



**ANDRÉ GERALDO NOGUEIRA BARBOSA**

**CATALISADORES NANOESTRUTURADOS COM  
ORDENAMENTO *CORE-SHELL*: O EFEITO DO MEIO DE SÍNTESE  
NA EFICIÊNCIA CATALÍTICA**

**LAVRAS-MG**

**2020**

**ANDRÉ GERALDO NOGUEIRA BARBOSA**

**CATALISADORES NANOESTRURADOS COM ORDENAMENTO *CORE-SHELL*: O EFEITO DO MEIO DE SÍNTESE NA EFICIÊNCIA CATALÍTICA**

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

Profa. Dra. Iara do Rosário Guimarães  
Orientadora

Pricila Maria Batista Chagas  
Coorientadora

**LAVRAS-MG**

**2020**

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

Nogueira Barbosa, André Geraldo.

Catalisadores nanoestruturados com ordenamento core-shell : O efeito do meio de síntese na eficiência catalítica / André Geraldo Nogueira Barbosa. - 2020.

90 p. : il.

Orientador(a): Iara do Rosário Guimarães.

Coorientador(a): Pricila Maria Batista Chagas.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2020.

Bibliografia.

1. Óxidos de ferro. 2. Nanomateriais core-shell. 3. Remediação ambiental. I. Guimarães, Iara do Rosário. II. Batista Chagas, Pricila Maria. III. Título.

**ANDRÉ GERALDO NOGUEIRA BARBOSA**

**CATALISADORES NANOESTRURADOS COM ORDENAMENTO *CORE-SHELL*: O EFEITO DO MEIO DE SÍNTESE NA EFICIÊNCIA CATALÍTICA**  
**NANOSTRUCTURED CATALYSTS WITH CORE-SHELL ORDINATION: THE EFFECT OF THE SYNTHESIS MEANS ON CATALYTIC EFFICIENCY**

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

Aprovado em 06 de março de 2020.

Dr. Jonas Leal Neto UFLA

Dra. Maria Lucia Bianchi UFLA

Dr. André Esteves Nogueira UFOP

Profa. Dra. Iara do Rosário Guimarães  
Orientadora

Pricila Maria Batista Chagas  
Coorientadora

**LAVRAS-MG**

**2020**

A Deus por permitir a conclusão de mais essa etapa.  
Á minha mãe, Eremita, e família por serem meus maiores  
exemplos de vida e aos meus amigos que Deus me permitiu escolher.  
Dedico

## AGRADECIMENTOS

Principalmente a Deus por ter me dado forças e sabedoria para chegar até aqui, permitindo que mais esse sonho fosse alcançado.

A minha orientadora, Iara do Rosário Guimarães, por acreditar em mim e no nosso trabalho. A minha coorientadora, Pricila Maria Batista Chagas, sempre se mostrando disposta a me ajudar não só em questões acadêmicas, mas também em questões pessoais, me incentivando a continuar e me mostrando o melhor de mim.

A todos da minha família, em especial minha mãe, Eremita, a quem devo tudo que sou, por todo exemplo de vida, todos os ensinamentos como mãe e amiga os quais me construíram e fazem de mim o que sou hoje, alguém que como ela, não desiste dos seus objetivos nem da alegria de viver. Estamos sempre observando os pequenos detalhes.

A minha irmã Amanda, que se mudou para Lavras com intuito de estudar e correr atrás de seus sonhos. Entretanto eu não esperava que fosse aprender tanto com a irmã caçula, seu companheirismo, força e dedicação me inspiram. Além disso, você mostrou-se uma ótima cozinheira a qual sou grato por todas as refeições.

Aos meus amigos do laboratório, em especial a Sibebe, Annelise e Andressa. Vocês além de me motivarem e serem companheiras me ensinaram muitas coisas, as quais levarei comigo para o resto da vida. E claro os dias foram mais leves ao lado de vocês.

Aos meus amigos Vitor Santos e Aline Guimarães, que mesmo mais distante durante essa etapa, apenas por motivos de desencontros, serão meus eternos companheiros, sempre seremos a equipe 6.

A todos os professores e funcionários, tanto da UFLA, como do departamento por toda a construção social e acadêmica do meu ser. Em especial aqueles membros do famoso Bloquinho por todas as conversas, cafés e botecos.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química pela infraestrutura e pela oportunidade juntamente com o programa de pós-graduação ao qual estou inserido.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoa de Nível Superior (Capes) pelo apoio financeiro.

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

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e/ou Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG).

Enfim, a todos que contribuíram de forma para a conclusão desse trabalho.  
Muito obrigado!

“São as nossas escolhas, mais do que nossas capacidades, que revelam quem realmente somos” (Alvo Percival Wulfrico Brian Dumbledore).

