



JULIA COSTA FERRAZANI

**SÍNTESE DE CATALISADORES DE FERRO E GÁLIO PELO MÉTODO
DE PECHINI MODIFICADO**

LAVRAS-MG

2019

JULIA COSTA FERRAZANI

**SÍNTESE DE CATALISADORES DE FERRO E GÁLIO PELO MÉTODO
DE PECHINI MODIFICADO**

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

Orientador

Prof. Dr. Mário César Guerreiro

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).

Ferrazani, Júlia Costa.

Síntese de catalisadores de ferro e gálio pelo método de pechini
modificado / Júlia Costa Ferrazani. - 2019.

46 p. : il.

Orientador(a): Mário César Guerreiro.

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

Bibliografia.

1. Síntese. 2. Magnetita. 3. Pechini. I. Guerreiro, Mário César.
II. Título.

JULIA COSTA FERRAZANI

**SÍNTESE DE CATALISADORES DE FERRO E GÁLIO PELO MÉTODO
DE PECHINI MODIFICADO**

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

APROVADA em 22 de agosto de 2019.

Profa. Dra. Eliane Cristina de Resende IFMG

Prof. Dr. Jonas Leal Neto UFLA

Orientador

Prof. Dr. Mário César Guerreiro

LAVRAS-MG

2019

AGRADECIMENTOS

A minha família pelos ensinamentos e apoio em todos esses anos da minha jornada.

Ao meu amor pela paciência, compreensão e amor.

Aos meus amigos que por estarem sempre dispostos a me ouvir e me ajudar.

A todos do Laboratório, meus companheiros de trabalhos, técnicos de laboratório, alunos de iniciação científica e alunos pós-graduação.

Ao Professor Mario César Guerreiro, pela oportunidade de crescimento acadêmico e profissional.

Aos professores do Departamento de Química por todo conhecimento transmitido durante esses anos.

Por fim, agradeço à Universidade Federal de Lavras, local que me proporcionou excelentes bases para me desenvolver como profissional e ao Departamento de Química, por todas as oportunidades.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Agradeço também ao CNPQ e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho foi realizada a síntese de materiais que foram preparados por meio de modificações do Método de Pechini: utilizando como precursores Fe⁰ e Ga⁰, tendo como agente complexante o ácido acético, o glicerol como poliálcool, aplicando um resfriamento ao invés de aquecimento como proposto por Pechini. O resfriamento aumenta a força do ácido gerando uma maior interação com os metais. O trabalho utilizou como embasamento os conceitos da química verde, não gerando resíduo sólido ou líquido no final do processo de síntese. Foram sintetizados 3 materiais: FeO, FeGa 1% e FeGa 5%, dopados com 1% e 5% de Ga respectivamente. As caracterizações foram realizadas pelas técnicas de DRX, FTIR, MEV, DSC. Para avaliação da atividade catalítica, os materiais passaram por testes catalíticos como decomposição de peróxido de hidrogênio, teste de degradação e adsorção do composto modelo azul de metileno (AM) em diferentes concentrações (25mg L⁻¹ e 50mg L⁻¹). A análise de DRX mostrou a formação de duas fases no processo de síntese: magnetita e hematita. Os testes de degradação e adsorção mostraram que em ambos os testes o material dopado FeGa5% apresentou melhor atividade para a degradação e adsorção nas diferentes concentrações do composto modelo.

Palavras chave: Síntese; Magnetita; Pechini; Fenton; Dopagem.

ABSTRACT

In this work we synthesized materials that were prepared by modifications of the Pechini Method: using as precursors Fe^0 and Ga^0 , having as complexing agent acetic acid, glycerol as polyalcohol, applying a cooling instead of heating as proposed by Pechini. Cooling increases the strength of acid by generating greater interaction with metals. The work used as a basis the concepts of green chemistry, not generating solid or liquid residue at the end of the synthesis process. Three materials were synthesized: FeO, 1% FeGa and 5% FeGa, doped with 1% and 5% Ga respectively. The characterizations were performed by the techniques of XRD, FTIR, SEM, DSC. To evaluate the catalytic activity, the materials underwent catalytic tests such as hydrogen peroxide decomposition, degradation test and adsorption of the methylene blue (AM) model compound at different concentrations (25mg L^{-1} and 50mg L^{-1}). XRD analysis showed the formation of two phases in the synthesis process: magnetite and hematite. The degradation and adsorption tests showed that in both tests the FeGa5% doped material presented better activity for degradation and adsorption at different concentrations of the model compound.

Keywords: Synthesis; Magnetite; Pechini; Fenton; Doping.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	9
2.	REFERENCIAL TEÓRICO.....	11
2.1.	Química Verde	11
2.2.	Catálise	12
2.3.	Óxidos metálicos como catalisadores	14
2.4.	Método de síntese de óxidos de ferro.....	16
2.5.	Gálio	18
2.6.	Processos Oxidativos Avançados (POA)	19
3.	OBJETIVOS.....	22
4.	PARTE EXPERIMENTAL.....	23
4.1.	Materiais.....	23
4.2.	Síntese dos materiais	23
5.	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	26
5.1.	Difratometria de raios X (DRX) Método do pó	26
5.2.	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).....	26
5.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	26
5.4.	Análise térmica: Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	27
6.	TESTES COM O COMPOSTO MODELO AZUL DE METILENO.....	28
6.1.	Decomposição de H ₂ O ₂	28
6.2.	Degradação do composto modelo Azul de Metileno	29
6.3.	Adsorção do composto modelo Azul de Metileno	29
7.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
7.1.	Difratometria de raios X (DRX) Método do pó	30
7.2.	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).....	32

7.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	33
7.4.	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	35
7.5.	Resposta magnética.....	37
8.	TESTES PARA O COMPOSTO MODELO AZUL DE METILENO	38
8.1.	Decomposição de H ₂ O ₂ na presença de água.....	38
8.2.	Adsorção do Composto Modelo azul de metileno	39
8.3.	Degradação do Composto Modelo azul de metileno	40
9.	CONCLUSÃO.....	42
10.	REFERÊNCIAS	43

1. INTRODUÇÃO

Atualmente é crescente a preocupação com a preservação ambiental e com os riscos decorrentes de atividades industriais, o que vem despertando o interesse da comunidade científica e da sociedade. Investimentos em pesquisas vêm sendo feitos para o desenvolvimento tecnológico com o intuito de solucionar determinados problemas, como a grande quantidade de resíduos gerados em decorrência da atividade industrial. Neste cenário, a Química tem papel importante, devido ao fato de ajudar em processos de transformação de substâncias de elevado impacto ambiental em outras que tenham menor impacto ou maior possibilidade de aplicação.

Este trabalho aborda uma área da Química conhecida como catálise. Os catalisadores vêm sendo empregados como materiais que ajudam a reduzir os impactos ambientais gerados por processos industriais. Novas rotas de síntese de catalisadores estão sendo desenvolvidas com o intuito de diminuir tempo, custo e gasto de reagentes.

Os catalisadores à base de ferro estão sendo cada vez mais empregados em processos químicos. Isto se deve às diversas características deste elemento. É o metal mais abundante da crosta terrestre, correspondendo a 35% da massa total do planeta, além de possuir propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas, que geram o aumento de interesse da comunidade científica. Também podem ser citadas sua estabilidade, aplicabilidade e baixa toxicidade, além de ser um material de baixo custo se comparado com outros metais.

A performance final de um catalisador é determinada pela interação dos diversos processos físicos e químicos envolvidos na sua síntese. Óxidos de ferro são submetidos a manipulações especiais para obter-se estruturas físicas e químicas, com vantagens adicionais para os processos de destino. Um dos processos que podem melhorar a área superficial da atividade catalítica é a dopagem, que é uma técnica usada com o intuito de melhorar ou aproveitar características de um ou mais metais, e incorporar essas características em um material/composto.

As sínteses desses óxidos empregados como catalisadores heterogêneos podem ser realizadas por diferentes métodos, como o Método de Pechini. O processo sol-gel, conhecido como Método de Pechini, mostra-se muito interessante. Esse método se baseia na formação de

um complexo formado entre um cátion metálico e um agente reticulante, onde se adiciona um poliálcool mediante aquecimento, esterificando e gerando uma rede polimérica.

Diante disso torna-se importante o estudo sobre os óxidos de ferro, sobre o desenvolvimento de catalisadores e novas rotas de síntese. Esses estudos devem ter foco no desenvolvimento de catalisadores que não necessitem de grandes quantidades de solvente em sua produção e que não sejam prejudiciais à saúde e ao ambiente.

O foco deste trabalho será a modificação de uma rota de síntese, que utiliza da reação de ferro metálico e ácido acético, por meio da modificação do método sol-gel, partindo dos metais em seu estado metálico na presença de ácido acético como agente complexante. A nova rota de síntese oferece como vantagem a redução de etapas e de resíduos gerados em relação às rotas tradicionais. Além disso, será realizada a dopagem com gálio por ser um metal por ser um metal resistente a corrosão, bom condutor de calor e eletricidade, e com alta resistência à temperatura, como estratégia para melhorar a atividade do óxido de ferro como catalisador.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Química Verde

A imagem da Química tem sido relacionada a problemas relacionados a atividades industriais e vem ganhando destaque no cenário mundial. Os reflexos da indústria química na sociedade e no meio ambiente reforçam a necessidade de mudanças de processos para a redução de riscos ao planeta e um maior desenvolvimento sustentável. Diante disso, o tema Química Verde ganhou espaço na indústria e nos centros de pesquisa (FERREIRA, V.F.; ROCHA, D. R.; SILVE, D.C, 2013).

Para que haja o desenvolvimento sustentável da Química Verde é necessário levar em consideração o desenvolvimento de 4 fatores, sendo eles: a educação, o incentivo, a tecnologia e a pesquisa (LENARDÃO, 2003).

O grande desafio da atualidade é encontrar maneiras de conciliar o desenvolvimento com a preservação do ambiente. Segundo LENARDÃO (2003) *“Química Verde pode ser descrita como desenvolvimento e implementação de produtos químicos e processos para reduzir ou eliminar o uso ou geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente”*.

Os produtos ou processos da Química Verde podem ser divididos em três grandes categorias, que estão relacionadas com os doze conceitos da Química Verde. Os doze conceitos, quando aplicados, geram benefícios econômicos e ambientais, pois diminuem gastos relacionados a contaminação e tratamento de resíduos (LENARDÃO, 2013). A seguir são listadas as três categorias, e os doze conceitos da Química Verde:

1. O uso de fontes renováveis ou recicladas de matéria-prima;
2. Aumento da eficiência de energia, ou a utilização de menos energia para produzir a mesma ou maior quantidade de produto;
3. Evitar o uso de substâncias persistentes, bioacumulativas e tóxicas.

