e compostos fenólicos produzidos em diversos ramos industriais. Esses compostos são altamente persistentes, afetando diretamente a qualidade da água e, assim, causando um impacto ambiental negativo (SAMOILA et al., 2017).

De acordo com Wang e colaboradores (2018), mais de 100.000 corantes diferentes são comercializados, sendo que o consumo ultrapassa 7×10^5 toneladas ao ano. A indústria têxtil é uma das maiores consumidoras desses produtos, sendo que de 5 a 10% dos corantes utilizados nos processos de tingimento de fibras têxteis são descartados diretamente em corpos d'água. Essa prática é altamente prejudicial ao meio ambiente, já que a maioria dos corantes e seus metabólitos levam a efeitos carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos. Ainda, a forte coloração nas águas bloqueia a penetração de luz solar, comprometendo os processos fotossintéticos aquáticos e o ecossistema (WANG et al., 2018; WANG; HU; ZHANG, 2017).

Além do ramo têxtil, os corantes orgânicos são amplamente utilizados em indústrias alimentícias, de impressão, couro e fabricação de papel, sendo também relativamente importantes em diversas áreas biológicas e químicas. O azul de metileno, por exemplo, é bastante útil e empregado como corante em alguns ramos industriais e também em estudos bioquímicos. Algumas pesquisas apontam esse composto orgânico como responsável pela inibição da adenosina trifosfato no organismo, além de acarretar outros distúrbios como aumento da frequência cardíaca, náuseas e vômitos. Devido à sua estrutura complexa e aromática, como ilustrado na Figura 11, esse corante não é biodegradável e é resistente aos tratamentos convencionais (CUI et al., 2018; HE et al., 2018; WANG; HU; ZHANG, 2017).

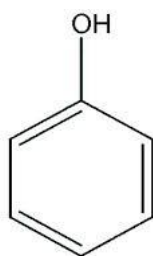
Figura 11 - Fórmula estrutural da molécula de azul de metileno.



Fonte: Do autor.

Os compostos fenólicos são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ligado a um anel benzênico, como ilustrado na Figura 12 para o fenol, o composto estruturalmente mais simples dessa classe. Alguns componentes desses, como o fenol, clorofenóis e policlorofenóis, são largamente utilizados em indústrias petroquímicas, químicas, para fabricação de plástico, couro, tintas, produtos farmacêuticos e siderúrgicas. Podem ser originados também em processos de tratamentos oxidativos incompletos de uma grande variedade de compostos orgânicos. São considerados uma classe de substâncias com elevado potencial poluente por serem altamente solúveis e não biodegradáveis, capazes de afetarem as propriedades da água, além de apresentarem alta toxicidade a seres vivos (KUMAR; ASIF; AL-HAZZAA, 2018; SHAHIDI; ROY; AZZOUZ, 2015; YAN et al., 2017).

Figura 12 - Fórmula estrutural da molécula de fenol.



Fonte: Do autor.

Diante do exposto, a poluição hídrica traz como desafio à comunidade científica a sustentabilidade da civilização mediante a produção de água potável para consumo e reutilização de águas residuais (WEI; ZHU; JIANG, 2019; ZENG et al., 2018). Os tratamentos tradicionais ainda se mostram ineficientes para a remoção de poluentes orgânicos recalcitrantes, devido aos custos elevados, baixa eficiência e difícil aplicabilidade (SAMOILA et al., 2017). Assim, novas tecnologias eficientes e economicamente viáveis para o tratamento de efluentes têm sido investigadas de forma

a atender ao crescente consumo de água pela população mundial (CUI et al., 2018; HE et al., 2018; WANG; HU; ZHANG, 2017; WEI; ZHU; JIANG, 2019).

2.3 Processos Oxidativos Avançados

Diante de diversas tecnologias disponíveis, os Processos Oxidativos Avançados (POA) ganham destaque na remoção de contaminantes orgânicos recalcitrantes, quando se deseja alcançar a total mineralização desses poluentes (MIAO et al., 2018; SOARES et al., 2016). Esses se sobressaem a métodos tradicionais de tratamento de água, que incluem, por exemplo, tratamentos biológicos e de adsorção. Isso porque diversos compostos poluentes são muitas vezes tóxicos a microrganismos ou resistentes à ação biológica, levando a uma degradação incompleta. Já os processos adsorptivos, apesar de eficientes na remoção da substância de interesse, levam a uma poluição secundária, visto que se baseiam, principalmente, na transferência do poluente do meio para a superfície do adsorvente, não se caracterizando como um método destrutivo (MIRZAEI et al., 2017; ZHAO et al., 2018).

Os POA baseiam-se na formação, geralmente auxiliada por processos fotocatalíticos ou catalíticos, de radicais altamente reativos. Dentre os mais comuns estão o radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$) e radical sulfato ($\text{SO}_4\cdot^-$), que apresentam como característica relevante a baixa seletividade, atacando a maioria das moléculas orgânicas (BETHI et al., 2016; JI et al., 2017; GAGOL; PRZYJAZNY; BOCZKAJ, 2018). Os POA abrangem uma série de processos similares, como Fenton, tipo Fenton, foto-Fenton, ozonização, fotocatalise homogênea e heterogênea, oxidação catalítica por via úmida, dentre outros. Essa classificação se fundamenta, principalmente, na forma como os radicais são gerados, incluindo a fonte da qual eles provém, por exemplo, H_2O , O_2 , H_2O_2 e O_3 (DEWIL et al., 2017; SAMOILA et al., 2017). A utilização de H_2O_2 para produção de radicais $\text{HO}\cdot$ em processos conhecidos como Fenton é bastante conhecida e vem sendo aprimorada com a finalidade de diminuir ou superar as deficiências desse método (HUANG et al., 2015; MIRZAEI et al., 2017).

O radical hidroxila possui potencial de redução padrão relativamente alto (2,8 V), quando comparado radicais sulfato, cloro, permanganato, ânion persulfato, peróxido de hidrogênio e ozônio, sendo comparável ao flúor (3,03 V). Diante dessa característica, o $\text{HO}\cdot$ é o principal oxidante utilizado em POA, sendo capaz de promover a oxidação dos compostos orgânicos e, conseqüentemente, sua destruição. Isso pode ocorrer por

meio de diferentes reações, destacando-se a abstração de átomo de hidrogênio, adição de radical hidroxila e transferência de elétrons (Equações 1, 2 e 3). Como intermediários da reação são formados radicais orgânicos ($R\bullet$) que, posteriormente, são oxidados por outros intermediários para formar produtos estáveis, como H_2O , CO_2 e pequenas moléculas inorgânicas (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; HERMOSILLA et al., 2014; NOGUEIRA et al., 2007).

(a) Abstração do átomo de hidrogênio



(b) Adição de radical hidroxila

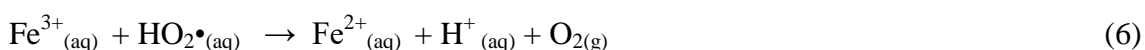
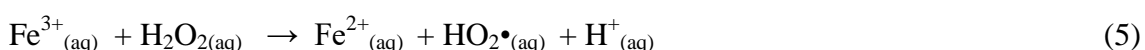


(c) Transferência de elétrons



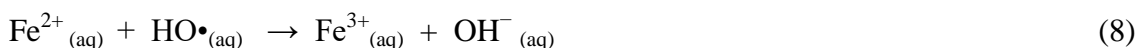
2.3.1 Fenton homogêneo

Dentre os diversos POA, o processo Fenton clássico é relevante e amplamente estudado. Ele consiste em uma solução homogênea contendo as espécies Fe^{2+} e H_2O_2 para geração catalítica de radicais $HO\bullet$ (Equação 4). Na reação convencional, o Fe^{2+} atua como um catalisador devido à sua regeneração, em que Fe^{3+} reage com H_2O_2 levando a formação de radical hidroperóxido ($HO_2\bullet$), um oxidante fraco, quando comparado ao $HO\bullet$, mas responsável pela regeneração adicional de Fe^{2+} (Equações 5 e 6) (GARCIA-SEGURA et al., 2016; MIRZAEI et al., 2017; SHAHIDI; ROY; AZZOUZ, 2015).



No entanto, as reações de regeneração da espécie de Fe^{2+} são etapas limitantes do processo. Uma vez que, o consumo de íons Fe^{2+} e do oxidante, acompanhado da geração de Fe^{3+} , acarreta em uma diminuição da taxa de decomposição das moléculas orgânicas. Além disso, um excesso de peróxido de hidrogênio pode levar ao

desencadeamento de reações paralelas, que consomem os radicais, diminuindo a eficiência do processo (Equações 7 e 8) (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; GARCIA-SEGURA et al., 2016; MA et al., 2018; MIRZAEI et al., 2017).



Apesar do processo Fenton homogêneo ser efetivo na oxidação de moléculas de poluentes orgânicos, a sua principal desvantagem consiste na pequena faixa pH operacional, devendo estar entre 2 e 3,5. Além disto, devido às condições fortemente ácidas, o efluente gerado após o processo requer tratamento adicional, como a neutralização, levando a formação de grandes quantidades de lodo de hidróxido férrico, podendo gerar uma poluição secundária. Dessa forma, o Fenton clássico torna-se inviável para aplicações em escala industrial de tratamento de águas (ZHANG et al., 2017). E, no intuito de superar as dificuldades encontradas nas reações que empregam o processo Fenton clássico, muitos trabalhos têm sido desenvolvidos com base na utilização de Fenton heterogêneo.

2.3.2 Fenton heterogêneo

A catálise heterogênea é caracterizada por sistema que apresenta mais de uma fase, ou seja, os reagentes e os produtos encontram-se num estado físico diferente do estado físico do catalisador. Os catalisadores heterogêneos possuem diversas vantagens quando comparados aos homogêneos, dentre essas, destacam-se a fácil separação, manipulação e reciclagem do catalisador ou a possibilidade de operação contínua do reator que são características atraentes para qualquer aplicação industrial (ZHAO et al., 2017).

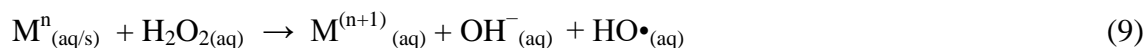
Diante do exposto, o desenvolvimento de catalisadores para processos Fenton heterogêneos tem levado a sistemas que apresentam diversas vantagens quando comparadas ao Fenton clássico. Esse processo, descoberto em 1894, consiste no uso de materiais sólidos, principalmente, a base de metais de transição, para degradação de compostos orgânicos. Assim, são minimizados os problemas mais relevantes encontrados no processo homogêneo, ou seja, as reações podem ser processadas em pH

neutro, evitando a formação de lodo (GARCIA-SEGURA et al., 2016; HE et al., 2016; ZHANG et al., 2017).

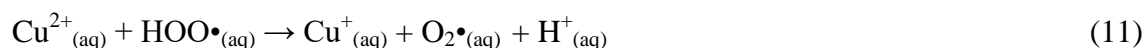
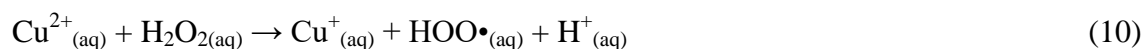
Segundo Fahel e colaboradores (2016), os principais catalisadores heterogêneos utilizados atualmente são a base de óxidos metálicos, como TiO_2 , Fe_2O_3 , CeO_2 , partículas de metal nobre, como o ouro, e materiais no geral contendo metais de transição, como cobalto e cobre. Isso se deve, principalmente, ao fato dessas espécies apresentarem capacidades catalíticas favoráveis, além de serem recuperáveis após o processo. Além disso, o melhoramento da estabilidade dos centros ativos e do desempenho dos catalisadores foi observado em materiais à base de sílica, carbono e argila (FAHEL et al., 2016).