## RESUMO

Os óxidos metálicos são conhecidos por sua importância como catalisadores nos mais diversos setores, desde reações de interesse industrial até remediação ambiental. O desempenho desses óxidos em catálise heterogênea depende grandemente de sua natureza, tamanho, forma e área superficial, sendo a relação entre esses fatores crucial para determinar seu potencial em atividades catalíticas. Diante do exposto e da necessidade de se aperfeiçoar as técnicas de tratamento, de águas residuais, já existentes os materiais do tipo *core-shell* tornam-se uma alternativa cada vez mais interessante para a obtenção de catalisadores estáveis, que apresentam diferentes propriedades, as quais podem ser estudadas para outras áreas de aplicação. Assim, este trabalho, tem por objetivo desenvolver materiais nanoestruturados com ordenamento *core-shell*, sendo o invólucro um polímero. Foram sintetizados os óxidos de ferro em fase magnetita pura e revestida com polietilenoglicol (PEG) e álcool polivinílico (PVA). A síntese ocorreu pelo método de coprecipitação com uma modificação do meio reacional pela adição dos polímeros ao meio reacional. Por meio da análise de difração de raio X (DRX) foi possível evidenciar a existência dos nanomateriais em fase magnetita, sendo que os materiais MagPEG<sub>20000</sub> – 2% e MagPVA – 2% se destacaram por apresentar um tamanho ainda menor que os demais. Além disso ambos os materiais apresentaram maior dispersão das partículas pela modificação de superfície e isso está relacionado a proporção do polímero e também ao tamanho da cadeia polimérica. A atividade catalítica e mecanismo de degradação foram avaliados pela decomposição de peróxido de hidrogênio em meio aquoso e orgânico, apresentando uma evolução de O<sub>2</sub> equivalente a 13,55 e 14,7 mL para os materiais de melhor desempenho respectivamente, MagPEG<sub>20000</sub> – 2% e MagPVA – 2%, e uma redução de aproximadamente 75% na evolução desse volume quando em meio aquoso. A capacidade cinética de degradação e adsorção foi estudada pela remoção de cor das moléculas orgânicas azul de metileno (AM), preto eriocromo T (EBT) e violeta cristal (VC), em que os materiais modificados por PEG<sub>20000</sub> e PVA, com proporções de 2% foram os de melhor resultado apresentando uma descoloração de aproximadamente 100% para o corante AM, 85% (por aquele modificado por PEG) e 90% (por aquele modificado por PVA) para o corante EBT e 83% e 98% para o corante VC. Diante dos resultados, pode-se considerar que a adição de PEG<sub>20000</sub> e PVA como polímeros

estabilizantes foi bem sucedida nas proporções de 2% em massa interferindo diretamente nas propriedades do óxido de ferro.

**Palavras-chaves:** Óxidos de ferro. *Core-shell*. Polímeros do tipo *brush*. Fenton. Remediação ambiental.

## ABSTRACT

Metal oxides are known for their importance as catalysts in the most diverse sectors, from reaction of industrial interest to environmental remediation. The performance of these oxides in heterogeneous catalysis depends largely on their nature, size, shape and surface area, and the relationship between these factors is crucial to determine their potential in catalytic activities. In view of the above and the need to improve wastewater treatment techniques, core-shell materials already become an increasingly interesting alternative for obtaining not only stable catalysts, but also catalysts that present different properties, which can be studied for other application areas. Therefore, this work aims to develop nanostructured materials with a core-shell ordering, the shell being a polymer. Iron oxides were synthesized in pure magnetite phase and coated with polyethylene glycol (PEG) and polyvinyl alcohol (PVA). The synthesis occurred by the method of coprecipitation with a modification of the reaction medium by adding the polymers to the reaction medium. Through X-ray diffraction analysis (XRD) it was possible to show the existence of nanomaterials in the magnetite phase, with the materials MagPEG<sub>20000</sub> – 2% and MagPVA – 2% standing out for presenting an even smaller size than the others. In addition, both materials showed greater dispersion of particles by surface morphology and this is related to the proportion of the polymer and to the size of the polymeric chain. The catalytic activity and degradation mechanism were evaluated by the decomposition of hydrogen peroxide in aqueous and organic media, showing an O<sub>2</sub> evolution equivalent to 13.55 and 14.7 mL for the best performing materials, respectively, MagPEG<sub>20000</sub> – 2% and MagPVA – 2%, and a reduction of approximately 75% in the evolution of this volume when in an aqueous medium. The kinetic capacity of degradation and adsorption was studied by removing the color of the organic molecules methylene blue (BM), black eriochrome T (EBT) and crystal violet (VC), in which the materials modified by PEG<sub>20000</sub> and PVA, with proportions of 2% were the ones with the best result, showing a discoloration of approximately 100% for the BM dye, 85% (for the one modified by PEG) and 90% (for the one modified by PVA) for the EBT dye, and 83% and 98% for the VC dye. In view of the results, it can be considered that the addition of PEG<sub>20000</sub> and PVA as stabilizing polymers was successful in the proportions of 2% by mass, directly interfering in the properties of iron oxide.

**Keywords:** Iron oxide. Core-shell. Brush type polymers. Fenton. Environmental remediation.

## Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	REFERENCIAL TEÓRICO E ESTUDO DA ARTE.....	13
2.1	Óxidos de ferro.....	13
2.1.1	Magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) .....	14
2.1.2	Síntese de magnetita em meio aquoso .....	15
2.2	Catalisadores nanoestruturados com arranjo core-shell.....	16
2.2.1	Sínteses de catalisadores com ordenação <i>core-shell</i> .....	18
2.2.2	Nanoestruturas do tipo <i>core-shell-brush</i> .....	19
2.3	Setores industriais e Corantes .....	22
2.4	Processos oxidativos avançados.....	25
3	METODOLOGIA.....	28
3.1	Síntese dos materiais.....	28
3.1.1	Síntese de magnetita .....	28
3.1.2	Síntese dos materiais com estrutura <i>core-shell</i> .....	28
3.2	Caracterização dos materiais .....	30
3.2.1	Difração de raios X (DRX) .....	30
3.2.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	30
3.2.3	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) .....	30
3.2.4	Análises térmicas .....	30
3.2.5	Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com reflectância total atenuada (FTIR-ATR).....	30
3.2.6	Ponto de carga zero (PCZ) .....	31
3.3	Testes Catalíticos.....	31
3.3.1	Decomposição de peróxido de hidrogênio .....	31
3.3.2	Cinética de adsorção e degradação dos corantes .....	32
3.3.3	Ciclos de degradação .....	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	33
4.1	Caracterização dos materiais Mag e Mag modificada pela adição de PEG 33	
4.1.1	Difração de raios X (DRX) .....	33
4.1.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS).....	36
4.1.3	Espectroscopia de Absorção Molecular na região do Infravermelho com Reflectância Total Atenuada (FTIR - ATR) .....	40