Os 12 conceitos da Química verde são:

- Prevenção;
- Economia de átomos;

- Síntese de produtos menos perigosos;
- Desenho de produtos seguros;
- Solventes e auxiliares mais seguros;
- Busca pela eficiência energética;
- Uso de fontes renováveis de matéria-prima;
- Evitar a formação de derivados;
- Catálise;
- Desenho para a degradação;
- Análise em tempo real para a prevenção da poluição;
- Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes;

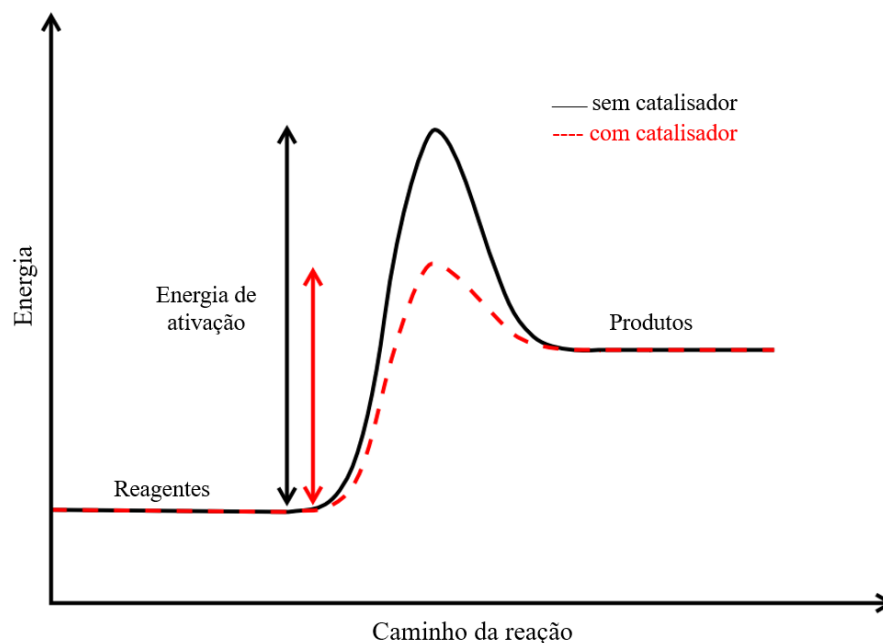
Alguns recursos podem contribuir para o desenvolvimento da Química Verde, e um deles é a utilização de catalisadores que podem ser aplicadas a reações de interesse ambiental. É necessário considerar a maneira como esses são sintetizados, pois podem gerar resíduos e um alto impacto ambiental.

2.2. Catálise

A catálise pode ser definida como uma área da ciência que tem como objetivo otimizar a velocidade reacional e a demanda energética, por meio de condições reacionais mais brandas (ATKINS, 2012) (SCHLOGL, 2015).

Os catalisadores proporcionam um novo percurso para a reação sendo energeticamente mais favorável que a reação não catalisada, acelerando as reações químicas e levando a reação a um “caminho alternativo”, reduzindo a energia de ativação como demonstrado na Figura 1. Os catalisadores participam do processo reacional sem afetar a posição de equilíbrio da reação se mantendo inalterados no final do processo (ATKINS, 2012) (LI; SHEN, 2014) (SCHLOGL, 2015).

Figura 1 – Catalisador e redução de energia



Fonte: Do autor (2019).

O primeiro cientista a explicar a ação de um catalisador foi Arrhenius em 1889. Ele constatou que um catalisador se combina com o reagente originando um composto intermediário que, por sua vez, se transforma originando o produto e se regenerando (USBERCO; SALVADOR, 2000).

A catálise pode ser dividida em duas áreas: catálise homogênea e catálise heterogênea. Catálise homogênea pode ser definida como o processo em que os catalisadores e os reagentes estão em uma única fase. Apresenta uma vantagem que é a grande atividade catalítica, tem como desvantagem a dificuldade de separar os produtos obtidos e a formação de rejeitos. Já a catálise heterogênea pode ser definida como o processo onde o catalisador está em fase diferente dos reagentes. Refere-se basicamente a reações químicas em meios fluidos na superfície de um catalisador sólido, onde as reações contêm uma série de etapas elementares: a adsorção de reagentes, a difusão de espécies intermediárias, a transformação de ligações químicas e a eventual deserção de produtos (SHIRIVER, 2008) (ATKINS, 2006).

A catálise heterogênea apresenta-se como uma aliada para os propósitos da Química verde. Possui vantagens econômica e ambientais se comparada à catálise homogênea como: poucos problemas com rejeitos, alta estabilidade térmica, fácil manuseio, baixos custos relacionados aos processos de separação e purificação, reutilização do catalisador (SCHMAL, 2012).

Os processos catalíticos são de suma importância na produção industrial. Aproximadamente 90% da produção mundial envolve algum processo catalítico em sua etapa de produção (SCHLOGL, 2015). Estudos estão sendo realizados para o desenvolvimento de catalisadores a partir de óxidos metálicos, visando diminuir o gasto energético, a geração de resíduos e aumentar a velocidade reacional.

2.3. Óxidos metálicos como catalisadores

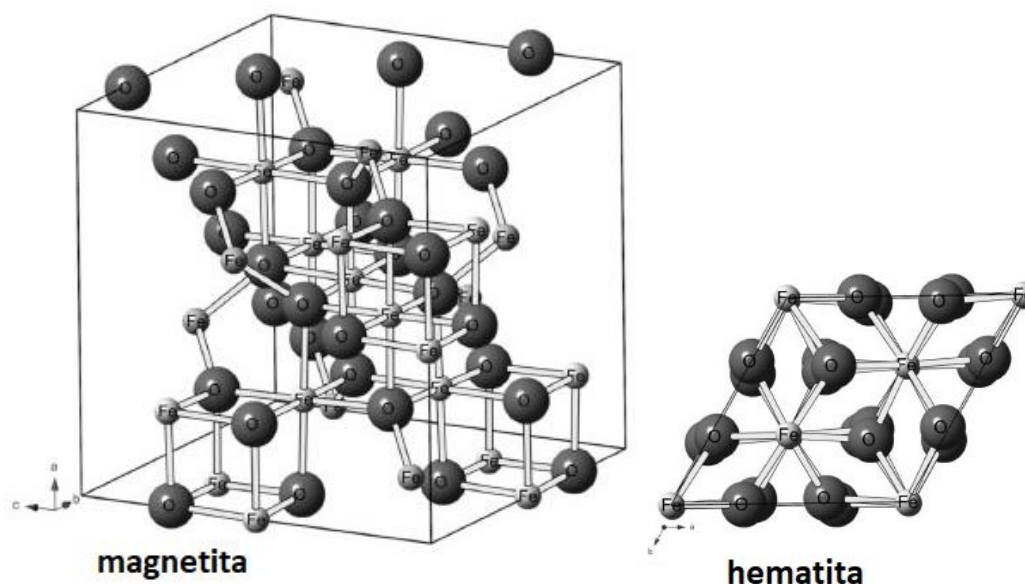
Os óxidos metálicos fazem parte de uma classe de materiais em que suas propriedades variam de isolantes e semicondutores. Para a catálise, os óxidos metálicos são muito importantes, isto se deve ao fato de a maioria dos catalisadores comerciais serem nanopartículas metálicas sobre a superfície dos óxidos, ou pela ocorrência de reações complementares, tanto no suporte catalítico quanto no catalisador (TEO, 2016) (RAHIM POURAN; ABDUL RAMAN; WAN DAUD 2014).

O óxido metálico é um material cristalino ou amorfo e consiste de metais ligados a oxigênio. Fornecem uma ampla gama de composições ajustáveis, resistência mecânica, estabilidade térmica e propriedade de oxidação seletiva. (KWEUNA; LI; ZHENGGA; CHOA; KIMA; CHOA, 2016) (Bao et al, 2016).

Diante disso, o uso dos óxidos metálicos se mostra muito promissor. Os óxidos metálicos têm muitos usos possíveis para aplicações catalíticas, já estando presentes na indústria alimentícia, na indústria petroquímica, na utilização para o tratamento de efluentes tóxicos, em células de combustível de óxido sólido (SOFC), e na divisão de água e células fotovoltaicas (KWEUNA; LI; ZHENGGA; CHOA; KIMA; CHOA, 2016).

Um óxido muito utilizado como catalisador é o óxido de ferro. São compostos muito abundantes na crosta terrestre, se apresentando principalmente nas fases hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) onde 70% da sua massa é ferro, goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) onde 63% da sua massa é ferro, e magnetita (Fe_3O_4) onde 72% da sua massa é ferro. Estas fases são as mais encontradas na natureza (HEVELING, 2012). A Figura 2 apresenta estrutura da magnetita e hematita.

Figura 2 – Estrutura da magnetita e hematita



Fonte: OLIVEIRA et al. (2013).

A magnetita Fe_3O_4 se difere dos outros óxidos de ferro por apresentar em sua estrutura tanto íons de Fe^{2+} quanto íons de Fe^{3+} . É um sistema cristalino cúbico, com estrutura do tipo espinélio invertido. Em sua célula unitária, a magnetita apresenta oito íons Fe^{3+} no sítio tetraédrico e no sítio octaédrico o dobro de íons, 8 íons Fe^{3+} e 8 íons Fe^{2+} . A magnetita apresenta um comportamento ferromagnético devido à disposição dos seus íons. (SANTANA; RAMOS, 2008) (NOVAL; PUENTES; CARRIAZO, 2017).

A hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é um óxido fracamente ferromagnético à temperatura ambiente e apresenta estruturas cristalinas composta por uma célula unitária hexagonal formada por pares de $\text{Fe}(\text{O})_6$, octaédricos, ligados (NOVAL; PUENTES; CARRIAZO, 2017).

Atualmente, os catalisadores à base de óxidos de ferro são largamente empregados em diversos processos industriais, devido às suas propriedades magnéticas, morfológicas, baixa toxicidade, diversidade de alterações, facilidade de serem sintetizados, aplicabilidade, estabilidade, e baixo custo (HEVELING, 2012).