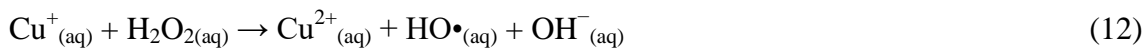
2.3.3 Processo Fenton catalisado por espécies de cobre

O cobre é um metal de transição essencial para a maioria dos organismos vivos, principalmente por estar envolvido em processos biológicos de transferência de elétrons. Possui baixa solubilidade em ambientes aeróbicos e funciona como ativador de metais em enzimas fúngicas e síntese de pigmentos. Além disso, materiais a base de cobre têm sido amplamente empregados em reações tipo Fenton. Isso se deve à habilidade em decompor o peróxido de hidrogênio, gerando radicais hidroxilas, $\text{HO}\bullet$, como ilustrado genericamente na Equação 9, sendo que M representa a espécie metálica. Essa reação envolvendo espécies contendo cobre é amplamente conhecida como cupro-Fenton. Pode ser utilizada em processos de degradação de vários compostos orgânicos, como corantes sintéticos, azoquinonas, antraquinonas e derivados do fenol (FRIEDRICH et al., 2017; MA et al., 2018; VALENZUELA et al., 2008; ZHOU et al., 2018).



De acordo com Santos e colaboradores (2016), as reações cupro-Fenton acontecem com uma velocidade três vezes maior que o processo Fenton clássico. Nas Equações 10, 11 e 12 são ilustrados os processos de formação de $\text{HO}\bullet$, a partir de H_2O_2 , catalisados por íons Cu^{2+} , bem como sua regeneração (SANTOS et al., 2016).





Pesquisas recentes também relatam a utilização de metais de transição de valência zero como catalisadores da reação de decomposição de peróxido de hidrogênio em processos do tipo Fenton. Dentre os metais já estudados, o cobre é descrito na literatura como um material que apresenta desempenho catalítico satisfatório, quando comparado ao ferro metálico, sendo empregado em reações de degradação de compostos orgânicos (MA et al., 2018). Zhou e colaboradores (2018) apresentam o uso de metais zero valentes como uma alternativa para superar a instabilidade de íons metálicos na geração de radicais. No estudo, o cobre metálico é utilizado como precursor de Cu^+ *in situ*, que é eficiente na ativação de persulfato e peroximonossulfato para degradação de 2,4-diclorofenol (ZHOU et al., 2018).

Em um estudo de Hong e colaboradores (2017), nanopartículas de cobre metálico foram sintetizadas e suportadas na estrutura da argila natural montmorilonita. O material foi empregado como catalisador de reações tipo Fenton para degradação da atrazina, um herbicida amplamente utilizado e persistente no ambiente. Cerca de 90% do composto orgânico foi removido com menos de uma hora de reação, indicando a alta eficiência catalítica (HONG et al., 2017). Dong e colaboradores (2014) também relataram pela primeira vez a eficiência da utilização de cobre zero valente como catalisador em reações de degradação de corantes azoicos em pH neutro (DONG; AI; ZHANG, 2014).

Diante do exposto, materiais multifuncionais a base de espécies de cobre, como os pertencentes à família das argilas aniônicas, vem sendo estudados e desenvolvidos. Dentre as inúmeras finalidades desses compostos, a obtenção de catalisadores metálicos eficientes em processos de oxidação de moléculas orgânicas tem se destacado. Isso se deve principalmente ao fato da crescente preocupação ambiental e a necessidade de desenvolvimento de tecnologias capazes de superar as deficiências dos tratamentos aquáticos tradicionais.

3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Um desenvolvimento tecnológico que acompanhe diretamente o crescimento populacional, atendendo às suas necessidades é um desafio e um dos principais objetivos da ciência em todos os âmbitos. A criação de novos materiais ou o

aperfeiçoamento de materiais já existentes é um ponto de partida para esse progresso e inovação, além de permitir a otimização de diversas práticas já realizadas. Os compostos inorgânicos, principalmente a base de metais de transição, têm sido cada vez mais investigados, devido às suas multifuncionalidades e capacidade de desenvolverem propriedades específicas de acordo com a área de interesse.

Nesse contexto, a catálise desempenha um papel importante na concepção de processos eficientes e ambientalmente corretos, relacionados a diversas reações químicas consideradas essenciais na atualidade. Essas técnicas catalíticas permitem tornar muitas reações de interesse cineticamente e termodinamicamente favoráveis. Isso promove diversas vantagens consideradas indispensáveis quando se trata de aplicações industriais, como o aumento dos rendimentos, otimização do tempo de reação e, conseqüentemente, redução de custos. Essas características se tornam ainda mais relevantes quando o objetivo é o tratamento de resíduos produzidos por diversos ramos industriais e que podem trazer risco ao meio ambiente e à saúde humana.

Dessa forma, em termos práticos, o trabalho baseou-se na síntese de um hidróxido duplo lamelar de cobre a ser empregado como precursor de catalisador para reações tipo Fenton na degradação de azul de metileno e de fenol. O interesse por esse material se deu principalmente por suas características intrínsecas próprias dessa classe de compostos argilosos, que permitem inclusive produzir espécies metálicas estáveis. Além disso, a utilização do cobre como catalisador é atrativa e essa habilidade pode ser expandida a reações de oxidação de compostos orgânicos, como em processos oxidativos avançados que visam a mineralização de poluentes.

O hidróxido acetato de cobre lamelar foi sintetizado pelo método de precipitação direta, sendo esse o mais simples e rápido. O material apresentou cristalinidade considerável, e as caracterizações confirmaram também a intercalação do acetato no espaço interlamelar. Seu emprego como precursor de catalisador foi eficiente na produção de partículas de cobre metálico a partir do processo de tratamento térmico em atmosfera controlada. A habilidade catalítica foi confirmada na oxidação dos compostos orgânicos sob diversas condições reacionais. Portanto, o trabalho proporcionou um estudo aprofundado da estrutura do sal básico em questão, indicando sua promissora capacidade no desenvolvimento de catalisadores para degradação de algumas moléculas orgânicas.

REFERÊNCIAS

- AGUIRRE, J. M.; GUTIÉRREZ, A.; GIRALDO, O. Simple route for the synthesis of copper hydroxy salts. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 3, p. 546–551, 2011.
- ARIZAGA, G. G. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. **Solid State Ionics**, v. 178, n. 15–18, p. 1143–1162, 2007.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557–572, 2014.
- BASU, D. et al. Advances in layered double hydroxide (LDH)-based elastomer composites. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 3, p. 594–626, 2014.
- BETHI, B. et al. Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, v. 109, p. 178–189, 2016.
- BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608–633, 2017.
- BUJDÁK, J. Effect of the layer charge of clay minerals on optical properties of organic dyes. A review. **Applied Clay Science**, v. 34, n. 1–4, p. 58–73, 2006.
- CHO, I. S. et al. Synthesis of $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$ hierarchical superstructures with photocatalytic activity in visible light. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 15, p. 2154–2162, 2008.
- COLOMBO, K. et al. Intercalation of molybdate ions into Ni/Zn layered double hydroxide salts: Synthesis, characterization, and preliminary catalytic activity in methyl transesterification of soybean oil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 7, p. 1315–1322, 2017.
- CONTEROSITO, E. et al. Facile preparation methods of hydrotalcite layered materials and their structural characterization by combined techniques. **Inorganica Chimica Acta**, v. 470, p. 36–50, 2018.
- CREPALDI, E. F.; VALIM, J. B. HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES: SÍNTESE, ESTRUTURA, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300–311, 1998.
- CUI, K. et al. Regenerable urchin-like Fe_3O_4 @PDA-Ag hollow microspheres as catalyst and adsorbent for enhanced removal of organic dyes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 350, p. 66–75, 2018.
- DE NOIRFONTAINE, M. N. et al. An X-ray powder diffraction study of damage produced in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ by electron irradiation using the 2.5 MeV SIRIUS accelerator. **Journal of Nuclear Materials**, v. 509, p. 78–93, 2018.

DEMEL, J. et al. Facile synthesis of CuO nanosheets via the controlled delamination of layered copper hydroxide acetate. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 452, p. 174–179, 2015.

DEWIL, R. et al. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 93–99, 2017.

DONG, G.; AI, Z.; ZHANG, L. Total aerobic destruction of azo contaminants with nanoscale zero-valent copper at neutral pH: Promotion effect of in-situ generated carbon center radicals. **Water Research**, v. 66, p. 22–30, 2014.

DONG, H. et al. Clay nanosheets as charged filler materials for high-performance and fouling-resistant thin film nanocomposite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 494, p. 92–103, 2015.

ESMAEILNEZHAD, E. et al. Polymer coated magnetite-based magnetorheological fluid and its potential clean procedure applications to oil production. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 45–56, 2018.

EVRARD, Q. et al. Layered Simple Hydroxides Functionalized by Fluorene-Phosphonic Acids: Synthesis, Interface Theoretical Insights, and Magnetoelectric Effect. **Advanced Functional Materials**, v. 27, n. 41, p. 1–13, 2017.

EVRARD, Q. et al. Noncentrosymmetric Cu(II) Layered Hydroxide: Synthesis, Crystal Structure, Nonlinear Optical, and Magnetic Properties of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)$. **Crystal Growth and Design**, v. 18, n. 3, p. 1809–1817, 2018.

FAHEL, J. et al. Enhanced catalytic oxidation ability of ternary layered double hydroxides for organic pollutants degradation. **Dalton Trans.**, v. 45, n. 19, p. 8224–8235, 2016.

FRIEDRICH, L. C. et al. ESTUDO MECANÍSTICO DAS REAÇÕES FENTON E CUPRO-FENTON POR ANÁLISE VOLTAMÉTRICA IN SITU. **Quim. Nova**, v. 40, n. 7, p. 769–773, 2017.

GAGOL, M.; PRZYJAZNY, A.; BOCZKAJ, G. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation – A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 338, 17, p. 599–627, 2018.

GARCIA-SEGURA, S. et al. Fluidized-bed Fenton process as alternative wastewater treatment technology—A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 67, p. 211–225, 2016.

GHADIRI, M.; CHRZANOWSKI, W.; ROHANIZADEH, R. Biomedical applications of cationic clay minerals. **RSC Advances**, v. 5, n. 37, p. 29467–29481, 2015.

GÓMEZ-AVILÉS, A.; ARANDA, P.; RUIZ-HITZKY, E. Layered double hydroxide/sepiolite heterostructured materials. **Applied Clay Science**, v. 130, p. 83–92, 2016.

GUO, L. et al. Layered double hydroxide coatings on magnesium alloys: A review. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 34, n. 9, p. 1455–1466, 2018.

HAN, J. et al. Catalytic properties of CuMgAlO catalyst and degradation mechanism in

- CWPO of methyl orange. **Applied Catalysis A: General**, v. 527, p. 72–80, 2016.
- HARAKETI, M.; HOSNI, K.; SRASRA, E. Intercalation behavior of salicylic acid into calcined Cu-Al-layered double hydroxides for a controlled release formulation. **Surface Engineering and Applied Electrochemistry**, v. 53, n. 4, p. 360–370, 2017.
- HE, J. et al. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 39, p. 97–109, 2016.
- HE, Y. et al. Synthesis of MnO₂ nanosheets on montmorillonite for oxidative degradation and adsorption of methylene blue. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 510, p. 207–220, 2018.
- HERMOSILLA, D. et al. The application of advanced oxidation technologies to the treatment of effluents from the pulp and paper industry: A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 1, p. 168–191, 2014.
- HONG, R. et al. Chemosphere Rapid degradation of atrazine by hydroxyl radical induced from montmorillonite templated subnano-sized zero-valent copper. **Chemosphere**, v. 180, p. 335–342, 2017.
- HUANG, K. et al. Copper hydroxyl sulfate as a heterogeneous catalyst for the catalytic wet peroxide oxidation of phenol. **RSC Advances**, v. 5, n. 11, p. 8455–8462, 2015.
- JI, Y. et al. The role of nitrite in sulfate radical-based degradation of phenolic compounds: An unexpected nitration process relevant to groundwater remediation by in-situ chemical oxidation (ISCO). **Water Research**, v. 123, p. 249–257, 2017.
- KHAN, A. I.; O'HARE, D. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: Recent developments and applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 11, p. 3191–3198, 2002.
- KHAN, S.; MALIK, A. Toxicity evaluation of textile effluents and role of native soil bacterium in biodegradation of a textile dye. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 5, p. 4446–4458, 2018.
- KUMAR, N. S.; ASIF, M.; AL-HAZZAA, M. I. Adsorptive removal of phenolic compounds from aqueous solutions using pine cone biomass : kinetics and equilibrium studies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 22, p. 21949–21960, 2018.
- LANG, M. et al. Pseudomorphic Transformation of Layered Simple Hydroxides into Prussian Blue Analogue Nanoplatelets. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2016, n. 13–14, p. 2030–2038, 2016.
- LI, C. et al. Recent advances for layered double hydroxides (LDHs) materials as catalysts applied in green aqueous media. **Catalysis Today**, v. 247, p. 163–169, 2015.
- LIU, B. One-dimensional copper hydroxide nitrate nanorods and nanobelts for radiochemical applications. **Nanoscale**, v. 4, n. 22, p. 7194–7198, 2012.
- LIU, H. et al. Natural clay-based Ni-catalysts for dry reforming of methane at moderate temperatures. **Catalysis Today**, v. 306, p. 51–57, 2018.