4.1.4	Análises térmicas (TG e DTA).....	41
4.2	Testes catalíticos.....	43
4.2.1	Decomposição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	43
4.2.2	Ponto de carga zero (PCZ) .....	51
4.2.3	Cinética de adsorção e degradação dos corantes .....	54
4.2.4	Ciclos de degradação do EBT.....	61
4.3	Caracterização dos materiais Mag e Mag modificada pela adição de PVA 62	
4.3.1	Difração de raios X (DRX) .....	63
4.3.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS).....	65
4.3.3	Espectroscopia de Absorção Molecular na região do Infravermelho com Reflectância Total Atenuada (FTIR - ATR) .....	69
4.3.4	Análises térmicas (TG e DTA).....	70
4.4	Testes catalíticos.....	71
4.4.1	Decomposição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	71
4.4.2	Ponto de carga zero (PCZ) .....	75
4.4.3	Cinética de adsorção e degradação dos corantes .....	75
4.4.4	Ciclos de degradação do EBT.....	78
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	79
	REFERÊNCIAS.....	81



## 1 INTRODUÇÃO

A poluição ambiental tem se tornado uma problemática que acompanha o desenvolvimento da sociedade e acaba por impactar em todos os seres vivos do planeta, não só pela quantidade de resíduos que são gerados em todos os processos industriais, mas também pelo destino final dos mesmos. Os corantes sintéticos, por serem amplamente utilizados em diversos setores industriais são, certamente, um dos principais problemas associados às questões ambientais. Além de largamente utilizados, a maioria dos corantes apresenta uma característica recalcitrante aos processos de remediação utilizados pela maioria das industriais.

Como uma tecnologia alternativa de tratamento desses corantes, os processos oxidativos avançados (POA) se baseiam na geração de radicais hidroxila ( $\text{HO}\bullet$ ), o qual apresenta um grande potencial de redução (2,80 V). Por possuir esse alto valor o processo de degradação da matéria orgânica ocorre de uma maneira muito eficiente e não seletiva. Entre os POA, devido ao custo e ínfima periculosidade operacional, se destacam os processos Fenton e tipo-Fenton. Essa tecnologia requer a utilização de um agente oxidante e catalisadores como os óxidos de ferro.

Os óxidos de ferro abrangem um grupo de óxidos, hidróxidos e óxihidróxidos os quais são materiais há muito tempo conhecidos pela sociedade. De modo geral, por terem um baixo valor agregado e uma certa facilidade no preparo e modificação dos mesmos, eles têm atraído cada vez mais atenção dos pesquisadores e dos setores industriais nos últimos anos. Esse grupo de materiais possuem diversas aplicações, na área ambiental encontram-se relacionados principalmente à remediação de efluentes contendo compostos como corantes, metais tóxicos, antibióticos entre outros.

Dentre variados óxidos de ferro, a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), aplicada como um catalisador heterogêneo, apresenta diversas vantagens quando comparada com os demais óxidos de ferro. Essas vantagens estão relacionadas principalmente as suas propriedades magnéticas, baixo custo e baixa toxicidade. Além disso, por possuir em sua estrutura a coexistência de íons de ferro divalentes ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e trivalentes ( $\text{Fe}^{3+}$ ) a magnetita apresenta uma certa vantagem sobre os demais óxidos, uma vez que a coexistência desses sítios de ferro facilita as reações catalíticas do tipo Fenton.

Entretanto, mesmo apresentando essas diversas vantagens, ao se sintetizar magnetita, por um processo simples como o de coprecipitação, por exemplo, existirá a

problemática relacionada principalmente a agregação dessas partículas devido a suas propriedades magnéticas.

Com o intuito de melhorar as propriedades dos óxidos de ferro como a magnetita, a utilização de polímeros como agentes estabilizantes é uma opção simples e de baixo custo, para se evitar a aglomeração das partículas e conseqüentemente aumentar a sua eficiência nas mais diversas aplicações. A seleção de um polímero ideal para esse processo se faz necessária, visto que deve ocorrer o processo de adsorção desses materiais em locais apropriados da superfície do material. Os materiais do tipo *core-shell* vêm se destacando em diversas áreas e uma das principais áreas de aplicação desse tipo de materiais está diretamente relacionada a remediação ambiental. A relevância do uso destas estruturas está relacionada a uma melhoria das propriedades físicas e químicas individuais tanto do núcleo quanto do invólucro, e, além disso ao se tratar de estruturas do tipo *core-shell* o efeito sinérgico entre núcleo e invólucro possibilita o surgimento de novas propriedades, o que melhora as aplicações convencionais, e ainda possibilita novas aplicações.

Para a formação de estruturas do tipo *core-shell* bem sucedidas a escolha de um invólucro que combine positivamente com o núcleo é de suma importância. Se tratando de invólucros poliméricos é essencial que seja formado uma monocamada de polímero que atue revestindo o núcleo seguindo o conceito de polímeros *brush*. Dentro dessa classe de polímeros o polietilenoglicol (PEG) bem como o álcool polivinílico (PVA), possuem potencial para atuarem como polímeros do tipo *brush* ligando por ligações de Lewis com o ferro da magnetita por exemplo.