Mesmo com suas boas propriedades e sua abundância no planeta, os óxidos de ferro geralmente apresentam uma área superficial muito baixa. O processo de síntese para a obtenção de catalisadores de óxidos de ferro deve ser realizado com processos cuidadosamente controlados, pois propriedades como o tamanho de partícula e morfologia devem influenciar de maneira drástica a atividade catalítica dos materiais (OLIVEIRA, FABRIS, PEREIRA, 2013) (WANG; LUI; SUN, 2012) (PRADA; GIORDANO; PACCHIONI; GONIAKOLWSKI, 2016) (GONÇALVE; GUERREIRO; OLIVEIRA; CASTRO, 2013).

2.4. Método de síntese de óxidos de ferro

Existem alguns métodos para a síntese de óxidos de ferro em laboratório, como: síntese do estado sólido, método de co-precipitação e síntese por combustão.

- Síntese do estado sólido: Mistura-se o dopante ao óxido a ser dopado. Em seguida são aquecidos em alta temperatura, sob atmosfera de oxigênio, para permitir que o contaminante se difunda pelo óxido (SCHWARZ, 1995).
- Método de co-precipitação: Ocorre a diluição dos metais desejados em uma solução aquosa. Após a completa diluição dos metais ocorre a co-precipitação por meio de alteração do pH adicionando-se uma base. São formados então óxidos que possuem em sua rede todos os metais anteriormente diluídos. Por fim ocorre a lavagem do material de forma a se retirar todo o excesso de base e impurezas presentes (SCHWARZ, 1995).
- Síntese por combustão: Consiste na mistura de um combustível orgânico apropriado adicionado a uma solução aquosa saturada dos sais de metais desejados. Esta mistura é aquecida até que se inflama causando uma rápida reação de combustão autossustentável, produzindo então um pó fino e seco. É uma

síntese utilizada para preparação de nanomateriais e apresenta um baixo custo (SCHWARZ, 1995).

O método a ser utilizado deve ser escolhido levando em consideração diversos fatores do ponto de vista sustentável e do ponto de vista catalítico. Do ponto de vista sustentável, deve-se lembrar da quantidade de reagente utilizado, se existe lavagem durante o processo e qual a quantidade de resíduo gerada no final da síntese. Do ponto de vista catalítico, deve-se lembrar da destinação do catalisador, da atividade em termos de remoção de poluentes, e da estabilidade em uma ampla gama de pH e temperatura. (GARRIDO-RAMIRES; THENG; MORA,2010).

A performance final de um catalisador (atividade e/ou seletividade) é determinada pela interação dos diversos processos físicos e químicos envolvidos na sua síntese (HASSANI, 2015). As fases de preparação do catalisador podem ser subdivididas em duas etapas: síntese química e a calcinação (tratamento para remoção da água, CO₂ e outros gases ligados quimicamente ao material e ativação).

O processo sol-gel, conhecido como Método de Pechini, mostra-se muito interessante para a síntese de catalisadores. O método dos precursores poliméricos é uma rota de síntese clássica, que foi desenvolvido em 1967 por Maggo Pechini (PECHINI, 1967). Esse método consiste na quelação de cátions metálicos, formando complexos metálicos estáveis ao reagir com ácido cítrico. A partir de então se introduz um poliálcool que, mediante aquecimento, esterifica-se com os grupos carboxilatos do agente quelante gerando uma rede polimérica, na qual os cátions metálicos são mantidos em posições fixas e distribuídas de forma muito homogênea ao longo da estrutura. Macroscopicamente a rede se mostra como uma resina polimérica sólida homogênea. Assim, o processo consiste em formar um sol e em seguida um gel, cuja rigidez aumentará com o aumento do grau de polimerização do sistema. Para finalizar, realiza-se uma calcinação para eliminação dos constituintes orgânicos e obtenção da fase desejada, resultando na formação do pó precursor, de cor escura. (SCHWARZ, 1995) (Shi et al. 2009) (Braga et al., 2014).

O método de síntese desenvolvido por Pechini é considerada uma rota de síntese clássica e apresenta vantagens como: baixo custo; utiliza reagentes de baixa toxicidade; apresenta boa homogeneidade e uma alta pureza.

Um dos processos utilizados durante a síntese que podem melhorar o desempenho do catalisador é a dopagem, que é uma técnica usada com o intuito de aproveitar características de um ou mais metais, e incorporar essas características em um material hospedeiro (AMARAL, 2015) (MC FARLAND et al., 2013). No método sol-gel, a substituição do metal ocorre através da complexação dos metais mantendo ambos (hospedeiro e dopante) próximos, e posteriormente a etapa de calcinação da estrutura sendo degradada permitindo a formação do óxido dopado (AMARAL, 2015).

O método oferece vantagens por permitir um bom controle do processo, produzir sistemas multicomponentes homogêneos e utilizar baixa temperatura para produzir sólidos com áreas superficiais desenvolvidas (HASHEMZEH (MOHAPATRA; ANAND, 2010) (SAGHATOLESLAMI; NAYEBZADEH, 2016).

O método de síntese pode influenciar diretamente na quantidade de resíduo gerada no final do processo e na eficiência do catalisador. Tal eficiência é influenciada por diversas características, como: área superficial específica, volume de poros, tamanho relativo dos cristais e grau de dispersão (PRIETO; SCHUTH, 2015).

2.5. Gálio

O gálio foi descoberto em 1875 por Lecop de Boisbaudran, e o nome do novo elemento foi em homenagem a sua terra natal, a França, Gallia em latim. A descoberta desse elemento se tornou um marco na ciência por confirmar as previsões feitas por Mendeleev em 1870, ao deixar uma lacuna em sua tabela periódica prevendo o que seria o novo elemento (GOMES, 2002).

A ocorrência do gálio na crosta terrestre é de 19 ppm. A dificuldade de obtê-lo se deve a ocorrência em minérios naturais, como a germanita, esferita e a bauxita. Os maiores produtores de gálio são a França e Japão, o Brasil é classificado como produtor potencial por ter a terceira maior reserva de bauxita (ANM, 2017) (ANM, 2018).

O gálio, Ga, é um metal do quarto período da tabela periódica, com massa atômica 69,7. Apresenta estrutura cristalina tetragonal, e seus estados de oxidação mais comuns são +1 e +3. Liga-se facilmente com todos os metais e pode ser componente de ligas de baixo ponto de fusão 29,76C, resistente a corrosão, bom condutor de calor e eletricidade, e com alta resistência à

temperatura. O gálio metálico dissolve-se lentamente em bases e ácidos. (NIOLAEV, STEPANOV, ROMANOV, BOUGROV, 2019).

Nesse trabalho o Ga foi escolhido para ser o metal de dopagem devido ao baixo número de trabalhos envolvendo esse elemento, por ser um metal resistente a corrosão, bom condutor de calor e eletricidade, e com alta resistência à temperatura.

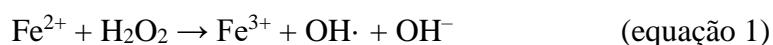
A aplicação principal do gálio está na indústria de produção de semicondutores, LEDs, CDs, micro-chips, dopante para alterar as propriedades de determinado semicondutor, termômetros, sensores de temperatura, luz e campos magnéticos, e células solares. (STEPANOV, NIKOLEAV, BOUGROV, ROMANOV, 2018).

O gálio atua em nosso organismo em focos de inflamação e infecção. O principal interesse clínico do gálio deriva da observação de que suas propriedades metabólicas são similares às do ferro (Simões et al. 2013)

2.6. Processos Oxidativos Avançados (POA)

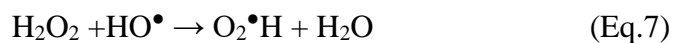
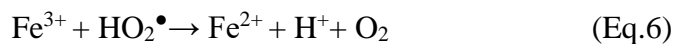
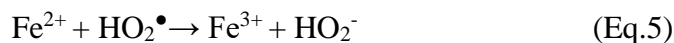
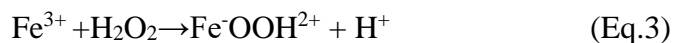
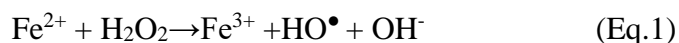
Como exemplo de reações favorecidas pela presença de catalisadores podemos citar os Processos Oxidativos Avançados (POA), que têm recebido destaque como processos de tratamento alternativos que atingem a degradação de espécies orgânicas pela ação do radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$), atuando à temperatura ambiente (25°C) e pressão atmosférica (1 atm). Podem promover a degradação de corantes em poucos minutos e diversos outros contaminantes, como fármacos, herbicidas, efluentes com elevado teor de matéria orgânica (ARAUJO; ANTONELLI; GAYDECZAKKA; GRANATO; MALPASS, 2016).

Desenvolvido em 1894, o processo Fenton se destaca devido ao uso de reagentes de baixo custo (peróxido de hidrogênio como oxidante). A (equação 1) representa o processo Fenton onde intermediários são formados a partir da decomposição de peróxido de hidrogênio com o ferro (OLIVEIRA, FABRIS, PEREIRA, 2013) (RAMOS; LA PORTA; RESENDE; GIACOPPO; GUERREIRO; RAMALHO, 2015).



O processo Fenton é muito aplicado devido às suas viabilidades, como a reação rápida entre Fe^{2+} e H_2O_2 , capaz de oxidar e decompor compostos orgânicos de maneira não seletiva em moléculas menores e menos poluentes, ou até mesmo levar a completa mineralização convertendo-os em CO_2 , H_2O e sais. Não são necessárias instalações complexas de reatores, pois os radicais são formados a temperatura ambiente e pressão atmosférica, e os reagentes são de fácil manuseio (SINA; MOHSEN, 2017). O processo Fenton vem sendo aplicado em tratamentos de solos contaminados, diversos tipos de águas residuais, refinarias de combustíveis, entre outros (KISHIMOTO; HATTA; KATO; OTSU, 2015) (PEREIRA; OLIVEIRA; MURAD.2012).

Com um alto potencial de oxidação de até +2,8 V a reação dos radicais $\bullet\text{OH}$ tem comprovada sua habilidade de atacar e destruir contaminantes orgânicos dissolvidos, tais como: hidrocarbonetos halogenados (tricloroetano, tricloroetileno) (SOON; HAMEED, 2011), compostos aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno-BTXE), compostos orgânicos voláteis, pentaclorofenol (PCP), nitrofenóis, detergentes e pesticidas inorgânicos (cianetos, sulfetos e nitritos) (BAEA; LEE; KIMB; LEE, 2013). No entanto, vale ressaltar que em alguns casos os produtos de degradação podem ser mais tóxicos e menos biodegradáveis dos que os compostos originais (ARAUJO; ANTONELLI; GAYDECZAKKA; GRANATO; MALPASS, 2016). O processo Fenton consiste em um conjunto de reações fortemente influenciadas pelo pH, que são representadas de maneira simplificada abaixo.