- LU, H. et al. Efficient degradation of nitrobenzene by Cu-Co-Fe-LDH catalyzed peroxymonosulfate to produce hydroxyl radicals. **Chemical Engineering Journal**, v. 357, p. 140–149, 2019.
- LU, P. et al. Recent advances in layered double hydroxides (LDHs) as two-dimensional membrane materials for gas and liquid separations. **Journal of Membrane Science**, v. 567, p. 89–103, 2018.
- LV, Z. et al. Highly efficient removal of As(V) by using NiAl layered double oxide composites. **Applied Surface Science**, v. 448, p. 599–608, 2018.
- MA, X. et al. Ultrasound-enhanced nanosized zero-valent copper activation of hydrogen peroxide for the degradation of nor floxacin. **Ultrasonics - Sonochemistry**, v. 40, p. 763–772, 2018.
- MAHJOUBI, F. Z. et al. Zn–Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterisation and dye removal properties. **Journal of Taibah University for Science**, v. 11, n. 1, p. 90–100, 2017.
- MARUYAMA, S. A. et al. Intercalation of indigo carmine anions into zinc hydroxide salt: A novel alternative blue pigment. **Dyes and Pigments**, v. 128, p. 158–164, 2016.
- MIAO, J. et al. Nanostructured Co-Mn containing perovskites for degradation of pollutants: Insight into the activity and stability. **Journal of Hazardous Materials**, v. 349, p. 177–185, 2018.
- MIRZAEI, A. et al. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – A review. **Chemosphere**, v. 174, p. 665–688, 2017.
- MISHRA, G.; DASH, B.; PANDEY, S. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. **Applied Clay Science**, v. 153, p. 172–186, 2018.
- NGULUBE, T. et al. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 35–57, 2017.
- NITYASHREE, N.; GAUTAM, U. K.; RAJAMATHI, M. Synthesis and thermal decomposition of metal hydroxide intercalated saponite. **Applied Clay Science**, v. 87, p. 163–169, 2014.
- NOGUEIRA, R. F. P. et al. FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES AMBIENTAIS DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON. **Quim. Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.
- POONOOSAMY, J. et al. Zr-containing layered double hydroxides: Synthesis, characterization, and evaluation of thermodynamic properties. **Applied Clay Science**, v. 151, p. 54–65, 2018.
- RABU, P.; DELAHAYE, E.; ROGEZ, G. Hybrid interfaces in layered hydroxides: magnetic and multifunctional superstructures by design. **Nanotechnology Reviews**, v. 4, n. 6, p. 557–580, 2015.
- RAFATULLAH, M. et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A

- review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 70–80, 2010.
- REN, Q. et al. Calcined mgal-layered double hydroxide/graphene hybrids for capacitive deionization. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 18, p. 6417–6425, 2018.
- ROGEZ, G. et al. Layered hydroxide hybrid nanostructures: A route to multifunctionality. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 2, p. 1031–1058, 2011.
- SADRI, S. et al. The adsorption of nortriptyline on montmorillonite, kaolinite and gibbsite. **Applied Clay Science**, v. 165, p. 64–70, 2018.
- SAMOILA, P. et al. Remarkable catalytic properties of rare-earth doped nickel ferrites synthesized by sol-gel auto-combustion with maleic acid as fuel for CWPO of dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 21–32, 2017.
- SANTOS, P. L. DOS S. et al. Copper doped akaganeite Application in catalytic Cupro Fenton. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 424, p. 194–202, 2016.
- SHAHIDI, D.; ROY, R.; AZZOUZ, A. Advances in catalytic oxidation of organic pollutants - Prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 174–175, p. 277–292, 2015.
- SIKDER, M. T. et al. Remediation of water pollution with native cyclodextrins and modified cyclodextrins: A comparative overview and perspectives. **Chemical Engineering Journal**, v. 355, p. 920–941, 2019.
- SIPOS, P.; PÁLINKÓ, I. As-prepared and intercalated layered double hydroxides of the hydrocalumite type as efficient catalysts in various reactions. **Catalysis Today**, v. 306, p. 32–41, 2018.
- SOARES, O. S. G. P. et al. Highly active N-doped carbon nanotubes prepared by an easy ball milling method for advanced oxidation processes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 192, p. 296–303, 2016.
- THEISS, F. L.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L. Synthesis of layered double hydroxides containing Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} and Al^{3+} layer cations by co-precipitation methods - A review. **Applied Surface Science**, v. 383, p. 200–213, 2016.
- TICHIT, D.; COQ, B. Catalysis by hydrotalcites and related materials. **Cattech**, v. 7, n. 6, p. 206–217, 2003.
- VACCARI, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1–3, p. 53–71, 1998.
- VACCARI, A. Clays and catalysis: A promising future. **Applied Clay Science**, v. 14, n. 4, p. 161–198, 1999.
- VALENZUELA, R. et al. Copper catechol-driven Fenton reactions and their potential role in wood degradation. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 61, p. 345–350, 2008.
- WANG, K. et al. Polydopamine-coated magnetic nanochains as efficient dye adsorbent with good recyclability and magnetic separability. **Journal of Colloid And Interface**

Science, v. 516, p. 263–273, 2018.

WANG, N.; HU, Y.; ZHANG, Z. Sustainable catalytic properties of silver nanoparticles supported montmorillonite for highly efficient recyclable reduction of methylene blue. **Applied Clay Science**, v. 150, p. 47–55, 2017.

WANG, S. et al. Controllable sonochemical synthesis of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ composites toward synergy of adsorption and photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 164, n. 3, p. 234–240, 2015.

WANG, X.; UFER, K.; KLEEGERG, R. Routine investigation of structural parameters of dioctahedral smectites by the Rietveld method. **Applied Clay Science**, v. 163, p. 257–264, 2018.

WEI, Y.; ZHU, Y.; JIANG, Y. Photocatalytic self-cleaning carbon nitride nanotube intercalated reduced graphene oxide membranes for enhanced water purification. **Chemical Engineering Journal**, v. 356, p. 915–925, 2019.

YAMANAKA, S. et al. Anion exchange reactions in layered basic copper salts. **Solid State Ionics**, v. 53–56, p. 527–533, 1992.

YAN, J. et al. Polydopamine-coated electrospun poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) membranes as efficient dye adsorbent with good recyclability. **Journal of Hazardous Materials**, v. 283, p. 730–739, 2015.

YAN, J. et al. Heterogeneously catalyzed persulfate with a CuMgFe layered double hydroxide for the degradation of ethylbenzene. **Journal of Hazardous Materials**, v. 338, p. 372–380, 2017.

ZENG, Q. et al. A self-sustaining monolithic photoelectrocatalytic / photovoltaic system based on a $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ photoanode and Si PVC for efficiently producing clean energy from refractory organics degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 238, p. 309–317, 2018.

ZHAN, Y. et al. Catalytic wet peroxide oxidation of azo dye (Direct Blue 15) using solvothermally synthesized copper hydroxide nitrate as catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, n. 1–3, p. 348–354, 2011.

ZHANG, H. et al. Reuse of Fenton sludge as an iron source for NiFe_2O_4 synthesis and its application in the Fenton-based process. **Journal of Environmental Sciences**, v. 53, p. 1–8, 2017.

ZHAO, Q. et al. Metal-free carbon materials-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation processes: A review on heterogeneous catalysts and applications. **Chemosphere**, v. 189, p. 224–238, 2017.

ZHAO, T. et al. Efficient decolorization of typical azo dyes using low-frequency ultrasound in presence of carbonate and hydrogen peroxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 346, p. 42–51, 2018.

ZHOU, C. H. An overview on strategies towards clay-based designer catalysts for green and sustainable catalysis. **Applied Clay Science**, v. 53, n. 2, p. 87–96, 2011.

ZHOU, P. et al. Degradation of 2,4-dichlorophenol by activating persulfate and

peroxomonosulfate using micron or nanoscale zero-valent copper. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 1209–1219, 2018.

SEGUNDA PARTE – ARTIGO

Catalisador de cobre metálico obtido *via* tratamento térmico de sal básico lamelar para remoção de azul de metileno e fenol por reações tipo Fenton

Sibele L. Bastos^{1*}, Paloma A. Lopes¹, Rosembergue G. L. Gonçalves², Mário C. Guerreiro¹, Jairo Tronto³, Frederico G. Pinto³, Jonas L. Neto^{1*}

¹ Laboratório de Catálise Ambiental, Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, Brasil

² Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita, Araraquara, SP, Brasil

³ Universidade Federal de Viçosa, Instituto de Ciências exatas e tecnológicas, Campus de Rio Paranaíba, Rio Paranaíba, MG, Brasil

* Autores correspondentes

Sibele L. Bastos: sibele_bastos@hotmail.com

Jonas L. Neto: neto.jl@dqi.ufla.br

RESUMO

A contaminação de recursos hídricos por compostos orgânicos tem ocasionado diversos problemas ambientais. Diante disso, processos que buscam a eliminação desses compostos vêm sendo estudados e, dentre esses, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados como, por exemplo, as reações do tipo Fenton. Esse tem se mostrado como uma boa alternativa para o tratamento de efluentes, convertendo os compostos orgânicos a dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos. Assim sendo, pretendeu-se, nesse trabalho, sintetizar e caracterizar o hidróxido acetato de cobre lamelar ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Ac}\cdot\text{H}_2\text{O}$) e empregá-lo como precursor de catalisador metálico (SBL-Cu700) por meio de tratamento térmico em atmosfera de N_2 e temperatura máxima de 700°C . O SBL-Cu700 foi empregado em reações do tipo Fenton na oxidação das moléculas modelo de poluentes orgânicos, azul de metileno e fenol. A avaliação dos resultados de XRD dos materiais permitiu concluir sobre a formação do material lamelar com boa organização estrutural para o $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Ac}\cdot\text{H}_2\text{O}$ e um colapso na estrutura original para o SBL-Cu700. Por meio da análise *in situ* de XANES foi possível avaliar a influência do tratamento térmico no material, sendo confirmado a redução de Cu^{2+} , presente na estrutura original, a Cu^0 em temperaturas acima de 300°C , evento que fica melhor

evidenciado em 700°C. Esses resultados corroboraram com as demais caracterizações. Os testes catalíticos de oxidação das moléculas de azul de metileno e de fenol foram realizados investigando a variação de alguns parâmetros reacionais, sendo confirmado a atividade catalítica do material para a remoção das moléculas orgânicas estudadas.

1. Introdução

O crescimento acelerado da atividade industrial aliado ao descarte inadequado de efluentes tem contribuído significativamente para o aumento da poluição ambiental, principalmente quando se diz respeito aos recursos hídricos. Essas águas residuais podem conter uma ampla gama de compostos químicos orgânicos e inorgânicos que são persistentes e capazes de acarretar graves prejuízos à biota e a saúde humana (SIKDER et al., 2019; WANG et al., 2018; ZENG et al., 2018). Dentre os compostos que apresentam alto potencial poluente, os corantes e os compostos fenólicos despertam atenção de parte da comunidade científica (SAMOILA et al., 2017; ZENG et al., 2018). Isso porque corantes podem reduzir a atividade fotossintética de algas e plantas aquáticas em decorrência da forte coloração, que impede a penetração da luz solar, além de seus metabólitos serem muitas vezes mais tóxicos que os precursores (WANG et al., 2018; WANG; HU; ZHANG, 2017). Já os compostos fenólicos podem ser tóxicos aos seres vivos e afetam diretamente as propriedades da água (KUMAR; ASIF; AL-HAZZAA, 2018; YAN et al., 2017).