Diante do exposto e da crescente busca por novos materiais que possam ser eficientes na remediação de compostos orgânicos como os corantes, o presente trabalho avalia a eficiência catalítica de materiais baseados em óxido de ferro com fase magnetita revestida por polímeros orgânicos do tipo *brush*, com intenção de se obter materiais do tipo *core-shell*, para a degradação efetiva de corantes têxteis partindo do princípio da tecnologia tipo-Fenton. O revestimento da magnetita foi realizado com os polímeros PEG e PVA. Para avaliar a maior estabilidade e dispersão da magnetita a síntese destes materiais foi realizada com diferentes proporções dos polímeros. Especificamente para o PEG também avaliou-se a influência do peso molecular do polímero na eficiência da atividade catalítica dos materiais assim como na eficiência correspondente ao revestimento do núcleo magnético. Os materiais foram caracterizados quanto a morfologia e estrutura química. O potencial catalítico dos

materiais sintetizados do tipo *core-shell* foi avaliado pela degradação oxidativa, baseado no processo Fenton heterógeno da molécula modelo Azul de metileno (AM) e dos corantes têxteis, Violeta Cristal (VC) e Preto Eriocromo T (EBT).

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO E ESTUDO DA ARTE

### 2.1 Óxidos de ferro

O ferro, encontrado no grupo 8 da tabela periódica, é um metal representado pelo símbolo Fe. O subnível 3d incompleto do Fe permite diversas maneiras de hibridização dos orbitais. Essas diferentes maneiras por sua vez podem promover formações cristalinas bastante variadas, produzindo óxidos, óxidos hidratados e hidróxidos de ferro, que de forma geral são denominados apenas como óxidos de ferro (CORNELL; SCHWERTMANN, 2006).

Existem dezesseis tipos diferentes de óxidos, hidróxidos e óxido – hidróxido de ferro que estão sumariamente representados na Tabela 1.

Tabela 1: Relação de óxidos, hidróxidos e óxido – hidróxido de ferro

Óxido – hidróxido e Hidróxidos	Óxidos
$\alpha$ - FeOOH	$\alpha$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\beta$ - FeOOH	$\beta$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\gamma$ - FeOOH	$\gamma$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\delta$ - FeOOH	$\epsilon$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Fe <sub>16</sub> O <sub>16</sub> (OH) <sub>y</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>z</sub> .nH <sub>2</sub> O	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Fe <sup>II</sup> Fe <sup>III</sup> <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )
$\delta'$ - FeOOH	FeO
FeOOH a alta pressão	
Fe <sub>5</sub> HO <sub>8</sub> .4H <sub>2</sub> O	
Fe(OH) <sub>3</sub>	
Fe(OH) <sub>2</sub>	
Fe <sup>III</sup> <sub>x</sub> Fe <sup>II</sup> <sub>y</sub> (OH) <sub>3x+2y-z</sub> (A <sup>-</sup> ) <sub>z</sub> ; A <sup>-</sup> = Cl <sup>-</sup> ;	
1/2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	

Fonte: Cornell e Schwertmann, 2006.

Os óxidos de ferro, por terem um baixo custo e uma certa facilidade na fabricação e modificação, têm atraído bastante atenção nos últimos anos e seu uso na área ambiental está relacionado principalmente na remoção de corantes, antibióticos,

inseticidas, metais tóxicos, entre outras aplicações (JAWED; SAXENA; PANDEY, 2020).

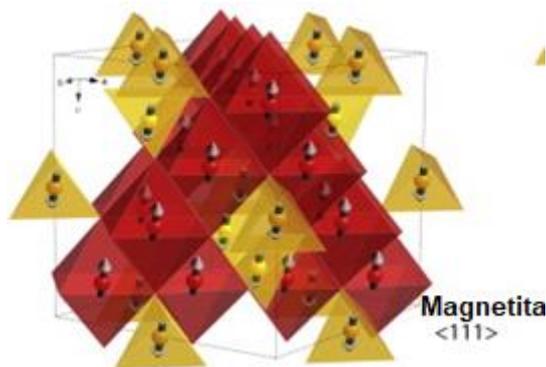
### 2.1.1 Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

Uma grande variedade de óxidos de ferro é usada como catalisadores heterogêneos para remediação de vários tipos de compostos orgânicos persistentes. Essa alta empregabilidade está relacionada à capacidade de adsorção, baixo custo, fácil separação além desses materiais possuem propriedades favoráveis ao meio ambiente (ZHAO; LIN; MA; DONG, 2018).

Nessa perspectiva a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ilustrada na Figura 1, como catalisador heterogêneo, apresenta vantagens em relação aos outros óxidos de ferro, devido suas propriedades magnéticas, alta estabilidade, baixo custo e a baixa toxicidade (XU; WANG; SHI; HE *et al.*, 2018). Sua estrutura se difere de todos os outros, por possuir uma valência mista garantida pelos seus íons de ferro nos dois estados de oxidação, ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) (ABDEL MAKSOUND; ELGARAHY; FARRELL; AL-MUHTASEB *et al.*, 2020).

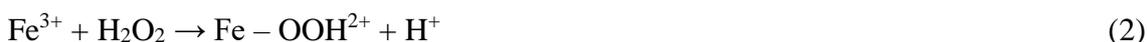
Além disso, a magnetita faz parte do grupo de óxidos do tipo espinélio, que possuem como fórmula geral  $(\text{X})(\text{Y})_2\text{O}_4$ , em que X representa o cátion que ocupa a posição tetraédrica e Y os cátions que ocupam a posição octaédrica, entretanto ao se tratar da magnetita esta possui uma distribuição cúbica de espinélio invertido, dessa maneira os cátions  $\text{Fe}^{2+}$  ocupam os sítios octaédricos e os cátions  $\text{Fe}^{3+}$  são igualmente distribuídos ocupando tanto os sítios tetraédricos quanto os octaédricos. Dessa maneira sua fórmula pode ser exemplificada como  $(\text{Fe}^{3+})(\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+})\text{O}_4$  (LAVANYA RATHI; DEEPA, 2020).

Figura 1: Representação da estrutura da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).