Como desvantagens deste método podemos citar a pequena faixa de pH que é possível trabalhar, e o rendimento limitado devido a formação de complexos de Fe^{3+} estáveis. Devido a isto, torna-se necessária a remoção de íons de ferro (LIANG; HE ZHONG; TAN; HE; YUAN; ZHU; ZHANG, .2013).

3. OBJETIVOS

Realizar a síntese do óxido de ferro por meio do Método de Pechini modificado, utilizando ferro metálico, gálio metálico e ácido acético.

Sintetizar três variantes deste óxido, dopando com diferentes quantidades de gálio.

Compreender as características dos materiais sintetizados, por meio de diferentes caracterizações DRX, FTIR, MEV e DSC.

Avaliar a eficiência dos materiais quando aplicado à reação tipo Fenton para a degradação e adsorção do corante modelo azul de metileno e pela decomposição de H_2O_2 .

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materiais

Especificação dos reagentes utilizados:

Ácido Acético 37%: Marca Intex, P.A.

Ferro Metálico: Marca Sigma-Aldrich, pureza>99%

Gálio Metálico: Marca Sigma-Aldrich, pureza>99%

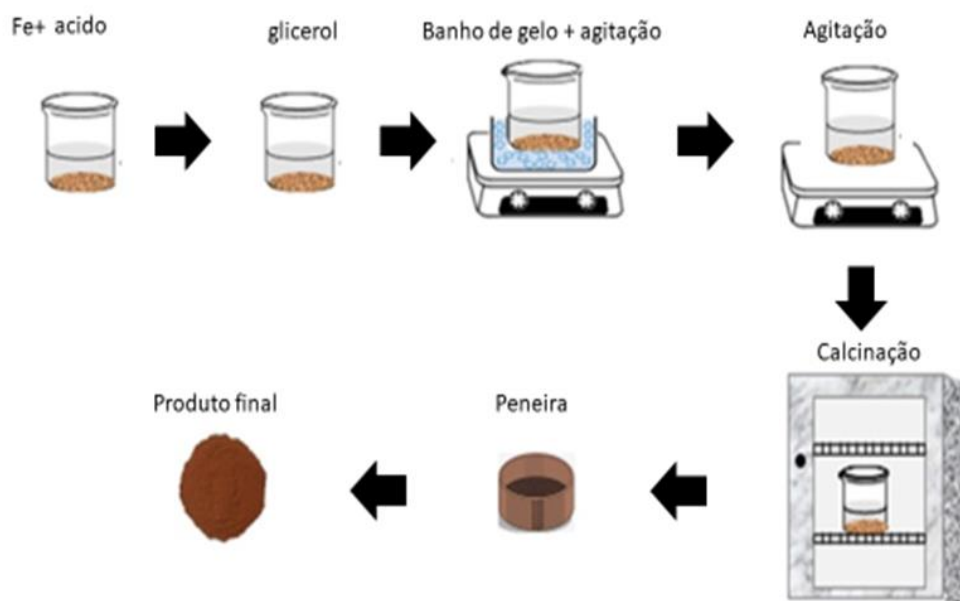
Glicerol: Marca Sigma-Aldrich, pureza>99%

4.2. Síntese dos materiais

O experimento foi conduzido na Central de Análise e Prospecção de Síntese Química, e no Laboratório Ambiental de Química do Bloco I do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras.

Para esta rota de síntese, acrescentou-se em um béquer 5,6g de ferro metálico, 5,7 mL de ácido acético e 3,6 mL de glicerol. Essa mistura foi mantida em agitação magnética por um período de 3 h em banho de gelo para a melhor reação entre o Ferro, o Gálio e o ácido orgânico, e depois por mais 19 h sem banho de gelo, para a formação de uma pasta homogênea. Posteriormente, o material formado passou por tratamento térmico em forno modelo Sanchis, com aquecimento de 25 a 300°C (rampa de aquecimento de 3°C min⁻¹). Após o processo de síntese os materiais foram triturados e peneirados em uma peneira de malha de 200 mesh, com o objetivo de garantir maior homogeneidade para o tamanho dos grãos. Nas Figuras 4 e Figura 4 podemos observar um esquema da metodologia de síntese utilizada.

Figura 3- Representação do esquema da metodologia de síntese utilizada para o material não dopado.

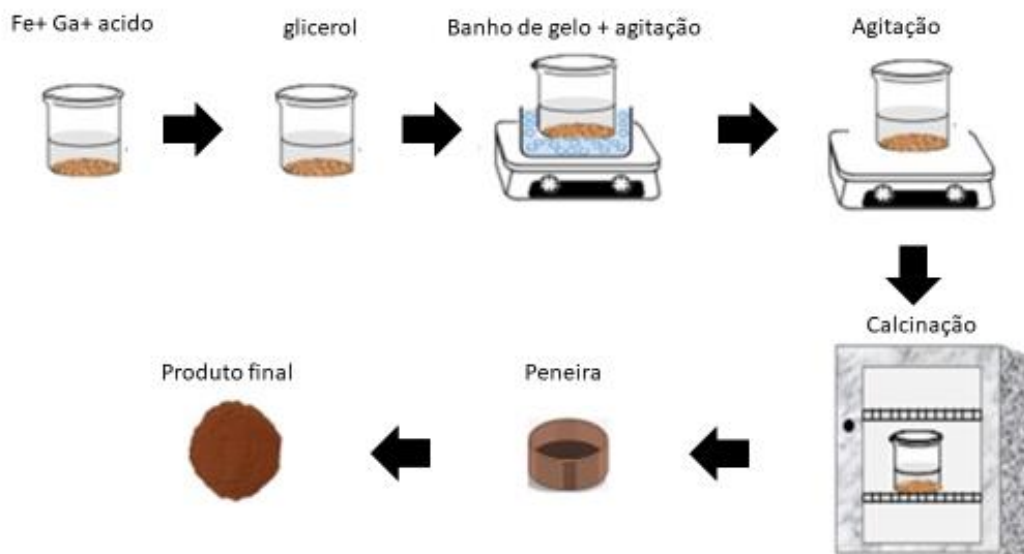


Fonte: Do autor (2019).

Para o material dopado com Gálio, seguiu-se esta mesma metodologia. Entretanto, adicionou-se 1% e 5% de gálio em relação à massa de ferro. Para isto, acrescentou-se 0,058g e 0,300 g de Gálio. No total foram sintetizados 3 materiais.

A proposta desse trabalho foi a utilização de glicerol como poliálcool, aplicando um resfriamento ao invés de aquecimento como proposto por Pechini. O resfriamento aumenta a força do ácido gerando uma maior interação com os metais. Como foram utilizados metais no estado de oxidação zero e como não foram utilizados cloretos, carbonatos e sulfatos que geram materiais impuros e necessitam de lavagem, o processo de síntese se torna mais limpo, não gerando resíduos líquidos e sólidos, diminuindo o número de etapas durante a síntese, o volume hídrico necessário e a poluição ambiental gerada.

Figura 4- Representação do esquema da metodologia de síntese utilizada para o material dopado.



Fonte: Do autor (2019).

As propostas de dopagem estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1- Proporção de FaGa (mol%) em cada material.

Material	Quantidade Ga%	Classificação do material após a síntese
1	-	FeO
2	1%	FeGa1%
3	5%	FeGa5%

5. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.1. Difractometria de raios X (DRX) Método do pó

Os catalisadores foram caracterizados por DRX, utilizando-se um difratômetro de Raios-X- Bruker DaVinci D8 Advance, munido de tubo de cobre e monocromador de grafite. As análises foram obtidas à temperatura ambiente, utilizando radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), corrente de 30 mA e tensão de 45 kV. A velocidade de varredura utilizada de 1° min^{-1} , usando a contagem de tempo de cinco segundos por incremento e empregando-se uma variação angular de 10° a 80° . O refinamento do difratograma foi realizado utilizando-se o software Topas Academic (Bruker).

5.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em equipamento IRAffinity-1, marca Shimadzu. A amostra foi diluída em KBr e a análise utilizou faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e acumulação de 32 varreduras.

5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) LEO EVO 40 XVP. Este equipamento encontra-se no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME) da UFLA, localizado no Departamento de Fitopatologia. Utilizou-se uma tensão de 20 kV. A amostra foi colocada sobre a superfície do suporte de alumínio com fita de carbono dupla face.

5.4. Análise térmica: Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise por Calorimetria Exploratória Diferencial foi realizada em um equipamento DSC-60A as marca Shimadzu, a fim de obter informações sobre o fluxo de calor e determinar a energia de liberação durante a combustão.

6. TESTES COM O COMPOSTO MODELO AZUL DE METILENO

6.1. Decomposição de H₂O₂

Para a decomposição de peróxido de hidrogênio utilizou-se o sistema representado na Figura 5. Esse teste tem por objetivo avaliar a capacidade e mecanismo de ação do catalisador, por meio da observação do volume de oxigênio deslocado pela reação do óxido de ferro com água e peróxido de hidrogênio.

A decomposição do peróxido foi medida pela quantidade volumétrica de O₂ formada de acordo com a seguinte reação:

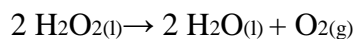
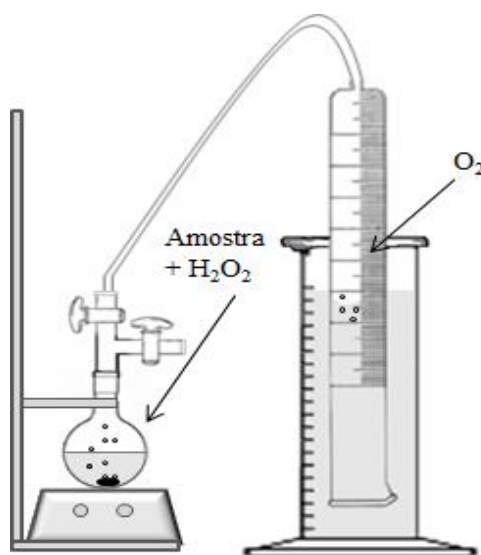


Figura 5 - Sistema utilizado no estudo da atividade dos catalisadores na decomposição de H₂O₂.