Muitos desses efluentes orgânicos são recalcitrantes e tóxicos a microrganismos e, devido a isso, tornam os tratamentos biológicos tradicionais inviáveis. Outra técnica empregada é a adsorção que se mostra eficiente na remoção de poluentes, mas não se caracteriza como um processo destrutivo. Baseia-se na transferência do poluente do meio para a superfície do adsorvente, gerando então uma poluição secundária que requer tratamento adicional (MIRZAEI et al., 2017; SAMOILA et al., 2017; ZHAO et al., 2018). Nesse cenário, os Processos Oxidativos Avançados (POA) ganham destaque pela capacidade de total mineralização dos compostos orgânicos (MIAO et al., 2018; SOARES et al., 2016). Esses abrangem diversos processos semelhantes entre si e que se fundamentam na geração catalítica de radicais que são altamente reativos e não seletivos. As reações tipo Fenton, dentre os POA, apresentam características interessantes, como o baixo custo e a fácil aplicação. Além disso, supera as principais

deficiências encontradas no processo Fenton clássico, permitindo que as reações aconteçam em pH próximo do neutro, impedindo a formação de lodo. O processo tipo Fenton é caracterizado pela utilização de um catalisador heterogêneo, geralmente a base de metais de transição, para geração de HO• a partir de H₂O₂ (HUANG et al., 2015; MIRZAEI et al., 2017).

Entre os metais de transição utilizados, o cobre (Cu) metálico apresenta excelente desempenho em reações de oxidação de compostos orgânicos. Esta característica surge da disponibilidade dos estados de oxidação Cu⁺ e Cu²⁺, que associados ao alto potencial redox do cobre, permite gerar facilmente os radicais reativos (FAHEL et al., 2016; FANG; GUO, 2018). Desta forma, vários catalisadores contendo Cu em sua rede estrutural são aplicados para tratamento de efluentes na literatura (HUANG et al., 2015; MA et al., 2018; SANTOS et al., 2016; SU et al., 2019; ZHOU et al., 2018). Entre essas estruturas podemos destacar os hidróxidos duplos lamelares (HDL) e os sais básicos lamelares (SBL). Catalisadores de cobre baseados em SBL e HDL mostraram baixa taxa de lixiviação, uma característica importante para a vida útil do catalisador e sua aplicabilidade (DE OLIVEIRA; WYPYCH, 2016; FAHEL et al., 2016; HAN et al., 2016; ZHAN et al., 2011). O potencial desses materiais na oxidação de compostos fenólicos, corantes e pesticidas já foi demonstrado em outros trabalhos (HAN et al., 2016; PHUONG et al., 2016; PATRINOIU et al., 2013; ZHAN et al., 2011). No entanto, poucas pesquisas relatam o efeito do tratamento térmico do ponto de vista estrutural e catalítico. Estudos em reações tipo Fenton sob condições brandas de temperatura, pH e quantidade de H₂O₂ também são negligenciados.

Os SBL, também conhecidos como sais de hidróxidos lamelares, podem ser definido pela fórmula geral $[M^{2+}_x(OH)_{2x-yn}][A^{n-}]_y \cdot mH_2O$, sendo que M²⁺ representa um cátion de metal divalente e Aⁿ⁻ um ânion de carga n⁻ presente entre as camadas. A estrutura deste material pode ser explicada a partir do mineral brucita, Mg(OH)₂. Nesta estrutura, os cátions Mg²⁺ são coordenados por íons hidroxila em sítios octaédricos. Estes octaedros dividem suas arestas para formar as folhas inorgânicas com cargas residuais positivas devido à existência de vacâncias. As cargas positivas são compensadas por grupos aniônicos que completam a coordenação do metal e estão localizados acima ou abaixo das camadas do tipo brucita (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007; RABU; DELAHAYE; ROGEZ, 2015). Devido às suas excelentes propriedades, os SBL tem recebido atenção na remediação de

contaminantes ambientais como adsorvente (DE OLIVEIRA; WYPYCH, 2016), catalisadores (ZHAN et al., 2011) e suporte de catalisadores (MARTÍNEZ et al., 2011).

Neste estudo, utilizou-se o SBL de hidróxido acetato de cobre (II) ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Ac}\cdot\text{H}_2\text{O}$), preparado por um método simples de precipitação, como precursor do catalisador metálico obtido a partir do tratamento térmico. O material produzido foi aplicado como catalisador heterogêneo na reação tipo Fenton para degradação de azul de metileno (MB) e fenol (Ph). A eficiência da reação foi avaliada pela variação da quantidade de catalisador, dosagem de H_2O_2 , concentração inicial de contaminante e temperatura do meio reacional. Este trabalho tem como objetivo destacar a influência do tratamento térmico na estrutura do SBL por meio de estudos *in situ* das espécies de cobre formadas por espectroscopia de absorção de raios X (XANES), bem como avaliação catalítica em reações tipo Fenton.

2. Experimental

2.1. Síntese de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Ac}\cdot\text{H}_2\text{O}$ e tratamento térmico do catalisador

O $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Ac}\cdot\text{H}_2\text{O}$ foi sintetizado de acordo com o método descrito na literatura (YAMANAKA et al., 1992). Uma solução de NaOH foi adicionada gota a gota a uma solução aquosa de acetato de cobre $0,10 \text{ molL}^{-1}$ sob forte agitação, até que a proporção OH/Cu fosse igual a 1. O sólido verde foi filtrado, lavado e seco a vácuo por 72 h. Após o processo de síntese, o material foi submetido a tratamento térmico em atmosfera inerte de N_2 e rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, durante 90 min. A temperatura máxima do processo foi de 700°C , sendo essa escolhida mediante testes preliminares de atividade catalítica, resultados não apresentados nesse trabalho. O catalisador foi denominado SBL-Cu700.

2.2. Caracterização

A difração de raios X (XRD) foi realizada usando um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com cristal de grafite como monocromador para selecionar a radiação $\text{Cu-K}\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), com uma taxa de varredura de $0,02^\circ\text{s}^{-1}$. Curvas termogravimétricas foram registradas no SDT Q600 Equipamento TG/DTA simultâneo da faixa de temperatura de 25°C a 800°C a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e fluxo de N_2 de $100 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$. As microestruturas das amostras foram observadas com

um microscópio eletrônico de varredura (SEM) (XL-30, Philips). As áreas superficiais específicas dos materiais foram analisadas por isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196 ° C em instrumento Micromeritics ASAP 2000 utilizando o método de Brunauer-Emmett-Teller (modelo BET). A Espectroscopia de Absorção Molecular na região do Infravermelho com Reflectância Total Atenuada (ATR-FTIR) foi realizada em um equipamento Varian acoplado a um acessório de ATR de diamante, Pike GladiATR Technologies, na região de 400-4400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ a 2000 cm⁻¹.

Medidas *in situ* de espectroscopia de absorção de raios X (XANES) em torno da borda K do cobre (8988 eV) na linha de luz XDS, na fonte de luz sincrotron brasileira (LNLS, Campinas, SP) foram realizadas. Os experimentos XANES foram efetuados durante o tratamento térmico do SBL. O tratamento térmico foi realizado em uma faixa de temperatura de 25°C a 700°C a uma taxa de aquecimento de 5°Cmin⁻¹ e fluxo de 10 cm³min⁻¹ de N₂. Cada espectro foi coletado em 20 min em uma faixa de energia de 8950 a 9050 eV. O software Athena foi usado para calibrar a folha de Cu, que foi usada como padrão e referência, e a amostra foi alinhada com base na referência medida. O estudo do intermediário durante a decomposição do tratamento térmico foi realizado utilizando-se do método de Resolução Multivariada de Curvas com Mínimos Quadrados Alternantes (MCR-ALS).

2.3. Análise da concentração de corante e fenol

A concentração de MB no sobrenadante - determinada usando uma curva padrão - foi obtida em um espectrofotômetro UV-vis (Shimadzu UV-1800) com a absorbância sendo medida a $\lambda = 665$ nm em cubetas de quartzo com um comprimento de caminho óptico de 10 mm.

A solução de Ph foi analisada por cromatografia líquida de alta eficiência (Shimadzu – LC- 20AT Prominence) com detecção de absorbância UV a 280 nm. A separação foi realizada numa coluna Shim-pack CLC-ODS(M) C18 (Shimadzu) com fase móvel binária de 30% de metanol e 50% de água ultrapura (0,1% de ácido fosfórico) em fluxo de 1 mLmin⁻¹.

2.4. Experimentos de remoção de corante e de fenol

A degradação catalítica de corante e fenol por reação tipo Fenton foi realizada em erlenmeyer de 250 mL sob temperatura controlada e na ausência de luz. Para este procedimento reacional, adicionou-se uma quantidade determinada de catalisador a 100 mL de solução aquosa contendo o corante ou fenol. Quando a temperatura era constante, a reação foi iniciada pela adição de uma dosagem conhecida de H₂O₂.

Neste trabalho foram avaliados a influência da concentração inicial de contaminantes (50, 100 e 200 mgL⁻¹ de azul de metileno ou de fenol), sendo mantidas fixas a quantidade de catalisador em 100 mg, a dosagem de H₂O₂ em 1,5 mL e a temperatura em 25°C; quantidade de catalisador (50, 100 e 150 mg), mantendo-se fixas a concentração dos compostos orgânicos em 100 mgL⁻¹, a dosagem de H₂O₂ em 1 mL e a temperatura em 25°C; dosagem de H₂O₂ (50%) (0,5; 1,0 e 1,5 mL), sendo fixadas a concentração dos compostos orgânicos em 100 mgL⁻¹, a quantidade do catalisador em 100 mg e a temperatura do meio em 25°C; e temperatura do meio reacional (15, 25 e 35°C), mantendo-se fixas a concentração dos compostos orgânicos em 100 mgL⁻¹, a quantidade de catalisador em 100 mg e a dosagem de H₂O₂ em 1 mL.

Mediante a variação dos parâmetros acima mencionados, a cinética da reação de remoção de ambos os compostos orgânicos foi avaliada a partir dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem ilustrados pelas Equações 1 e 2, respectivamente.

$$\ln[A] = [A_0] - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + k_2 t \quad (2)$$

Sendo que A e A₀ são as concentração de corante ou fenol (molL⁻¹) no tempo t e inicial, respectivamente, e k₁ (min⁻¹) e k₂ (M⁻¹min⁻¹) são as constantes de taxa cinética de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, respectivamente (SARATALE et al., 2019).

A capacidade adsortiva do SBL-Cu700 também foi analisada a partir da adição de 100 mg do catalisador a 100 mL de solução 100 mgL⁻¹ de cada um dos compostos orgânicos. Devido à baixa taxa de adsorção, em torno de 3% para os compostos orgânicos utilizados, os resultados não são apresentados.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização do $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Ac}\cdot\text{H}_2\text{O}$ e SBL-Cu700

3.1.1. Difração de raios X (XRD)

Os padrões de XRD do material precursor e do catalisador são mostrados na Figura 1. A análise de XDR do $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Ac}\cdot\text{H}_2\text{O}$ revelou a presença de difrações em torno de 9.5° , 19.0° e 28.6° . Essas reflexões podem ser atribuídas aos planos basais (002), (004) e (006), característicos dessa classe de compostos com empilhamento das folhas inorgânicas (JCPDS 00-050-0407). O espaçamento basal do plano (002) (d_{002}) encontrado foi em torno de $9,25 \text{ \AA}$ e mostrou-se próximo aos valores reportados na literatura para SBL intercalados com o ânion acetato (DEMEL et al., 2015; PEREIRA; DE FARIA; CONSTANTINO, 2006).