Fonte: Adaptado de Maxbauer et al. (2016).

Na área da catálise, mas especificamente nos processos da química Fenton, a magnetita se destaca por possuir tanto os sítios tetraédricos de  $\text{Fe}^{2+}$  como os octaédricos de  $\text{Fe}^{3+}$ , desta forma o processo de geração do radical hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ) pela decomposição do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) é facilitado (Equações 1 – 5) levando a um maior desempenho catalítico do material (NIVEDITHA; GANDHIMATHI, 2020; SALEH; TAUFIK, 2019).



Os processos de síntese para esses materiais são de suma importância para suas propriedades e conseqüentemente para suas aplicações. Por exemplo uma magnetita sintetizada em nanoescala apresenta, além de todas as vantagens já descritas, superparamagnetismo o que possibilitaria outras aplicações como armazenamento de energia, tratamento de doenças localizadas como câncer e outras (WU; MENDOZA-GARCIA; LI; SUN, 2016).

### 2.1.2 Síntese de magnetita em meio aquoso

Existem diversas metodologias para a síntese de nanoestruturas de magnetita, a mais simples é a coprecipitação em meio aquoso a partir de sais de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , entretanto existe uma tendência de agregação das partículas durante a formação da estrutura do material nesse processo de síntese. Nessa perspectiva a escolha de um método mais funcional e de baixo custo é extremamente importante (IRFAN; MONIRUZZAMAN; AHMAD; OSMAN *et al.*, 2018).

Mesmo com todas essas vantagens a respeito da magnetita, existem algumas dificuldades como a manipulação da forma e tamanho dessa estrutura em meio aquoso. Essas dificuldades estão relacionadas a suas propriedades magnéticas que acabam gerando um colapso no meio a partir da coalescência das partículas. Conseqüentemente pode ocasionar uma diminuição na área superficial do material e uma queda na sua eficiência catalítica (XU; LI; SHI; WANG *et al.*, 2018).

No entanto, mudanças sutis no meio de síntese, como por exemplo, a adição de polímeros estabilizantes durante o processo de obtenção da magnetita acaba por garantir maior estabilidade, dispersão e máxima atividade catalítica evitando assim, a problemática relacionada ao comportamento de aglomeração das partículas dessa fase de óxido de ferro (NICOLÁS; FERREIRA; LASSALLE, 2019).

Dessa maneira suas propriedades magnéticas combinadas com a otimização da sua química de superfície por meio da estabilização com compostos orgânicos prometem aplicações em muitos campos, como por exemplo *drug delivery*, catálise, oxidação, redução, entre outros (GAWANDE; GOSWAMI; ASEFA; GUO *et al.*, 2015; JAWED; SAXENA; PANDEY, 2020).

A funcionalização da superfície das partículas de magnetita não só fornece estabilidade para os variados sistemas, mas também aumenta a sua eficiência. Por exemplo Sun e Lemley usaram magnetita como catalisador para degradação de p-nitrofenol e observaram uma degradação de 90% do poluente em 10h de reação. Wang et al. revelaram que polímeros orgânicos como poliglicidil metacrilato, quando revestidos em magnetita removeram 79,5% de Cu (II) em ao final de 24h (JAWED; SAXENA; PANDEY, 2020).

Além das vantagens a respeito da magnetita já listadas anteriormente a associação com os polímeros pode ocasionar maior área superficial, com valores variando em torno de  $120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , o que por sua vez disponibiliza ainda mais seus sítios ativos para reações do tipo-Fenton (PHAM; KIM; KO, 2018).

## 2.2 Catalisadores nanoestruturados com arranjo core-shell

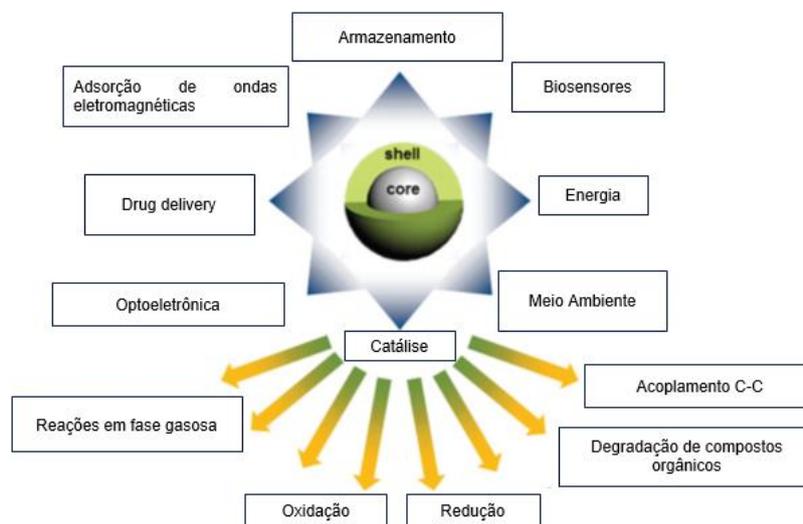
Nanomateriais têm por definição, segundo a *International Organization for Standardization (ISO)*, dimensões na escala nanométrica entre 1 e 100 nm e podem mostrar novas propriedades baseado em suas estruturas equivalentes de tamanho superior. As nanopartículas têm sido o centro das atenções, devido às suas propriedades que possibilitam diversificadas aplicações em diferentes áreas incluindo catálise, eletroquímica, energia, medicina, degradação de compostos orgânicos, entre outras (GHOSH CHAUDHURI; PARIJA, 2012; GUBALA; JOHNSTON LINDA; LIU; KRUG *et al.*, 2018).

Materiais com disposição *core-shell* nanoestruturados podem ser definidos, segundo Gawande (2015) e colaboradores, como nanomateriais que possuem elementos

de fronteira distintos, em que o componente interno encontra-se totalmente coberto e que possam ser identificados separadamente.