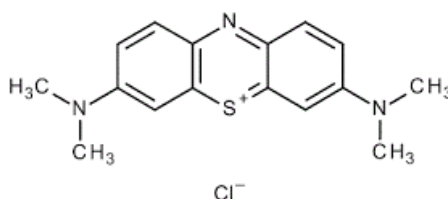


Para isso, foi utilizado um sistema fechado, com equalizador de pressão. Em um balão de 10 mL foram adicionados 2,0 mL de solução 50% de H₂O₂, 5,0 mL de água destilada e 30,0 mg de óxido de ferro, sob agitação magnética em temperatura ambiente. O volume de O₂ liberado na reação foi medido a cada minuto pelo deslocamento da coluna de água na proveta invertida (equalizador de pressão) pelo período de 30 min.

6.2. Degradação do composto modelo Azul de Metileno

Os catalisadores foram também submetidos a testes de degradação do azul de metileno, devido a facilidade de monitoramento em UV-visível e por apresentar características com corantes têxteis. Os testes de degradação foram realizados utilizando-se 10 mg dos materiais, 9,9 mL de solução de azul de metileno na concentração de 50 e 25 mg.L⁻¹, e 0,1 mL de H₂O₂ (50% V/V) em tubos de ensaio, com agitação magnética por um período de 24 h. Os testes de oxidação do composto modelo foram monitorados por medidas espectrofotométricas pela técnica de UV-visível, UVPC 1800, Shimadzu, sendo realizadas medições após 24 horas. Utilizou-se a varredura de 800 a 400 nm⁻¹.

Figura 6- Fórmula estrutural do azul de metileno.



6.3. Adsorção do composto modelo Azul de Metileno

Para avaliar a capacidade de adsorção dos materiais, foi realizado o monitoramento por um período de 3 horas, avaliando-se a redução da cor do azul de metileno na presença de 10 mg de cada catalisador, sem adição de peróxido de hidrogênio.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1. Difratometria de raios X (DRX) Método do pó

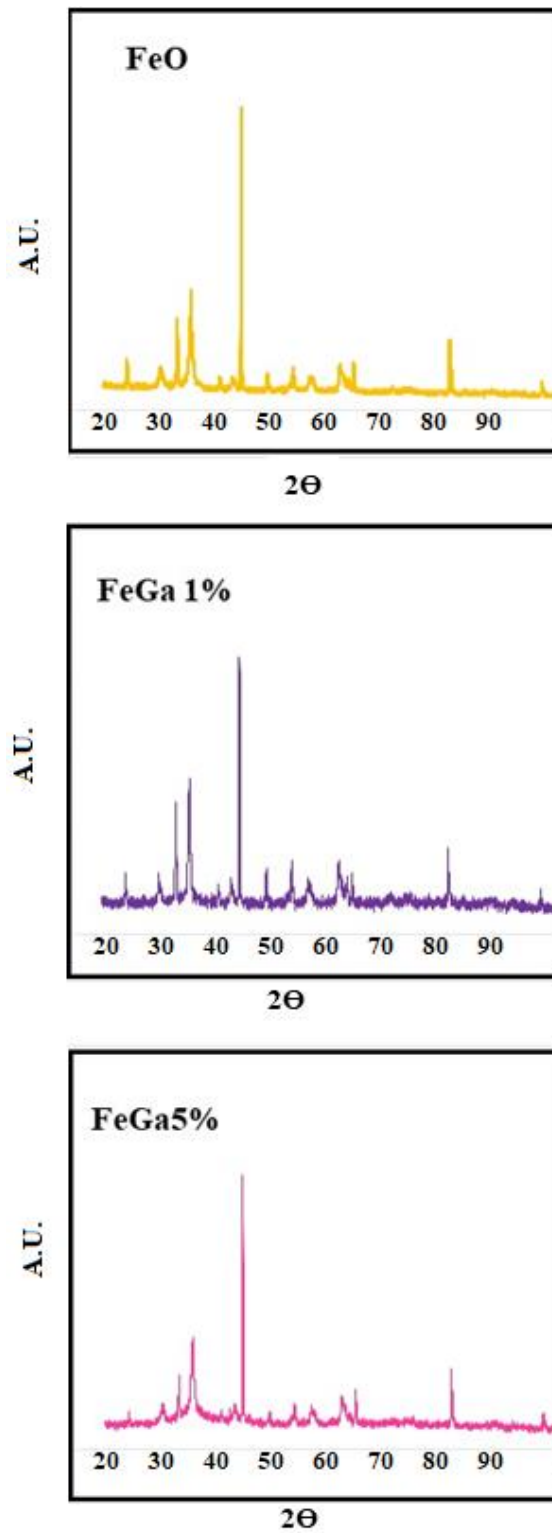
Para obter informações dos materiais foram feitas análises de raios-X, para que fossem obtidos detalhes das fases de ferro que foram formadas após o tratamento térmico, conforme representado na Figura 7.

Todos materiais apresentam linhas de difração definidas e intensas em aproximadamente $2\Theta = 30, 35, 37, 54, 57$ e 63 , que de acordo com (JCPDS Card Number 19-0629) são característicos da fase magnetita, seu constituinte majoritário, e $2\Theta = 24, 33$ e 49 que de acordo com (JCPDS 1-1053) são característicos da fase hematita. A formação da estrutura de fase de ferro, sendo uma mistura entre a fase magnetita e fase hematita, pode ter ocorrido devido ao método de oxidação dos metais. O processo de calcinação realizado em temperatura aproximada de 300°C favorece a formação dessa fase magnetita. Observou-se também em $2\Theta = 44$ que de acordo com (JCPDS-1-1252) é característico de ferro na sua forma metálica.

Nos 2 materiais dopados com Ga na proporção de 1% e 5 % (FeGa 1% e FeGa 5%) também ficaram evidentes a formação de duas fases de ferro: magnetita e hematita. Mesmo diante disso é possível perceber que os catalisadores sintetizados apresentam a fase dominante magnetita, com uma estrutura de espinelio invertido com arranjo cúbico (AVELAR, D.; GALEAS, S.; GUERRERO, V.H.; DEBUT, 2017).

Todos os materiais (FeO, FeGa 1% e FeGa 5%) mostram picos finos que segundo Morales (2017) indicam a natureza fina e o pequeno tamanho do cristalito das partículas. É possível perceber também a perda da cristalinidade dos materiais sintetizados dopados com Ga (FeGa 1% e FeGa 5%).

Figura 7 - Difratoograma de Raios-X para os materiais FeO, FeGa1% e FeGa5%



Fonte: Do autor (2019).

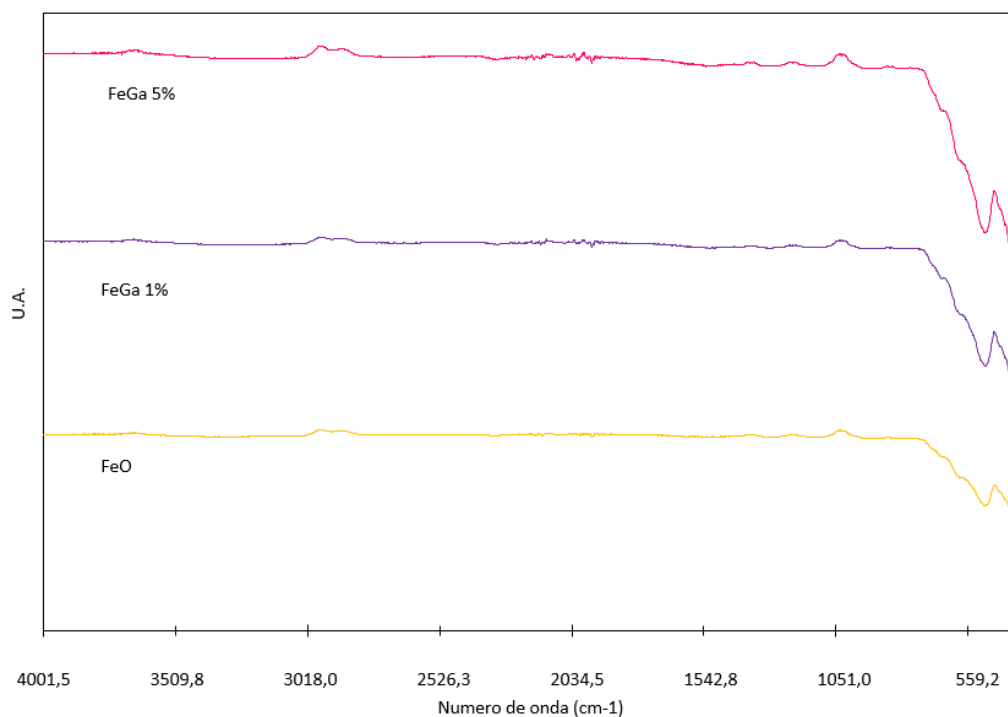
7.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Nos espectros de Infravermelho representados na Figura 8 é possível observar a presença de bandas definidas em aproximadamente 600 cm^{-1} e 400 cm^{-1} para todos os materiais.

Nota-se também grande semelhança entre os espectros dos materiais FeO, FeGa1% e FeGa5%, nos quais observam-se as bandas da amostra de absorção entre 559 cm^{-1} e 440 cm^{-1} , que correspondem ao modo de estiramento de Fe-O (MORALES, 2017). Esse comportamento é característico do tipo de estrutura apresentado pela magnetita, e está relacionado ao estiramento vibracional dos ânions em direção aos cátions posicionados nos sítios octaédricos e tetraédricos (NOVAL; PUENTES; CARRIAZO, 2017).

Nos materiais produzidos, as bandas aumentam proporcionalmente, à medida que aumenta a quantidade de gálio adicionada ao material.

Figura 8 - Espectro de Infravermelho dos materiais FeO, FeGa1% e FeGa5%.



Fonte: Do autor (2019).

Os espectros mostram que os precursores metálicos utilizados, tanto Fe quanto o Ga, foram, em parte, oxidados para uma forma diferente do zero.