O difratograma do material após tratamento térmico (SBL-Cu700) revela um colapso na estrutura lamelar, uma vez que, não são mais observados os planos basais característicos do material precursor. São apresentadas difrações em valores de 2θ iguais a 43.3° e 50.5° , correspondentes ao cobre metálico (JCPDS 000-85-1326). Esse resultado está de acordo com alguns estudos descritos na literatura, nos quais espécies de cobre podem ser reduzidas a Cu^0 , quando submetidos a temperatura superior a 500°C em atmosfera inerte (CAMPISANO et al., 2018). Uma reflexão de menor intensidade em torno de 36.5° é atribuída à espécie Cu_2O (JCPDS 000-05-0667), resultante da redução parcial do Cu^{2+} presente na estrutura original ou da oxidação do cobre metálico na superfície do catalisador (PEREIRA; DE FARIA; CONSTANTINO, 2006).

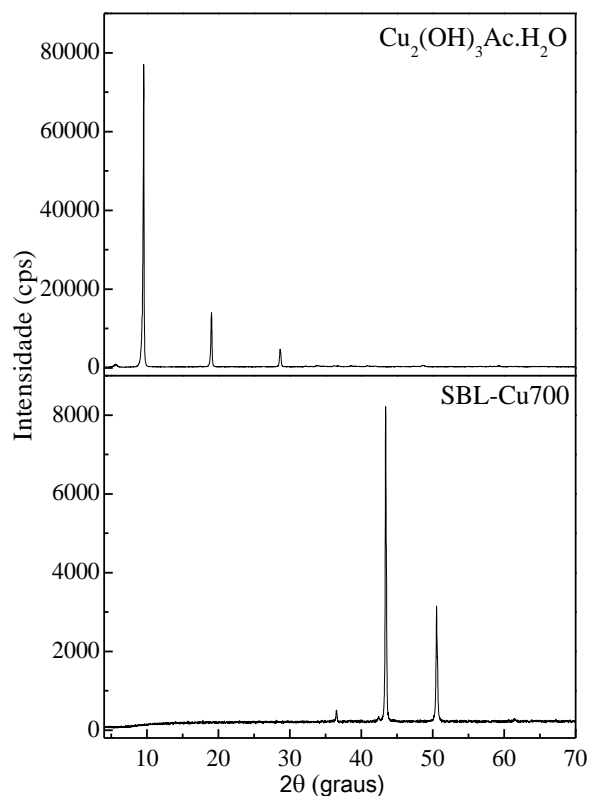


Figura 1. XRD do precursor $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Ac}\cdot\text{H}_2\text{O}$ e do catalisador SBL-Cu700.

3.1.2. Análises térmicas (TG/DTG/DTA)

As curvas TG, DTG e DTA do $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Ac}\cdot\text{H}_2\text{O}$ são apresentadas na Figura 2. É possível evidenciar na curva TG uma perda de massa de aproximadamente 8% entre 45 e 140°C referente à saída de moléculas de água de hidratação do material e interlamelares (MASCIOCCHI et al., 1997). Esses dois eventos independentes são confirmados na curva DTG pela presença de dois picos entre 50 e 140 °C, que se sobrepõem parcialmente. Além disso, no mesmo intervalo de temperatura, a curva DTA segue o mesmo padrão da curva DTG, indicando eventos endotérmicos (FROST et al., 2003).

Uma segunda perda acentuada de massa, de aproximadamente 37%, ocorre entre 143 e 300°C, podendo ser atribuída à decomposição térmica completa do material. Esse evento ocorre por meio de três etapas, como evidenciado na curva DTG que apresenta três picos que se sobrepõem parcialmente nessa faixa de temperatura, indicando a ocorrência de três reações. A primeira etapa consiste na saída dos íons acetato intercalados entre as lamelas do material, na forma de ácido acético. A próxima etapa se baseia na desidroxilação total das folhas inorgânicas, com formação de óxido de cobre

(II). O próximo evento pode estar relacionado à redução da espécie metálica Cu^{2+} a Cu^+ , com formação de óxido de cobre (I), devido à presença de HOCOCH_3 (CORRÊA et al., 2017; KOZAI et al., 2006; MASCIOCCHI et al., 1997).

Esses resultados são comprovados pela análise da curva DTA, que exhibe dois picos característicos de evento endotérmico em 183°C e 228°C e outro pico exotérmico em 280°C . Os eventos endotérmicos se referem, respectivamente, à formação de ácido acético a partir do acetato intercalado no material e à decomposição da fase $\text{Cu}_2\text{O}(\text{OH})_2$ em CuO . O pico exotérmico está relacionado à redução do metal, com formação de Cu_2O . Assim sendo, a formação dos produtos gasosos nas reações elucidada a perda de massa durante a ocorrência desses eventos (MASCIOCCHI et al., 1997).

Uma última perda de massa entre 700 e 775°C na curva TG pode estar relacionada à redução da espécie metálica Cu^+ a Cu^0 , com ocorrência de dois eventos, como evidenciado na curva DTG. Em hipótese, isso pode ocorrer devido à presença de carbono elementar, resultante da decomposição do ácido acético, durante o processo de térmico (CORRÊA et al., 2017; MAGALHÃES et al., 2009).

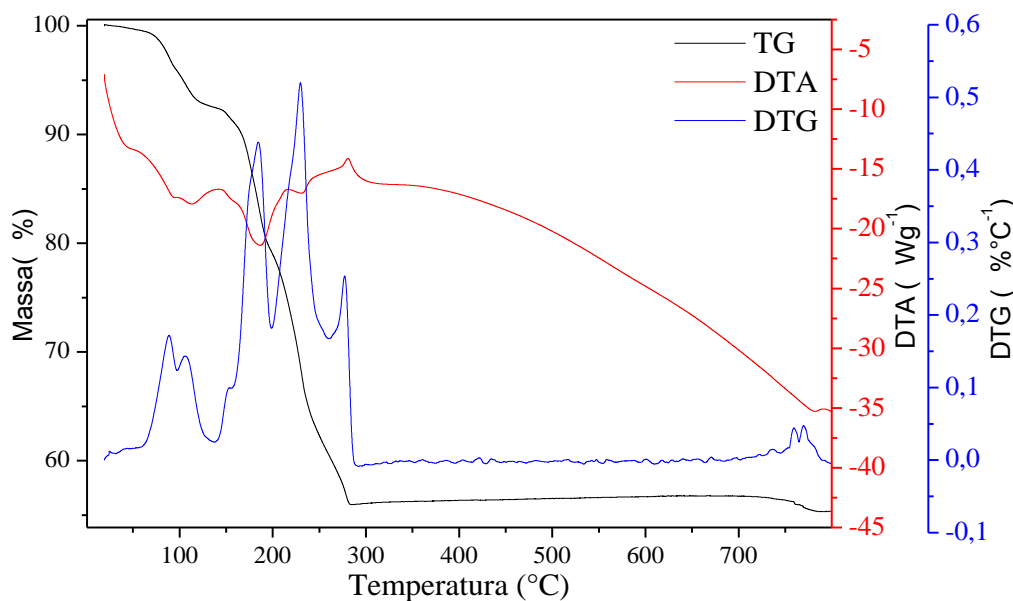


Figura 2. TG, DTA e DTG do precursor $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Ac}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

3.1.3. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A morfologia do $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Ac}\cdot\text{H}_2\text{O}$ e SBL-Cu700, obtidas por SEM são mostradas na Figura 3. Em (a) e (b), correspondentes ao $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Ac}\cdot\text{H}_2\text{O}$, é possível

observar a presença de estruturas em forma de placas, referentes ao empilhamento das folhas inorgânicas de cobre, características da estrutura do material sintetizado (MARUYAMA et al., 2016). Para o material submetido ao tratamento térmico a 700 °C em atmosfera de N₂, em (c) e (d), percebe-se um colapso na estrutura, com eliminação das lamelas, quando comparado ao precursor.

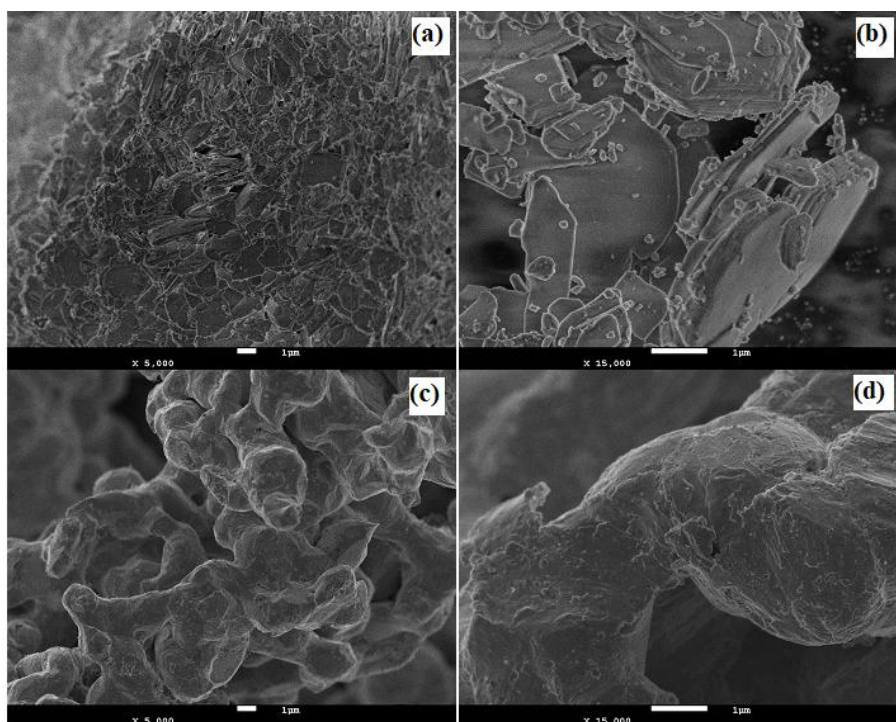


Figura 3. Microscopia eletrônica de varredura: (a),(b) Cu₂(OH)₃Ac.H₂O e (c), (d) SBL-Cu700.

3.1.4. Isoterma de fisissorção de N₂

As propriedades texturais do Cu₂(OH)₃Ac.H₂O e SBL-Cu700 foram estudadas e as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ são apresentadas na Figura 4. Segundo os modelos de classificação da IUPAC, o formato da isoterma, que se relaciona diretamente com o tamanho e o formato dos poros presentes nos materiais, referente ao material precursor, se assemelha ao Tipo II, com ausência de histerese. Esse é característico de sólidos não porosos ou com presença de macroporos, que podem estar associados aos espaços interlamelares do material, e com perfil de adsorção de monocamda/multicamada irrestrita até altas pressões relativas. A curvatura pouco distintiva que antecede a seção linear é um indicativo da baixa afinidade entre adsorvente e adsorvato. O valor específico da área superficial medido foi de 14,70 m²g⁻¹

¹, que é relativamente baixo quando comparado a outros materiais empregados na catálise (CHUBAR et al., 2013; HUANG et al., 2015; THOMMES et al., 2015).

A isoterma referente ao SBL-Cu700 pertence ao Tipo IV devido a presença de histerese característica. A seção inicial da curva, anterior ao segmento linear, se assemelha à isoterma do material precursor, ou seja, ao Tipo II, mas com uma curvatura melhor evidenciada, caracterizando maior afinidade entre adsorvente e adsorvato. O perfil da isoterma indica que a etapa inicial do processo se dá pela adsorção de monocamada/multicamadas, seguido do loop de histerese, associado à condensação capilar e à presença de mesoporos. A histerese é classificada como pertencente ao tipo H3, podendo ser relacionada à materiais que apresentam macroporos que não foram totalmente preenchidos no processo de condensação (CHUBAR et al., 2013; THOMMES et al., 2015).