As nanoestruturas *core-shell* geralmente possuem excelentes propriedades físicas e químicas quando comparadas com suas partes analisadas isoladamente. O efeito sinérgico entre o núcleo e invólucro caracterizados pelo surgimento de novas propriedades, possibilitam diversas aplicações. A Figura 2 apresenta algumas aplicações relacionadas a essas estruturas. Algumas vantagens do arranjo *core-shell* são os seguintes: 1) proteger o núcleo; 2) intensificar ou trazer novas propriedades Físico-químicas e 3) evitar agregação das partículas mantendo a integridade nanoestrutural (LU; GUO; LUO; LI *et al.*, 2019).

Figura 2 – Algumas possíveis aplicações para estruturas do tipo *core-shell*.



Fonte: Adaptado de Gawande *et al.* (2015).

Existem diversos tipos de materiais com conformação *core-shell*, os quais são catalogados de diversas formas, como ilustradas na Figura 3. A estrutura *core-shell* clássica apresenta núcleo esférico com um único *shell* ou *multi shell*. Já as formas *yolk-shell* exibem um núcleo sólido ou com cavidades, apresentando um único *core*, centralizado ou não. Dentro dessa modalidade ainda existem os *multicores* que se encontram agregados ou não. Ambos os núcleos encontram-se revestidos por um único ou *multi-shells*. E ainda as estruturas *hollow-core* com um único *core* oco revestido com um único *shell* ou *multi-shells*. (GHOSH CHAUDHURI; PARI, 2012; LU; GUO; LUO; LI *et al.*, 2019).



e de maneira análoga o oposto também pode ocorrer (GHOSH CHAUDHURI; PARIA, 2012).

Dentro dessas duas formas gerais de sínteses, os materiais *core-shell* podem ser obtidos a partir de métodos básicos como a precipitação, coprecipitação, deposição térmica, polimerização, entre outros (GAWANDE; GOSWAMI; ASEFA; GUO *et al.*, 2015).

Pham e colaboradores (2018), sintetizaram Cu@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (core@shell) nanoestruturados com arranjo do tipo *core-shell*, por um processo primeiramente de redução do Cu, e posteriormente da inserção da magnetita em sua superfície, obtendo um resultado de remoção de 99% do antibiótico oxitetraciclina (PHAM; KIM; KO, 2018).

Ao sintetizar um material *core-shell*, inorgânico-orgânico, o processo de síntese não é diferente, podendo ocorrer em duas etapas ou em apenas uma, segundo o que foi descrito. De acordo com literatura, o tamanho, a morfologia e conseqüentemente as propriedades desse material variam de acordo com a via de preparação (GABAL; AL-JUAID; EL-RASHED; HUSSEIN *et al.*, 2019).

Wang e colaboradores (2017), sintetizaram *in situ*, um composto de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PANI em micro/nanoestrutura com arranjo *yolk-shell*, que apresentava, segundo suas caracterizações, diversas aplicações na química ambiental com expectativas promissoras (WANG; ZHANG; ZHAO; HUANG *et al.*, 2018).

Uma ampla variação de compostos orgânicos pode ser utilizada para a síntese de estruturas do tipo *core-shell*, como por exemplo etilenoglicol, polietilenoglicol, álcool polivinílico, polianilina entre outros. Dependendo da aplicação são possíveis diversas combinações químicas para esse tipo de estrutura, entretanto os polímeros do tipo *brush* podem se destacar devido a sua interação com a superfície do núcleo no sistema *core-shell*.

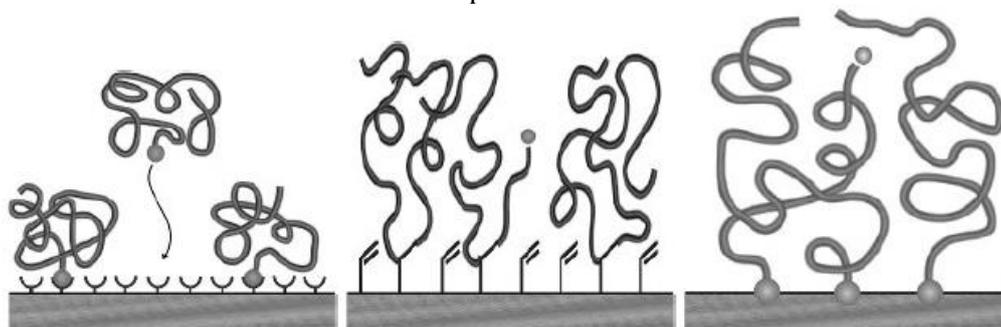
### **2.2.2 Nanoestruturas do tipo *core-shell-brush***

As nanopartículas de núcleo inorgânico revestidas por um invólucro orgânico são uma boa alternativa para aumentar a versatilidade do material. As vantagens de se utilizar um polímero, como revestimento orgânico, estão relacionadas ao fato de se obter uma maior estabilidade prevenindo a oxidação do núcleo metálico. Existe ainda a estabilidade relacionada a aglomeração das partículas do núcleo, uma vez que esse

processo é bloqueado pelo impedimento estérico entre as cadeias poliméricas, o que garante um menor tamanho de partículas. Além disso, alguns polímeros apresentam biocompatibilidade o que aumenta o leque de aplicações (CHAPA; LARA; GARCÍA, 2019; GHOSH CHAUDHURI; PARIJA, 2012)

Os polímeros *brushes* recebem esta denominação devido as cadeias poliméricas fortemente adsorvidas em uma superfície. A Figura 5 ilustra essa definição (ADVINCULA; BRITAIN; CASTER; RÜHE, 2004). A fixação de grupos específicos dos polímeros em locais apropriados na superfície de um certo material ocorre, do ponto de vista químico, de uma maneira bastante simples, dando origem a monocamadas de *brushes* (ADVINCULA; BRITAIN; CASTER; RÜHE, 2004).