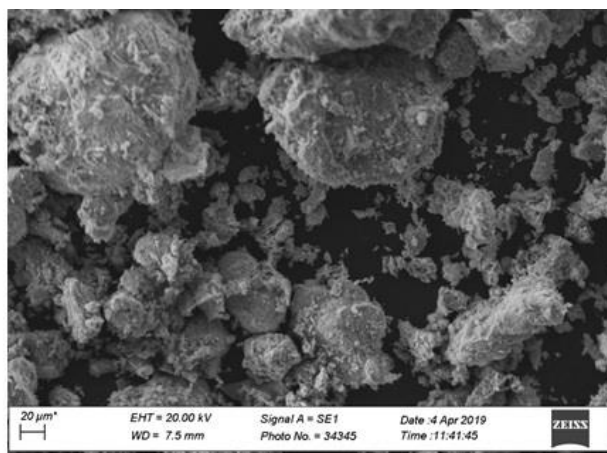
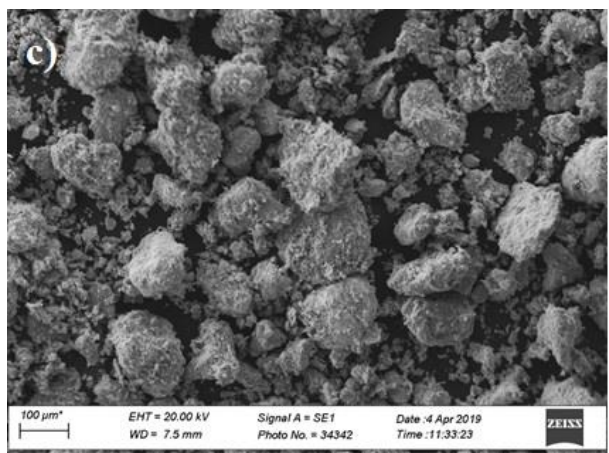
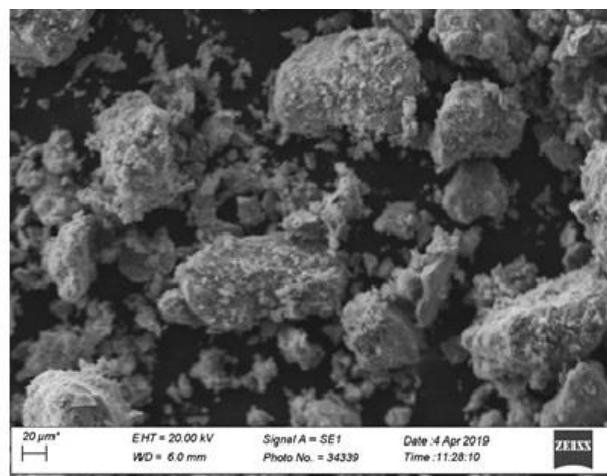
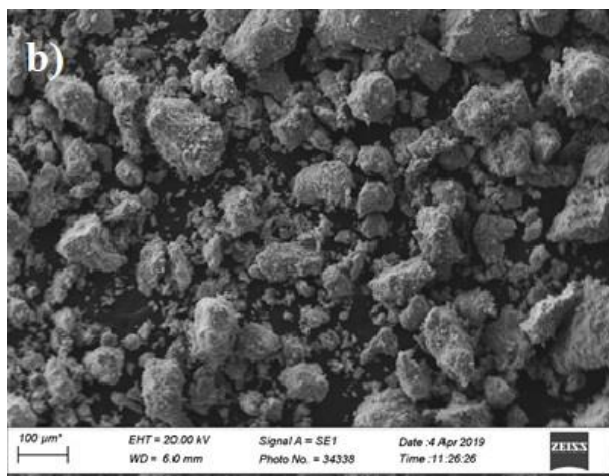
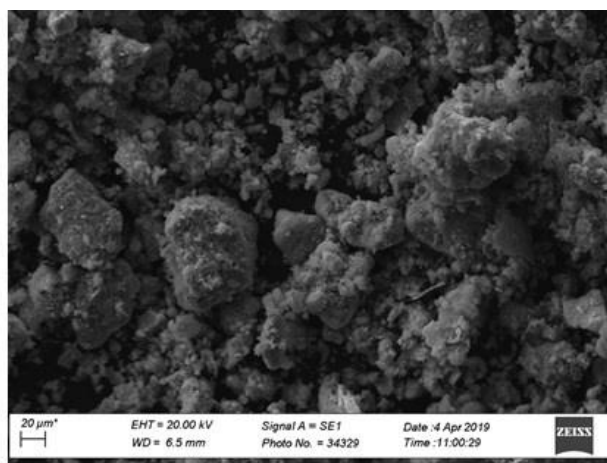
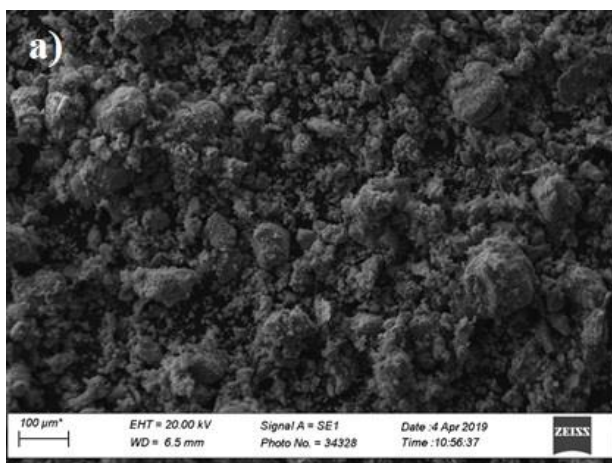
7.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A partir do MEV pode-se observar que o material não dopado FeO apresenta irregularidade de tamanho e menor tendência a aglomeração, devido ao pequeno tamanho das partículas.

Para os materiais dopados FeGa1% e FeGa5% observou-se uma mudança de característica morfológica, apresentando partículas maiores que a do material não dopado FeO. Os materiais apresentam também uma maior tendência a aglomeração, e suas superfícies se mantiveram irregulares. O material dopado FeGa5% apresentou uma modificação em sua superfície, ficando similar a uma teia. A caracterização morfológica dos materiais é mostrada pela análise por MEV na Figura 9.

As diferenças citadas provavelmente estão relacionadas às fases dos óxidos presentes nos materiais como mostrado nos resultados obtidos pela difratometria de raios-X.

Figura 9- Imagens obtidas em Microscópio Eletrônico de Varredura com 2 aproximações 200 e 500 vezes para os materiais a)FeO, b)FeGa1% e c)FeGa 5% respectivamente.



Fonte: Do autor (2019).

7.4. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

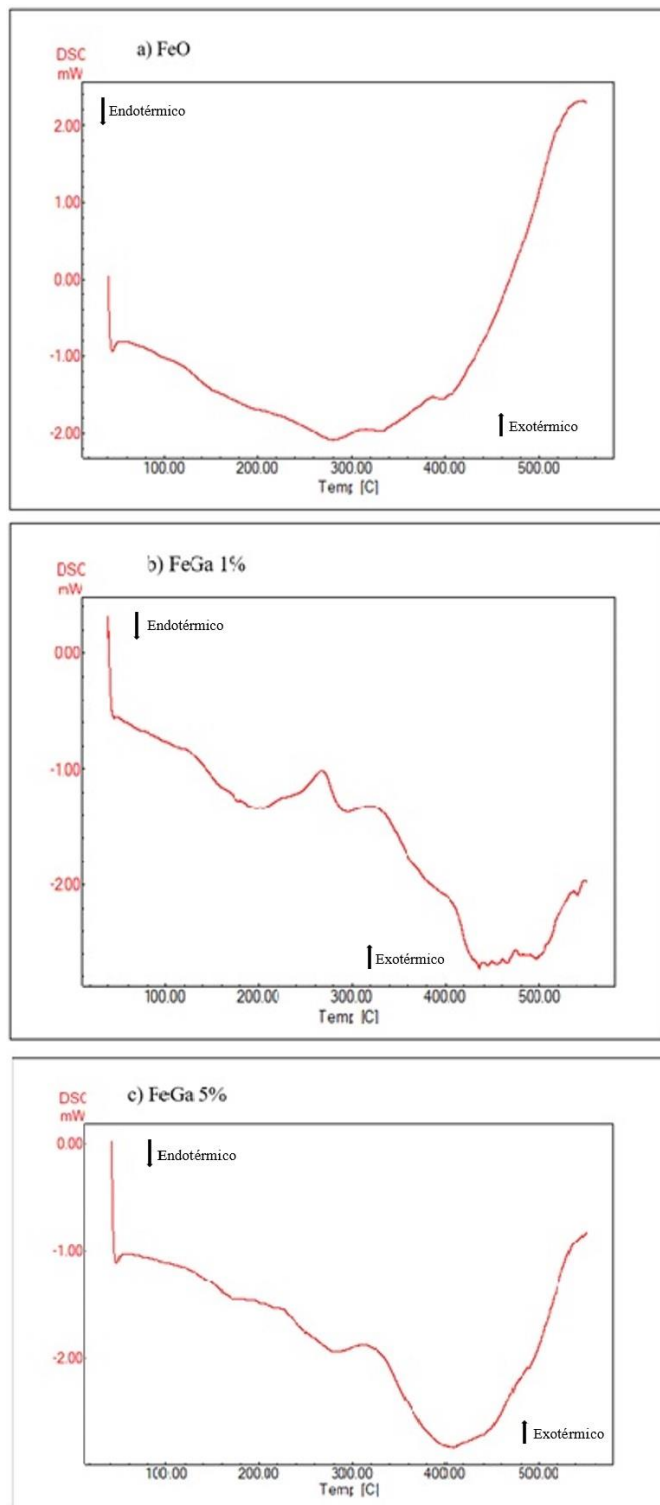
A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é utilizada para medir a diferença de energia entre uma amostra e um material de referência em função de um programa de aquecimento ou resfriamento sob atmosfera controlada. A Figura 10 apresenta a calorimetria exploratória diferencial para os materiais sintetizados.

Para o material FeO, o primeiro evento, que ocorre em aproximadamente até 100°C, refere-se à desidratação do material. O segundo evento, em aproximadamente 300 °C para o perfil endotérmico, pode caracterizar a transformação de fase do material e a temperatura máxima de fusão. Em seguida o terceiro evento, a 400°C, o perfil exotérmico começa a se formar mostrando o que pode ser uma possível oxidação e a cristalização do material.

Para o material FeGa1% o primeiro evento, que ocorre em aproximadamente até 100°C, refere-se à desidratação do material. O segundo evento (200-270°C), está relacionado à transição de fase da maghemita para magnetita, segundo a literatura. O terceiro evento, em aproximadamente 440 °C para o perfil endotérmico, pode corresponder a temperatura máxima de fusão, ao aumento da cristalinidade pela fusão dos metais e à transição da fase cristalina da magnetita para hematita. A diminuição da temperatura de transição de fase pode estar relacionada ao tamanho de partículas pequenas, que estão mais susceptíveis às transições de fase (OLIVEIRA, FABRIS, PEREIRA, 2013).