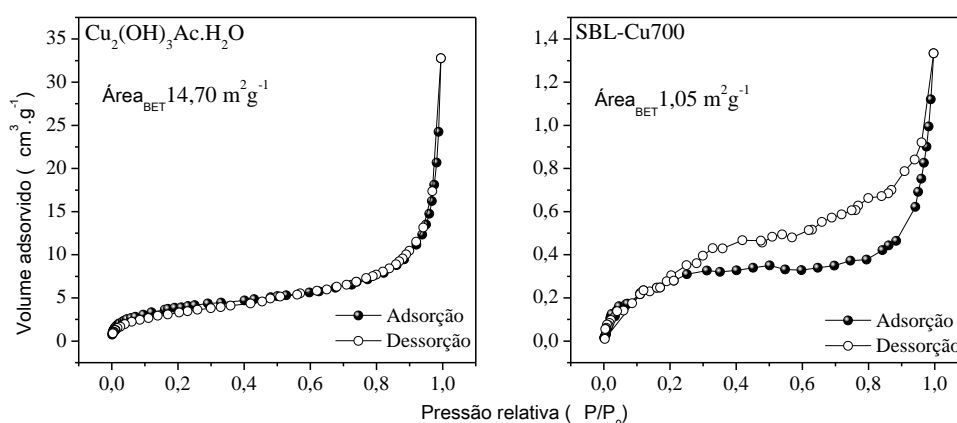


Figura 4. Isoterma de fisissorção de N_2 para o $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Ac}\cdot\text{H}_2\text{O}$ e SBL-Cu700.

3.1.5. Espectroscopia de Absorção Molecular na região do Infravermelho com Reflectância Total Atenuada (ATR-FTIR)

Os espectros ATR-FTIR do $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Ac}\cdot\text{H}_2\text{O}$ e SBL-Cu700 são mostrados na Figura 5. O material precursor apresenta uma banda larga no intervalo de $3508\text{-}3010 \text{ cm}^{-1}$, composta pela sobreposição de diversas bandas estreitas, podendo ser atribuída às vibrações de estiramento das ligações O–H. Esse grupo está relacionado às hidroxilas constituintes da rede cristalina do composto e também às moléculas de água localizadas nos espaços interlamelares. Além disso, como o ânion acetato se liga na estrutura do SBL-Cu apenas por um átomo de oxigênio, é possível a formação de algumas ligações de hidrogênio adicionais entre o segundo oxigênio do grupo

carboxilato e o hidrogênio pertencente à estrutura inorgânica do material (LANG et al., 2016; MASCIOCCHI et al., 1997).

Bandas intensas referentes ao estiramento assimétrico e simétrico das ligações –COO⁻, presentes no íon acetato intercalados no material, são observadas em 1536 cm⁻¹ e 1419 cm⁻¹, respectivamente, no espectro do material precursor. Além disso, de acordo com Aguirre, Gutiérrezb, Giraldo (2011), a frequência de modos vibracionais das ligações Cu–O–H pode ser encontrada na região entre 876 e 676 cm⁻¹, sendo atribuída à banda localizada em 793 cm⁻¹ no espectro do Cu₂(OH)₃Ac.H₂O (AGUIRRE; GUTIÉRREZ; GIRALDO, 2011).

O espectro referente ao SBL-Cu700 indica a ausência das bandas características do material precursor, o que era previsto devido à degradação térmica do composto. É apresentada uma banda em aproximadamente 600 cm⁻¹ que pode ser atribuída às vibrações da molécula de óxido de cobre (I), Cu₂O, ou do grupo hidroxila presente na molécula de hidróxido de cobre, CuOH. Esses podem ser formados, provavelmente, pela oxidação do cobre metálico na superfície do material, pela ação do oxigênio e água presentes no ar (SOROKA et al., 2013).

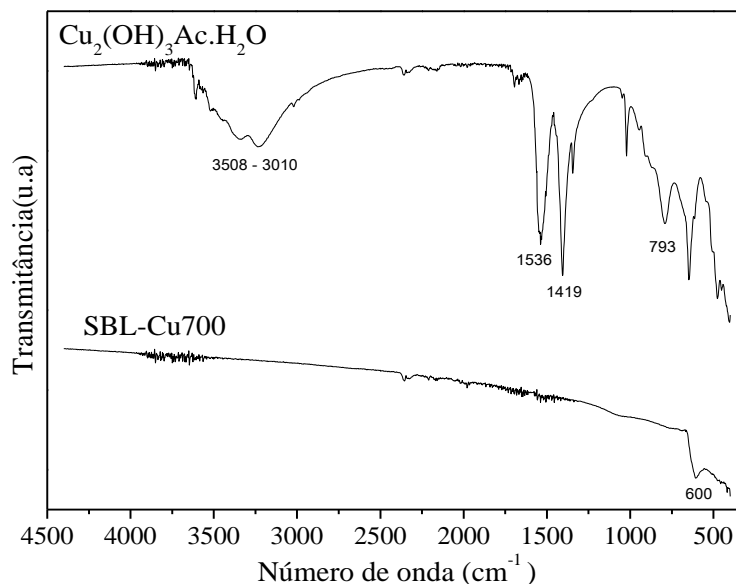


Figura 5. Espectros de ATR-FTIR das amostras Cu₂(OH)₃Ac.H₂O e SBL-Cu700.

3.1.6. Espectroscopia de absorção de raios X *in situ* (XANES)

Os espectros *Quick-XANES* obtidos durante o tratamento térmico do Cu₂(OH)₃Ac.H₂O é apresentado na Figura 6. É evidenciada uma diminuição na

intensidade da borda de absorção em 8995 eV entre 100°C e 200°C. Nessa temperatura final de 200°C também é possível constatar o surgimento de uma borda definida em energia mais baixa. No intervalo de 200°C e 300°C a intensidade da borda em 8995 eV torna a ser decrescida. Esse acontecimento se repete em aproximadamente 550°C, juntamente com uma mudança de intensidade da borda em 8983 eV e o aparecimento de duas bordas em 9004 e 9025 eV, respectivamente. Sendo que, segundo Cassinelli e colaboradores (2014), esses eventos estão diretamente relacionados com a redução de Cu^{2+} a Cu^0 no decorrer do tratamento térmico (CASSINELLI et al., 2014).

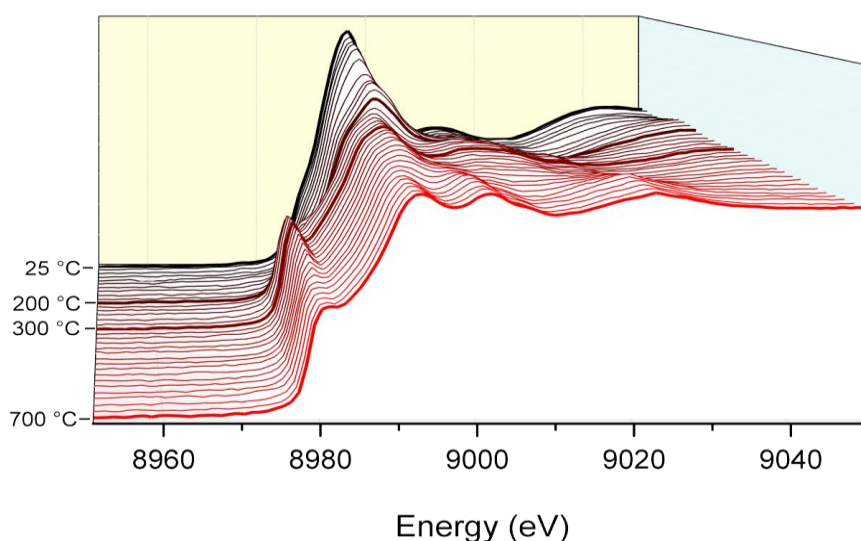


Figura 6. Espectros *Quick-XANES* de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Ac}\cdot\text{H}_2\text{O}$ durante o tratamento térmico sob fluxo de N_2 .

O resultado da especiação de cobre pelo método MCR-ALS é apresentado na Figura 7. As modificações, observadas no material precursor após a redução do Cu^{2+} , sugerem a formação de CuO , seguido de outra espécie de Cu^+ intermediária. Essa posteriormente é reduzida a Cu metálico em temperaturas mais elevadas (CAMPISANO et al., 2018; CASSINELLI et al., 2014). Esses dados corroboram com os resultados obtidos nas análises térmicas e XRD, que evidenciam a formação predominante de Cu^0 ao final do tratamento térmico.

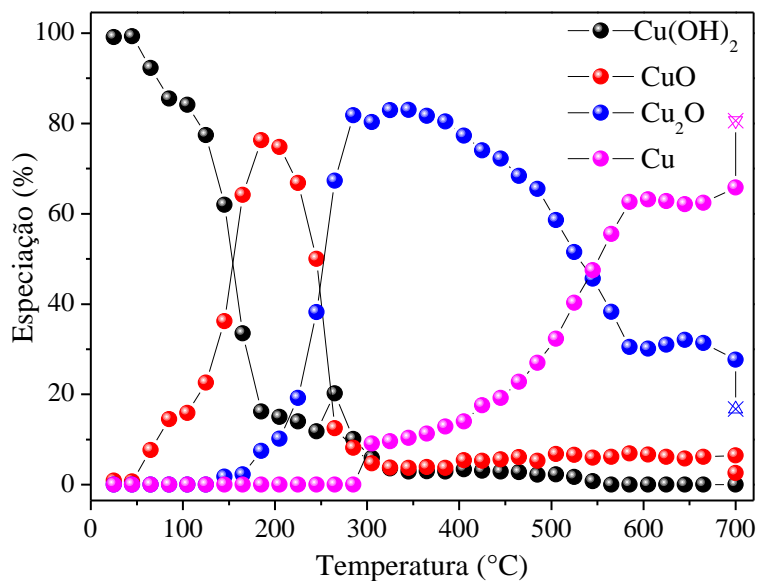


Figura 7. Especiação de espécies de cobre obtida pelo método MCR-ALS.

3.2. Influência de fatores na degradação catalítica

3.2.1. Efeito da concentração inicial dos contaminantes orgânicos

A Figura 8 apresenta o efeito causado pela concentração inicial dos contaminantes orgânicos nas reações de degradação catalítica. É notório que altas concentrações demandam um tempo maior para a remoção do composto orgânico em questão. Para as concentrações de 50 mgL^{-1} e 100 mgL^{-1} de azul de metileno, a remoção foi de, aproximadamente, 70% ao final de 5 horas de reação, e em 200 mgL^{-1} cerca de 57%. Para a solução de fenol com concentração igual a 50 mgL^{-1} , 100% de remoção é alcançada em 30 minutos de reação, enquanto que para 100 mgL^{-1} e 200 mgL^{-1} , a remoção foi de cerca de 88% e 69%, respectivamente. Além disso, deve-se ressaltar que, com 45 minutos de reação, a total remoção do fenol é alcançada em todas as concentrações.

O comportamento observado se deve ao fato da taxa de produção de radicais hidroxila ser constante, dessa forma a capacidade de oxidação das moléculas orgânicas deve ser fixa. Além disso, pode ocorrer a saturação da superfície do catalisador por moléculas dos contaminantes em altas concentrações, inibindo a reação de decomposição de H_2O_2 (QUADRADO; FAJARDO, 2017; ZHAN; LI; CHEN, 2010).

No estudo cinético, os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-primeira ordem. Sendo que os valores das constantes de velocidade para o MB nas concentrações de 50 mgL^{-1} , 100 mgL^{-1} e 200 mgL^{-1} foram iguais a $0,00413 \text{ min}^{-1}$;

0,00283 min^{-1} e 0,00275 min^{-1} , respectivamente, com R^2 variando de 0,986 a 0,997. Para as mesmas concentrações iniciais de Ph, os valores das constantes de velocidade foram 0,193 min^{-1} ; 0,0661 min^{-1} e 0,0369 min^{-1} , respectivamente, com R^2 variando de 0,883 a 0,999 (QUADRADO; FAJARDO, 2017).

De acordo com os resultados obtidos, a reação de oxidação das moléculas de fenol ocorre com velocidade maior, quando comparada à reação com o corante. Segundo Hermosilla e colaboradores (2015), esse evento ocorre devido aos compostos fenólicos serem oxidados rapidamente, em relação a compostos não fenólicos. O fato dá-se em virtude da formação de radicais superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), em consequência da baixa seletividade de HO^{\bullet} , que leva ao desenvolvimento de reações paralelas. Essa espécie radicalar reage rapidamente com radicais fenoxil, já formados em etapas anteriores, gerando intermediários de abertura do anel aromático, que posteriormente são oxidados a CO_2 e H_2O (BOKARE; CHOI, 2014; HERMOSILLA et al., 2014).