Figura 5 – Esquema representativo de cadeias poliméricas quaisquer presas e adsorvidas em uma superfície.

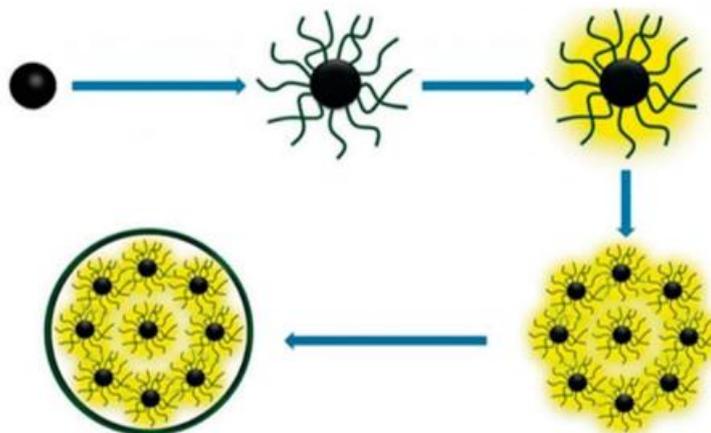


Fonte: Adaptado de Advincula *et al.* (2004).

De acordo com alguns autores, os polímeros que se encontram adsorvidos em materiais como grafeno, ouro, óxidos metálicos e argilas naturais, garantem uma fase estável a qual melhora o desempenho em reações que envolvem a remoção de diversos poluentes incluindo derivados fenólicos, produtos farmacêuticos e pesticidas (GARDI; MISHAEL, 2018).

Segundo estudos recentes, a magnetita estabilizada por revestimento com polímeros biocompatíveis como polietilenoglicol (PEG) e álcool polivinílico (PVA) aumentou suas propriedades funcionais, como por exemplo maior área superficial e conseqüentemente maior potencial em atividades catalíticas, impedimento da aglomeração a partir do efeito estérico gerado pela cadeia polimérica na etapa de nucleação da magnetita evitando, assim, a etapa de crescimento das partículas (MA; LI; ZHONG; DU *et al.*, 2018). A Figura 6 ilustra o comportamento de polímeros ao serem utilizados como envoltórios para materiais *core-shell*.

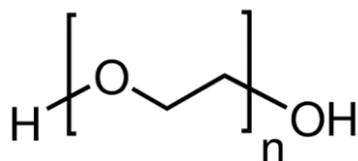
Figura 6 – Representação esquemática do efeito da utilização de um polímero qualquer para o revestimento de um núcleo magnético.



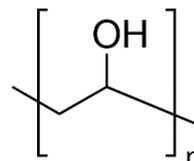
Fonte: Adaptado de Lu *et al.* (2019).

Por se tratarem de polímeros biocompatíveis, que não apresentam nenhum tipo de risco a saúde animal de modo geral, o PEG e PVA foram escolhidos para atuarem como revestimento do tipo *brush-shell* neste trabalho. A Figura 7 apresenta as estruturas destes polímeros.

Figura 7 – Estrutura molecular do monômero de polietilenoglicol e álcool polivinílico.



Polietilenoglicol (PEG)

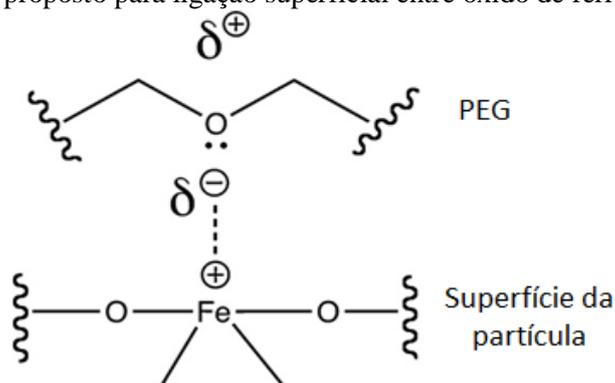


Álcool polivinílico (PVA)

Fonte: Adaptado de Ma *et al.* (2019).

Para que se obtenha uma boa adsorção desses polímeros é necessária uma forte interação entre um grupo específico dos mesmos com uma parte especial da superfície do material. Essa forte atração entre os diferentes compostos pode ocorrer a partir de interações do tipo ligações de hidrogênio, que irão existir entre os átomos de hidrogênio dos polímeros com os grupos oxigenados dos óxidos de ferro. Além disso, ligações covalentes estabelecidas entre ácido de Lewis (sítio de ferro da magnetita) e base de Lewis (oxigênio da cadeia polimérica) podem ser obtidas. A Figura 8 exemplifica a formação das ligações covalentes descritas anteriormente. Vale ressaltar que a formação das ligações covalentes também pode ocorrer ao se tratar do PVA.

Figura 8 – Esquema proposto para ligação superficial entre óxido de ferro e grupos éter de PEG.



Fonte: Adaptado de García-Jimeno e Estelrich (2013).

As estruturas do tipo *core-shell* que utilizam polímeros em sua composição, podem trazer desvantagem nos processos catalíticos pois, assim como a molécula orgânica de um corante, os polímeros podem estar susceptíveis a quebra da ligação de C-C pela presença dos agentes oxidantes. Contudo, sabe-se que os radicais HO• reagem, preferencialmente, com ligações duplas presentes em corantes, como o azul de metileno.