Para o material FeGa5% o primeiro evento, que ocorre em aproximadamente até 100°C, refere-se à desidratação do material. O segundo evento, em aproximadamente 400°C, mostra um perfil endotérmico e pode corresponder à temperatura máxima de fusão, ao aumento da cristalinidade pela fusão dos metais e à transição da fase cristalina da magnetita para hematita. O terceiro evento, em aproximadamente 450°C, o perfil exotérmico começa a se formar mostrando o que pode ser uma possível oxidação do material.

Figura 10- Curva de DSC para os materiais a)FeO, b)FeGa1% e c)FeGa5%.



Fonte: Do autor (2019).

Os resultados apresentados para o DSC mostraram que as diferentes concentrações do dopante influenciaram nas temperaturas de transição de fase dos eventos ocorridos. Tal fato pode ser evidenciado devido às mudanças de fase ocorridas nos materiais.

7.5. Resposta magnética

A comprovação da capacidade magnética do material foi obtida através da exposição dos materiais à presença de um campo magnético externo, um ímã. Ao aproximarmos um ímã dos materiais observou-se resposta à presença desse, representando um alinhamento do spin.

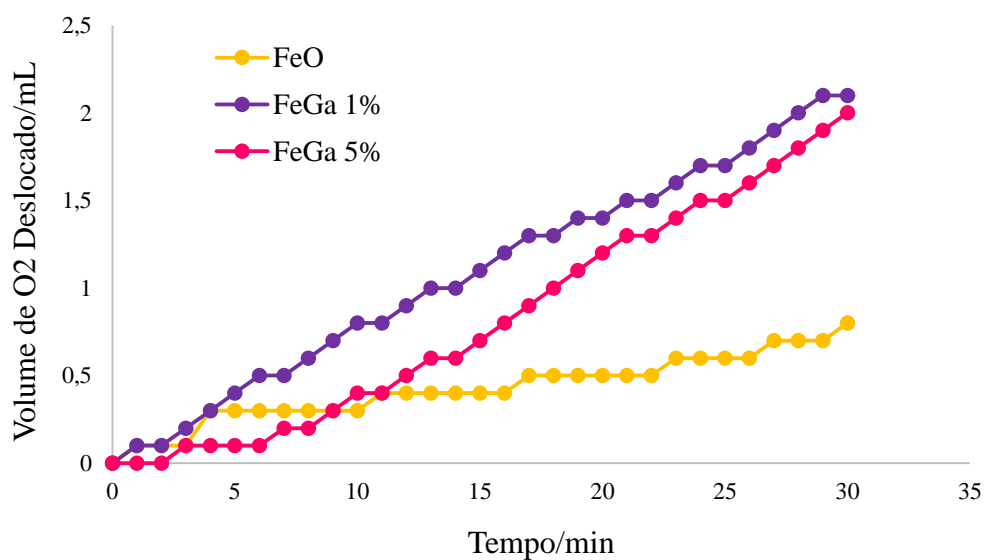
A fase ferro principal do material é a magnetita de estrutura Fe_3O_4 . As duas posições cristalinas (tetraédricas e octaédricas) formam a base para duas sub-redes cúbicas intercaladas com contribuições desiguais e momentos magnéticos antiparalelos. Isto resulta no comportamento ferromagnético a temperaturas abaixo da temperatura de Curie ($T = 585^\circ\text{C}$) (NOVAL; PUENTES; CARRIAZO, 2017).

8. TESTES PARA O COMPOSTO MODELO AZUL DE METILENO

8.1. Decomposição de H₂O₂ na presença de água

Foram feitos testes catalíticos no intuito de avaliar a atividade desses materiais em processos tipo Fenton. Por meio da decomposição de H₂O₂, tem-se uma medida indireta da produção de radicais hidroxila (HO[•]), cujo radical é capaz de oxidar a maioria dos compostos orgânicos. A Figura 11 apresenta os resultados para a decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de água. Pode-se observar que os materiais preparados apresentaram atividade para decomposição do peróxido de hidrogênio.

Figura 11- Resultados dos testes de decomposição de H₂O₂ obtidos para o material FeO FeGa 1% e FeGa 5%.



Fonte: Do autor (2019).

Os resultados de decomposição da Figura 11 mostram que todos os materiais foram ativos para a conversão do peróxido de hidrogênio. Observou-se que o material com a presença do Ga

causou um aumento na sua atividade catalítica. Ao modificar a porcentagem de Fe por Ga o material FeGa 1% apresentou uma evolução de 2,2mL em relação ao material que não apresenta Ga em sua composição que foi apenas 0,8 ml.

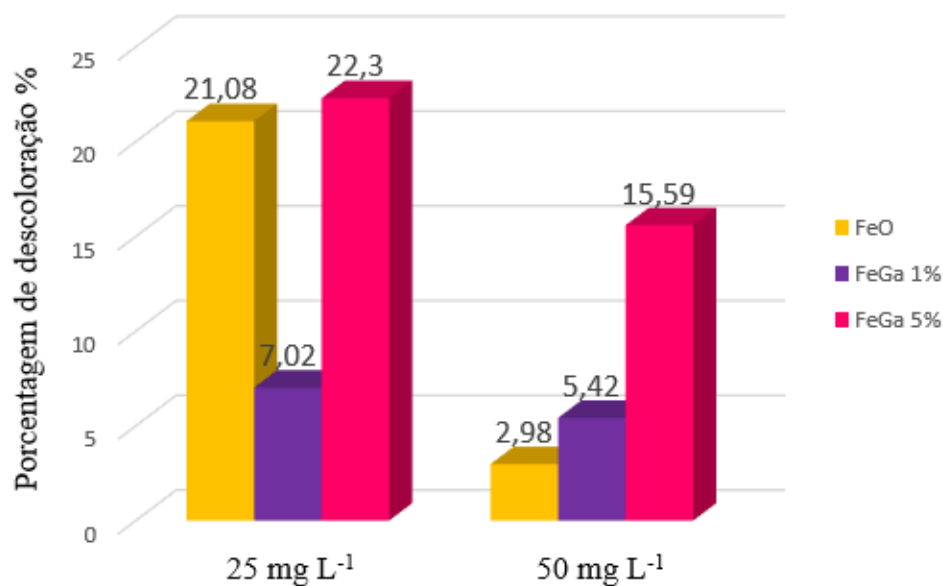
O material FeGa 5% apresentou um resultado muito próximo de material FeGa1%, mostrando que a dopagem com Ga nos materiais sintetizados FeGa 1% e FeGa 5% aumenta a decomposição de H₂O₂.

8.2. Adsorção do Composto Modelo azul de metileno

Conforme representado na Figura 13 os materiais foram testados para adsorção de diferentes concentrações de azul de metileno. Observou-se que para o material FeGa 5% houve uma adsorção maior nas concentrações de 25mgL⁻¹ e 50mgL⁻¹ do composto modelo azul de metileno 22,30% e 15,59% respectivamente. O material dopado FeGa 1% não apresentou diferença significativa na capacidade de descoloração do corante à medida que ocorre o aumento das concentrações para 25mgL⁻¹ e 50mgL⁻¹, apresentando valores de descoloração de 7,02% e 5,42% respectivamente. Tal fato pode ser explicado por diferenças estruturais dos óxidos de ferro presentes nos 3 materiais.

O material dopado FeGa 5% apresentou os melhores resultados de adsorção em todas as concentrações utilizadas nos testes, à medida que ocorre o aumento das concentrações para 25mgL⁻¹ e 50mgL⁻¹, apresentando valores de descoloração de 22,3% e 15,59% respectivamente, mostrando que o gálio influenciou na descoloração do composto modelo. Tal fato pode ser explicado por diferenças estruturais dos óxidos de ferro presentes nos 3 materiais.

Figura 13- Comparação da capacidade de adsorção de diferentes concentrações do Azul de Metileno

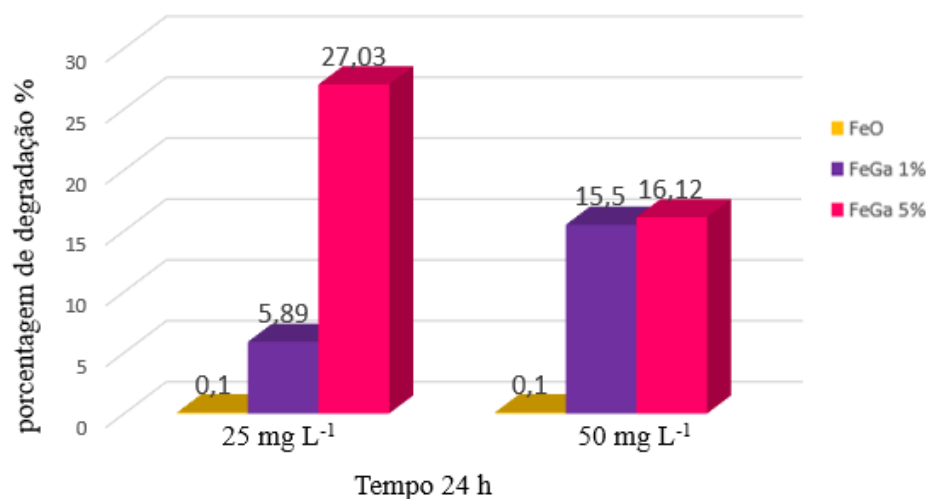


Fonte: Do autor (2019).

8.3. Degradação do Composto Modelo azul de metileno

Empregou-se a reação de degradação do composto modelo azul de metileno, no intuito de observar a atividade dos materiais na degradação efetiva de compostos orgânicos, como mostrado na Figura .

Figura 14 - Comparação da capacidade de degradação de diferentes concentrações do Azul de Metileno



Fonte: Do autor (2019).

Conforme representado na Figura 14, os materiais foram testados para degradação de concentrações diferentes de azul de metileno. Os resultados mostram que o material puro FeO no geral, apresenta baixa atividade para a degradação do AM. O material dopado FeGa 1% não apresentou diferença significativa na capacidade de degradação do corante para a concentração para 25mgL⁻¹, apresentando valores de descoloração de 5,89%, para a concentração de 50mgL⁻¹ houve um aumento da degradação apresentando valores de descoloração de 15,5% mostrando que a dopagem com Ga influenciou na degradação do composto modelo.

O material FeGa5% apresentou o potencial mais elevado de 27,03% de degradação na concentração de 25 mg L⁻¹ e 16,12% na concentração 50 mg L⁻¹. O material dopado FeGa 5% apresentou os melhores resultados de degradação em todas as concentrações utilizadas nos testes, mostrando que o gálio influenciou na descoloração do composto modelo. Foi realizado um controle (branco) utilizando-se apenas o corante e peróxido de hidrogênio, o qual não apresentou atividade significativa.