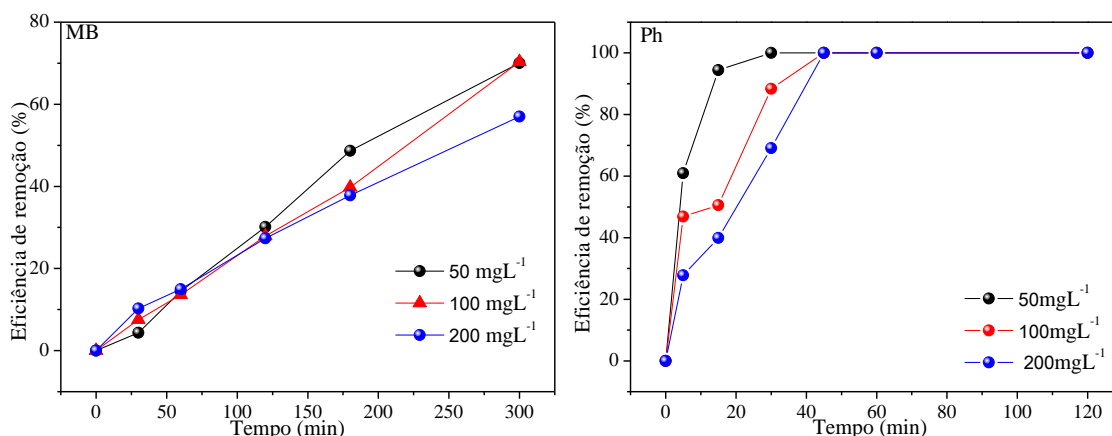


Figura 8. Efeito da concentração inicial dos contaminantes orgânicos na degradação catalítica das moléculas de azul de metileno e fenol quando as quantidades de catalisador foram fixadas em 100 mg, a dosagem de H_2O_2 em 1 mL e a temperatura do meio em 25°C .

3.2.2. Efeito da quantidade de catalisador

A influência da quantidade de catalisador na degradação catalítica das moléculas de azul de metileno e fenol é mostrada na Figura 9. Para as reações com o corante, não houve um aumento significativo na taxa remoção da coloração à medida que a quantidade do catalisador é aumentada. Em 5 horas de reação, com a dosagem de 50 mg, obteve-se 63% de remoção, já na dosagem de 100 mg e 150 mg a taxa de remoção foi cerca de 67%.

Para o fenol, nota-se uma melhora na eficiência de remoção com o aumento da quantidade de catalisador. Em 30 minutos de reação, a remoção passou de 75% para 100% nas quantidades de 50 mg e 150 mg, respectivamente. É possível perceber uma maior quantidade de SBL-Cu700 leva a uma diminuição no tempo para que todo poluente seja removido. Isso é justificável, uma vez que, com o aumento da quantidade de catalisador, têm-se um maior número de sítios ativos disponíveis, onde serão produzidos os radicais hidroxila. Portanto, haverá uma maior quantidade de HO[•] disponíveis para atacar as moléculas de Ph, aumentando assim a eficiência da reação (HUANG et al., 2015).

Para as reações com ambos compostos orgânicos, os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Sendo que os valores das constantes de velocidade para o MB nas quantidades de 50 mg, 100 mg e 150 mg de catalisador foram iguais a 0,00280 min⁻¹; 0,00300 min⁻¹ e 0,00312 min⁻¹, respectivamente, com R² variando de 0,984 a 0,990. Para as mesmas quantidades de SBL-Cu700, os valores das constantes de velocidade encontrados para as reações com o Ph foram 0,0444 min⁻¹; 0,0661 min⁻¹ e 0,26072 min⁻¹, respectivamente, com R² variando de 0,883 a 0,994. Como apresentado, o aumento da quantidade de catalisador não promoveu aumento acentuado nos valores das constantes de velocidade da reação de remoção de MB, quando comparado à reação com o Ph.

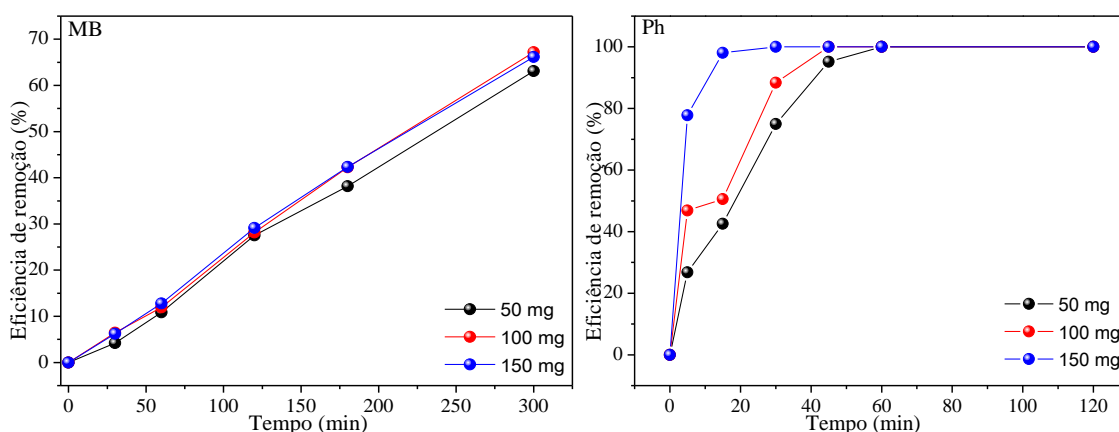


Figura 9. Efeito da quantidade de catalisador na degradação catalítica das moléculas de azul de metileno e fenol quando a concentração inicial dos contaminantes orgânicos foi fixada em 100 mgL⁻¹, a dosagem de H₂O₂ em 1 mL e a temperatura do meio em 25°C.

3.2.3. Efeito da dosagem de H₂O₂

O efeito de diferentes dosagens de H_2O_2 sobre as reações de remoção do azul de metileno e fenol é apresentado na Figura 10. Pela análise, nota-se que o aumento da dosagem do oxidante leva a um aumento na taxa de remoção de ambos os compostos. Para o MB, a variação de 0,5 para 1 mL de H_2O_2 levou a um aumento na taxa de remoção de 45% para 63% em 5 horas de reação. Já para o Ph, a mesma variação na dosagem do peróxido de hidrogênio aumentou de 56% para 93% a sua remoção, em 30 minutos. O teste utilizando 1,5 mL do agente oxidante permitiu atingir a total remoção do fenol em intervalos de tempos menores e proporcionou a melhor taxa de remoção da molécula de azul de metileno, sendo essa igual a 62%. Isso se deve ao fato da dosagem de H_2O_2 estar diretamente relacionada à produção de radicais hidroxila. Assim sendo, uma maior concentração destes leva a um aumento na taxa de remoção dos compostos orgânicos (HUANG et al., 2015; ZHAN; LI; CHEN, 2010).

Os dados experimentais das reações com MB e Ph se ajustaram melhor ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Sendo que os valores das constantes de velocidade para o MB nas dosagens de 0,5 mL, 1,0 mL e 1,5 mL de H_2O_2 foram iguais a $0,00187 \text{ min}^{-1}$; $0,00249 \text{ min}^{-1}$ e $0,00318 \text{ min}^{-1}$, respectivamente, com R^2 variando de 0,974 a 0,986. Para as mesmas dosagens do oxidante na reação com Ph, os valores das constantes de velocidade encontrados foram $0,0288 \text{ min}^{-1}$; $0,06614 \text{ min}^{-1}$ e $0,08545 \text{ min}^{-1}$, respectivamente, com R^2 variando de 0,883 a 0,968.

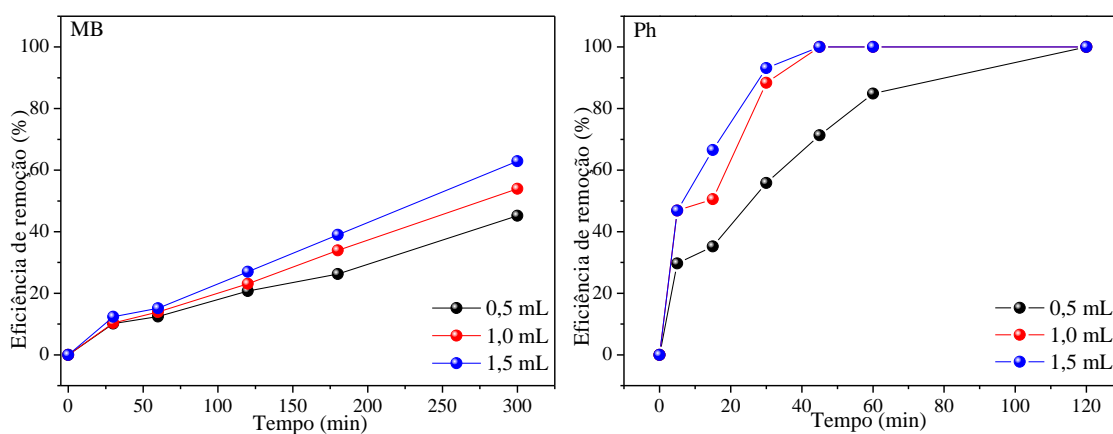


Figura 10. Efeito da dosagem de H_2O_2 na degradação catalítica das moléculas de azul de metileno e fenol quando a concentração inicial dos contaminantes orgânicos foi fixada em 100 mgL^{-1} , a quantidade de catalisador em 100 mg e a temperatura do meio em 25°C .

3.2.4. Efeito da temperatura do meio reacional

A temperatura é um dos fatores que influenciam diretamente na atividade catalítica, dessa forma o efeito da temperatura sobre a reação de degradação dos compostos orgânicos é mostrado na Figura 11. Para ambos os compostos, o aumento da temperatura resultou em melhores eficiências de remoção. Em relação ao MB, o aumento da temperatura de 15°C para 35°C acarretou em um aumento da degradação de 7% para 93% em 5 horas de reação. Já para o Ph, houve um aumento de 43 % para 96% em 5 minutos de reação ao se comparar 15°C e 35°C, respectivamente. Além disso, as maiores temperaturas reacionais permitiram atingir a total remoção do composto em intervalos de tempos menores. Isso porque à medida que a temperatura se eleva, há um aumento da velocidade das reações envolvidas no processo tipo Fenton. Essas reações são responsáveis pela geração de radicais hidroxila, que, portanto, são intensificadas com o aumento da temperatura, ocasionando a remoção mais rápida e acentuada dos compostos orgânicos estudados (HUANG et al., 2015; SUN et al., 2019).

Para ambos compostos orgânicos, os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Sendo que os valores das constantes de velocidade para o MB nas temperaturas de 15°C, 25°C e 35°C foram iguais a 0,00283 min⁻¹; 0,00339 min⁻¹ e 0,00603 min⁻¹, respectivamente, com R² variando de 0,976 a 0,997. Para as mesmas temperaturas, os valores das constantes de velocidade encontrados para as reações com o Ph foram 0,0515 min⁻¹; 0,0672 min⁻¹ e 0,621 min⁻¹, respectivamente, com R² variando de 0,950 a 0,999. Como apresentado, o aumento da quantidade de catalizador não promoveu aumento acentuado nos valores das constantes de velocidade da reação de remoção de MB, quando comparado à reação com o Ph.

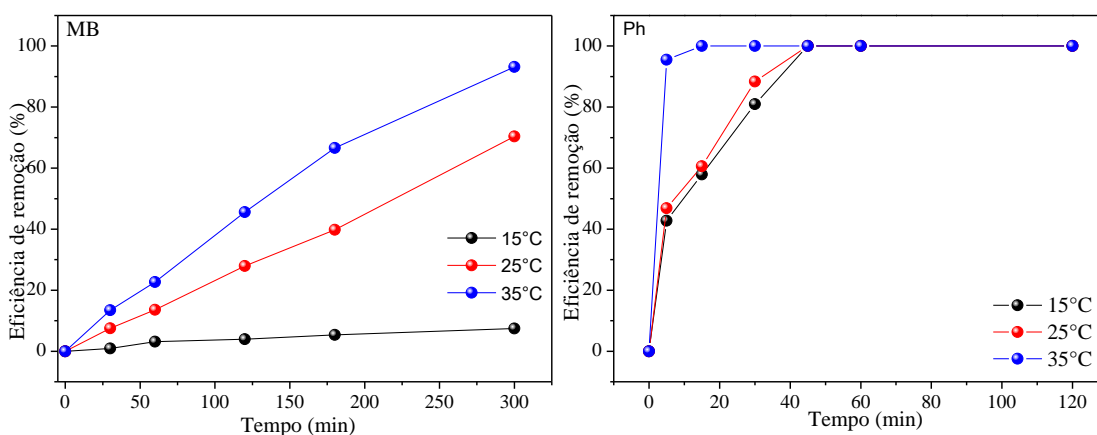


Figura 11. Efeito da temperatura do meio reacional na degradação catalítica das moléculas de azul de metileno e fenol quando a quando a concentração inicial dos contaminantes orgânicos foi fixada em 100 mgL⁻¹, a quantidade de catalisador em 100 mg, a dosagem de H₂O₂ em 1 mL e a temperatura do meio em 25°C.

4. Conclusão

O hidróxido acetato de cobre lamelar sintetizado pelo método de precipitação por adição direta de hidróxido foi formado com sucesso, apresentando considerável pureza e organização estrutural, de acordo com as análises realizadas. O tratamento térmico em atmosfera inerte de N_2 e temperatura máxima de $700^\circ C$ para obtenção do catalisador levou a redução de Cu^{2+} da estrutura original a Cu^+ e, posteriormente, a Cu^0 , sendo que a estrutura lamelar foi perdida no processo. Os testes catalíticos de degradação dos compostos orgânicos indicaram que, em 300 min de reação, os maiores percentuais de remoção do azul de metileno se deram com a utilização de uma solução com concentração de 100 mgL^{-1} , 100 mg do catalisador, 1,5 mL de H_2O_2 e temperatura de $35^\circ C$. Para o fenol, a oxidação completa foi alcançada em todas as condições de reação.

Todos os resultados revelam a capacidade do $Cu_2(OH)_3Ac.H_2O$ em atuar como precursor de catalisador metálico estável e com considerável habilidade catalítica em reações tipo Fenton. Dessa forma, sua utilização em tratamentos de efluentes orgânicos se mostra promissora.

Agradecimentos

Este trabalho recebeu apoio do Centro de Análises e Prospecção Química da Universidade Federal de Lavras (CAPQ/UFLA); Universidade Federal de Viçosa (UFV); Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita (UNESP), campus Araraquara; Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS); Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES); Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG); e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ).

Referências

- AGUIRRE, J. M.; GUTIÉRREZ, A.; GIRALDO, O., 2011. Simple route for the synthesis of copper hydroxy salts. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 22, 3, 546–551.
- ARIZAGA, G. G. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F., 2007. Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. **Solid State Ionics**, v. 178, 15–18, 1143–1162.
- BOKARE, A. D.; CHOI, W., 2014. Review of iron-free Fenton-like systems for

activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, 275, 121–135.

CAMPISANO, I. S. P. et al., 2018. Influence of thermal treatment conditions on the characteristics of Cu-based metal oxides derived from hydrotalcite-like compounds and their performance in bio-ethanol dehydrogenation to acetaldehyde. **Catalysis Today**, 306, 111–120.

CASSINELLI, W. H. et al., 2014. Multivariate curve resolution analysis applied to time-resolved synchrotron X-ray Absorption Spectroscopy monitoring of the activation of copper alumina catalyst. **Catalysis Today**, 229, 114–122.

CHUBAR, N. et al., 2013. Applications versus properties of Mg–Al layered double hydroxides provided by their syntheses methods: Alkoxide and alkoxide-free sol–gel syntheses and hydrothermal precipitation. **Chemical Engineering Journal**, 234, 284–299.

CORRÊA, C. L. O. et al., 2017. Effect of composition and thermal treatment in catalysts. **Catalysis Today**, 289, 133–142.

DE OLIVEIRA, H. B.; WYPYCH, F., 2016. Evaluation of layered zinc hydroxide nitrate and zinc/nickel double hydroxide salts in the removal of chromate ions from solutions. **Journal of Solid State Chemistry**, 243, 136–145.

DEMEL, J. et al., 2015. Facile synthesis of CuO nanosheets via the controlled delamination of layered copper hydroxide acetate. **Journal of Colloid and Interface Science**, 452, 174–179.

FAHEL, J. et al., 2016. Enhanced catalytic oxidation ability of ternary layered double hydroxides for organic pollutants degradation. **Dalton Trans.**, 45, 19, 8224–8235.

FANG, Y.; GUO, Y., 2018. Copper-based non-precious metal heterogeneous catalysts for environmental remediation. **Chinese Journal of Catalysis**, 39, 4, 566–582.

FROST, R. L. et al., 2003. DSC and high-resolution TG of synthesized hydrotalcites Mg and Zn. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 71, 2, 429–438.

HAN, J. et al., 2016. Catalytic properties of CuMgAlO catalyst and degradation mechanism in CWPO of methyl orange. **Applied Catalysis A: General**, 527, 72–80.

HERMOSILLA, D. et al., 2014. The application of advanced oxidation technologies to the treatment of effluents from the pulp and paper industry: A review. **Environmental Science and Pollution Research**, 22, 1, 168–191.

HUANG, K. et al., 2015. Copper hydroxyl sulfate as a heterogeneous catalyst for the catalytic wet peroxide oxidation of phenol. **RSC Advances**, 5, 11, 8455–8462.

KOZAI, N. et al., 2006. Synthesis and characterization of nickel-copper hydroxide acetate, NiCu(OH)_{3,1}(OCOCH₃)_{0,9}• 0.9H₂O. **Microporous and Mesoporous Materials**, 89, 1–3, 123–131.

KUMAR, N. S.; ASIF, M.; AL-HAZZAA, M. I., 2018. Adsorptive removal of phenolic compounds from aqueous solutions using pine cone biomass: kinetics and equilibrium studies. **Environmental Science and Pollution Research**, 25, 22, 21949–21960.

- LANG, M. et al., 2016. Pseudomorphic Transformation of Layered Simple Hydroxides into Prussian Blue Analogue Nanoplatelets. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 2016, 13–14, 2030–2038.
- MA, X. et al., 2018. Ultrasound-enhanced nanosized zero-valent copper activation of hydrogen peroxide for the degradation of norfloxacin. **Ultrasonics - Sonochemistry**, 40, 763–772.
- MAGALHÃES, F. et al., 2009. Novel highly reactive and regenerable carbon/iron composites prepared from tar and hematite for the reduction of Cr(VI) contaminant. **Journal of Hazardous Materials**, 165, 1–3, 1016–1022.
- MARTÍNEZ, M. et al., 2011. Palladium nanoparticles supported on Layered Hydroxide Salts and their Use in Carbon-Carbon coupling organic reactions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 22, 12, 2322–2329.
- MARUYAMA, S. A. et al., 2016. Intercalation of indigo carmine anions into zinc hydroxide salt: A novel alternative blue pigment. **Dyes and Pigments**, 128, 158–164.
- MASCIOCCHI, N. et al., 1997. Preparation, Characterization, and ab initio X-Ray Powder Diffraction Study of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}$. 131, 131, 252–262.
- MIAO, J. et al., 2018. Nanostructured Co-Mn containing perovskites for degradation of pollutants: Insight into the activity and stability. **Journal of Hazardous Materials**, 349, 177–185.
- MIRZAEI, A. et al., 2017. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogenous Fenton-type processes – A review. **Chemosphere**, 174, 665–688.
- PATRINOIU, G. et al., 2013. Eco-friendly synthetic route for layered zinc compound and its conversion to ZnO with photocatalytical properties. **Solid State Sciences**, 23, 58–64.
- PEREIRA, D. C.; DE FARIA, D. L. A.; CONSTANTINO, V. R. L., 2006. Cu^{II} hydroxy salts: Characterization of layered compounds by vibrational spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 17, 8, 1651–1657.
- PHUONG, N. T. K. et al., 2016. Adsorption and photodegradation kinetics of herbicide 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid with MgFeTi layered double hydroxides. **Chemosphere**, 146, 51–59.
- QUADRADO, R. F. N.; FAJARDO, A. R., 2017. Fast decolorization of azo methyl orange via heterogeneous Fenton and Fenton-like reactions using alginate- $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ films as catalysts. **Carbohydrate Polymers**, 177, 443–450.
- RABU, P.; DELAHAYE, E.; ROGEZ, G., 2015. Hybrid interfaces in layered hydroxides: magnetic and multifunctional superstructures by design. **Nanotechnology Reviews**, 4, 6, 557–580.
- SAMOILA, P. et al., 2017. Remarkable catalytic properties of rare-earth doped nickel ferrites synthesized by sol-gel auto-combustion with maleic acid as fuel for CWPO of dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, 202, 21–32.
- SANTOS, P. L. et al., 2016. Copper doped akaganeite Application in catalytic Cupro

Fenton. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 424, 194–202.

SARATALE, R. G. et al., 2019. Hydroxamic acid mediated heterogeneous Fenton-like catalysts for the efficient removal of Acid Red 88, textile wastewater and their phytotoxicity studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 167, 385–395.

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

SOARES, O. S. G. P. et al., 2016. Highly active N-doped carbon nanotubes prepared by an easy ball milling method for advanced oxidation processes. **Applied Catalysis B: Environmental**, 192, 296–303.

SOROKA, I. L. et al., 2013. Cuprous hydroxide in a solid form: Does it exist?. **Dalton Transactions**, 42, 26, 9585–9594.

SU, Z. et al., 2019. Novel flexible Fenton-like catalyst: Unique CuO nanowires arrays on copper mesh with high efficiency across a wide pH range. **Science of the Total Environment**, 647, 587–596.

SUN, Y. et al., 2019. Oxidative degradation of nitrobenzene by a Fenton-like reaction with Fe-Cu bimetallic catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, 244, 1–10.

THOMMES, M. et al., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, 87, 9–10, 1051–1069.

WANG, K. et al., 2018. Polydopamine-coated magnetic nanochains as efficient dye adsorbent with good recyclability and magnetic separability. **Journal of Colloid And Interface Science**, 516, 263–273.

WANG, N.; HU, Y.; ZHANG, Z., 2017. Sustainable catalytic properties of silver nanoparticles supported montmorillonite for highly efficient recyclable reduction of methylene blue. **Applied Clay Science**, 150, 47–55.

YAMANAKA, S. et al., 1992. Anion exchange reactions in layered basic copper salts. **Solid State Ionics**, 53–56, 527–533.

YAN, J. et al., 2017. Heterogeneously catalyzed persulfate with a CuMgFe layered double hydroxide for the degradation of ethylbenzene. **Journal of Hazardous Materials**, 338, 372–380.

ZENG, Q. et al., 2018. A self-sustaining monolithic photoelectrocatalytic / photovoltaic system based on a WO₃ / BiVO₄ photoanode and Si PVC for efficiently producing clean energy from refractory organics degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, 238, 309–317.

ZHAN, Y. et al., 2011. Catalytic wet peroxide oxidation of azo dye (Direct Blue 15) using solvothermally synthesized copper hydroxide nitrate as catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, 187, 1–3, 348–354.

ZHAN, Y.; LI, H.; CHEN, Y., 2010. Copper hydroxyphosphate as catalyst for the wet hydrogen peroxide oxidation of azo dyes. **Journal of Hazardous Materials**, 180, 1–3,

481–485.

ZHAO, T. et al., 2018. Efficient decolorization of typical azo dyes using low-frequency ultrasound in presence of carbonate and hydrogen peroxide. **Journal of Hazardous Materials**, 346, 42–51.

ZHOU, P. et al., 2018. Degradation of 2,4-dichlorophenol by activating persulfate and peroxomonosulfate using micron or nanoscale zero-valent copper. **Journal of Hazardous Materials**, 344, 1209–1219.