9. CONCLUSÃO

A rota de síntese realizada pelo método de Pechini modificado se mostrou eficiente para a formação da estrutura de óxido de ferro pelo ácido acético. Mostrou-se eficiente também para a formação de óxidos de ferro dopados com gálio partindo dos elementos na forma metálica, fato evidenciado pelas técnicas de caracterização.

Com a análise DRX pode-se verificar a formação de uma mistura de fases de ferro nos 3 materiais sintetizados FeO, FeGa 1% e FeGa 5%, sendo a fase magnetita seu constituinte majoritário. Os espectros de infravermelho mostram a formação dos óxidos de ferro, fato evidenciado pelas vibrações características dessa fase com valores de 600 e 400 cm^{-1} da ligação de Fe-O, confirmando os resultados apresentados na análise DRX. O MEV mostrou uma mudança de característica morfológica, FeGa1% e FeGa5% apresenta partículas maiores que a do material não dopado FeO.

Os testes catalíticos para a decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de água, mostram que todos os materiais foram ativos para a conversão do peróxido de hidrogênio. Observou-se que no material dopado com Ga houve um aumento na atividade catalítica, tendo uma evolução de 0,8mL para o material FeO, e de 2,2mL para o material FeGa 5%. O material dopado FeGa 5% apresentou os melhores resultados de degradação e adsorção em todas as concentrações utilizadas nos testes.

Desta forma, pode-se considerar viável realizar a síntese pelo método de Pechini modificado, utilizando elementos metálicos, visto que essa rota não gera resíduos sólido ou líquido no final do processo de síntese. A dopagem com o Ga se mostrou viável no que diz respeito à melhora na atividade catalítica e capacidade de adsorção.

10. REFERÊNCIAS

Alumínio 2017. AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO – ANM Disponível em: <http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/4-1-aluminio/view> data de acesso 20/04/2019

AMARAL, F. A. Pechini Synthesis of Nanostructured $\text{Li}_{1.05}\text{M}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}$ or Ga^{3+}). **Materials Research**. V.18 p.250-259, 2015.

Anuário mineral Brasileiro- Principais Substancias metálicas- 2018. AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO – ANM Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/> data de acesso 20/04/2019

ARAUJO, K.S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZAKKA, B.; GRANATO, A.C.; MALPASS, G.R.O. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v.11, n.2, p.337-401, 2016.

ATKINS, P., DE PAULA, J. Physical Chemistry. **Oxford University Press**. 8ª Ed., 2006.

ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

AVELAR, D.; GALEAS, S.; GUERRERO, V.H.; DEBUT, A. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Magnetita. **Revista Politéc**. V.1.39, n.2, 2017.

BAEA, S.; LEE, KIMB, D.; LEE, W. Degradation of diclofenac by pyrite catalyzed Fenton oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.134, n.135, p.93–102, 2013.

Bao et al. Facile preparation of superhydrophobic surfaces based on metal oxide nanoparticles. **Applied Surface Science**, V.303, p.473-480, 2014.

Braga et al. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v. 9, n. 2, p. 60 –73, 2014.

FERREIRA, V.F.; ROCHA, D. R.; SILVE, D.C. Química Verde, Economia Sustentável e Qualidade de Vida. **Revista Virtual de Química**. V. 6, n. 1, p. 85-111, 2013.

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

GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M.C.; OLIVEIRA, L.C.A.O.; CASTRO, C.S. A friendly environmental material: Iron oxide dispersed overactivated carbon from coffee husk for organic pollutants removal. **Journal of Environmental Management**, v.127, p.206-211, 2013.

GOMES, F. A. M. Um erro etimológico: A origem do vocábulo Gallium para designar o elemento 31 da classificação periódica.* **SCRIPTA**. Belo Horizonte, v. 6, n. 11, p. 208-217, 2002.

HASHEMZEHI, M.; SAGHATOLESLAMI, N.; NAYEBZADEH, H. A study on the structure and catalytic performance of $Zn_x Cu_{1-x} Al_2 O_4$ catalysts synthesized by the solution combustion method for the esterification reaction. **Comptes Rendus Chimie**, Iran, p. 1-8, 2016.

HASSANI, H.O. Synthesis, characterization and catalytic performance of iron molybdate $Fe_2(MoO_4)_3$ nanoparticles. **Catalysis Communications** V.60, p.19–22, 2015.

HEVELING, J. Heterogeneous Catalytic Chemistry by Example of Industrial Applications. **Journal of Chemical Education**, v. 89, n. 12, p. 1530 - 1536, 2012.

KISHIMOTO, N; HATTA, M; KATO, M; OTSU, H. Effect of oxidation–reduction potential on an electrochemical Fenton-type process. **Chemical Engineering Journal**. V.260, p.590–595, 2015.

KWEUNA, J. M.; LI; ZHENG, Y.; CHOA, M.; KIMA, Y.Y.; CHOA, K. Bulk-surface relationship of an electronic structure for high-throughput screening of metal oxide catalysts. **Applied Surface Science**, v.370, p. 279–290, 2016.

LENARDÃO, E.J., FREITAG, R.A., DABDOUB, M.J., BATISTA, A.C.F., SILVEIRA, C.C., “Green Chemistry”- os 12 Princípios da Química Verde e sua inserção nas Atividades de Ensino e Pesquisa. **Química nova**. v.26, n. 1, p.123-129, 2003.

LI, Y.; SHEN, W. Morphology-dependent nanocatalysts: Rod-shaped oxides. **Royal Society of Chemistry**. V.43, p.1543-1574, 2014.

LIANG, X.; HE, Z.; ZHONG, Y.; TAN, W.; HE, H.; YUAN, P.; ZHU, J.; ZHANG, J. The effect of transition metal substitution on the catalytic activity of magnetite in heterogeneous Fenton reaction: In interfacial view. **Physicochem. Eng. Aspects**. V.435, p.28–35, 2013.

MC FARLAND, Eric W.; METIU, Horia. Catalysis by doped oxides. **Chemical reviews**, v. 113, n. 6, p. 4391-4427, 2013.

MOHAPATRA, M.; ANAND, S. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides / hydroxides: a review. **International Journal of Engineering, Science and Technology**, Makhanda, v. 2, n. 8, p. 127-146, 2010.

MORALES, J. A. Synthesis of Hematite α - Fe_2O_3 Nano Powders by the controlled precipitation method drx. **Ciencia en Desarrollo**. v.8, n.1, 2017.

NIOLAEV, W., P. STEPANOV, S., I. ROMANOV, A., E. BOUGROV, V., E. Gallium oxide. **Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials**. P 487-521, 2019.

NOVAL, V.E.; PUENTES, C. O.; CARRIAZO, J. G. Magnetita (Fe_3O_4): Una estructura inorgánica con múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea. **Revista Colombiana de Química**. v.46, n.1, 2017.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de Ferro e Suas Aplicações em Processos Catalíticos: Uma Revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013.

PAIVA, A.C.L.A.; SILVA, V.L.; VIEIRA, D.A.; GAMA, L., COSTA, A.C.F.M. Síntese e caracterização de pós de ferrita Mn-Zn: efeito da substituição do Mn^{2+} pelo Fe^{2+} quantidade de H_2O . **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, V.3.1, p.25-30, 2008.

PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. **Patent U.S.** n. 3.330.697, 1967.

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

PRADA, S.; GIORDANO, L.; PACCHIONI, G.; GONIAKOLWSKI, J. Theoretical description of metal/oxide interfacial properties: The case of MgO/Ag(001). **Applied Surface Science**, V.390 P.578–582, 2016.

PRIETO, G; SCHUTH, F. The Yin and Yang in the Development of Catalytic Processes: Catalysis Research and Reaction Engineering. **Angew. Chem. Int.** V.54, p.3222–3239, 2015.

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

RAMOS, P.H.; LA PORTA, F.A. ;RESENDE, E.C.; GIACOPPO, J.O.S.; GUERREIRO, M.C.; RAMALHO, T.C. Fe-DPA as Catalyst for Oxidation of Organic Contaminants: Evidence of Homogeneous Fenton Process. **Journal of Inorganic and General Chemistry**. V.641, n.5, p.780-785, 2015.

SANTANA, G. P.; RAMOS, A. M. Uma estratégia adaptada para síntese de magnetita. **Química Nova**, Vol. 31, No. 2, pag. 430-432, 2008.

Simões et al. Síntese, caracterização e estudo das propriedades de um novo complexo mononuclear contendo quercetina e íon GA(III). **Química Nova**. V. 36, n. 4, p.495-501, 2013

SINA M A, MOHSEN M. Advances in Fenton and Fenton Based Oxidation Processes for Industrial Effluent Contaminants Control-A Review. **International Journal of Environmental Sciences & Natural Resources**, v.2, n.4 p.555-594, 2017.

SILVA, P.S.S.; DUPIM, M.S., CHAZIN, E.L. Métodos de Preparação Industrial de Solventes e Reagentes Químicos. **Revista Virtual Química**. Vol 7, No. 6, p. 2647-2662, 2015

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

SCHMAL, M. Catalise heterogênea. **Synergia**. Rio de Janeiro, 2012

SCHLOGL, R. Heterogeneous catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 11, p. 3465-520, 2015.

SCHWARZ, A. J. Methods for Preparation of Catalytic Materials. **Chem. Rev.** v. 95, p. 477-510, 1995.

SHI, M.; XU, Y.; LIU, A.; WANG, C.; MAJEWSKI, P.; ALDINGER, F. Synthesis and Characterization of Sr- and Mg-Doped Lanthanum Gallate Electrolyte Materials Prepared Via the Pechini Method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, p. 43-46, 2009.

SHRIVER, D. F. **Química Inorgânica**. 4 edição, Porto Alegre, Bookmam 2008.

STEPANOV, S.I., NIKOLEAV, V.I., BOUGROV, V.E., ROMANOV, A.E. Gallium oxide: Properties and application- a review. **Ver. Adv. Mater Sci.** V.44, p. 63-86, 1018.

TEO, H. S. et al. Heterogeneous calcium-based bimetallic oxide catalyzed transesterification of *Elaeis guineensis* derived triglycerides for biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, Malaysia, 2016.

USBERCO, J.; SALVADOR, E. **Química 2 Físico-química**. Editora Saraiva. 7 edição, São Paulo, 2000.

WANG,C.; LUI,H.; SUN, Z. Heterogeneous Photo-Fenton Reaction Catalyzed by Nanosized Iron Oxides for Water Treatment. **International Journal of Photoenergy** V.7; p.10, 2012.