Dessa maneira, segundo Toma (2013), os compostos orgânicos que não estejam ancorados a superfícies sólidas, como será o caso deste trabalho, serão atacados preferencialmente, deixando tanto PEG quanto PVA, que atuarão como invólucros do núcleo de magnetita, ilesos de uma possível quebra da cadeia carbônica pelo ataque do radical hidroxila.

### 2.3 Setores industriais e Corantes

A poluição dos recursos hídricos continua sendo uma das principais preocupações ambientais e as discussões a respeito do tratamento dessas águas residuais ainda se faz necessário devido a necessidade de se aperfeiçoar as técnicas de tratamento já existentes (YU; LIU; CHEN; WANG, 2017).

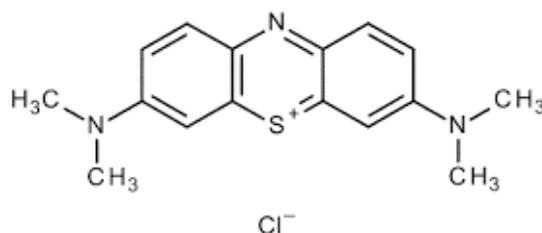
Os corantes sintéticos são amplamente utilizados em diversos setores industriais como, cosméticos, fármacos, petroquímicos e na área alimentícia. Nessa perspectiva os cursos d'água acabam sendo alvos frequentes dessa elevada taxa de produção dos diversos setores industriais (MASI; RIZZO; BRESCIANI; MARTINUZZI *et al.*, 2019; VYAVAHARE; JADHAV; JADHAV; PATIL *et al.*, 2019). A maioria das indústrias têxteis encontram-se localizadas em regiões próximas a cursos d'água, uma vez que

seus processos de produção estão diretamente relacionados a grandes demandas de água (MASI; RIZZO; BRESCIANI; MARTINUZZI *et al.*, 2019).

Uma particularidade da indústria têxtil está relacionada à característica de seus efluentes, uma vez que, em sua maioria, apresentam sérios riscos ambientais por serem recalcitrantes, sendo resistentes a processos de biodegradação mesmo em concentrações menores que  $1 \text{ mg L}^{-1}$ . Além disso, corantes têm a capacidade de reduzir a penetração da luz nesses ambientes aquáticos perturbando a fauna e flora nativa (MASI; RIZZO; BRESCIANI; MARTINUZZI *et al.*, 2019; MITRA; GHOSH; MONDAL; KARGUPTA *et al.*, 2017; MOHAMMED; WERNER; SCHUBERT; HAMPEL, 2018).

O azul de metileno (AM),  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ , é um corante catiônico de estrutura aromática e heterocíclica. Sua estrutura encontra-se representada na Figura 9, e assim como a maioria dos corantes não é facilmente degradado em condições naturais (RAHMI; ISHMATURRAHMI; MUSTAFA, 2019).

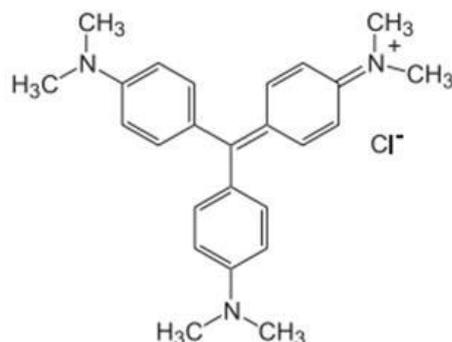
Figura 9 - Estrutura molecular do corante Azul de metileno.



O violeta cristal (VC) também conhecido como cloreto de hexametilpararosanilina, violeta genciana ou metil violeta,  $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_3$ , número C.I. 42555, é um corante roxo que foi sintetizado pelo químico francês Charles Lauth em 1861 sob o nome de “Violeta Paris” e é um corante solúvel em água e catiônico (VYAVAHARE; JADHAV; JADHAV; PATIL *et al.*, 2019).

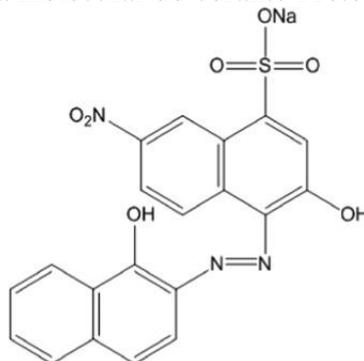
O VC é amplamente utilizado na indústria têxtil, de papel e de alimentos além de ser usado como corante biológico. Apesar da sua ampla utilização foi verificado que este corante apresenta efeitos nocivos aos seres humanos como por exemplo, irritações do trato digestivo e distúrbios respiratórios. Portanto é necessário um foco na remoção deste corante de efluentes (PURI; SUMANA, 2018). A Figura 10 apresenta a estrutura da molécula de VC.

Figura 10 – Estrutura molecular do corante Violeta Cristal.



Outro corante utilizado na indústria têxtil é o Preto Eriocromo T (EBT),  $C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$ , C.I. 14645, e diferente dos corantes apresentados anteriormente o EBT é aniônico e tem como característica uma difícil descoloração devido a alta estabilidade de sua estrutura (LEE; ABDUL HAMID; LAI, 2015). Tendo em vista essa alta estabilidade é importante verificar a capacidade de remoção desse corante, além disso ele apresenta uma carga oposta aos demais o que será de suma importância tendo em vista a comparação da eficiência de remoção baseada na carga do composto. A Figura 11 representa a estrutura molecular do composto EBT.

Figura 11 – Estrutura molecular do corante Preto Eriocromo T.



Nessa perspectiva, visando um tratamento mais eficiente desses corantes, os processos oxidativos avançados têm ganhado cada vez mais destaque, pois se baseiam na geração dos radicais hidroxila que são poderosos oxidantes, podendo degradar e/ou mineralizar até mesmo compostos recalcitrantes, o que é uma característica desses corantes (WANG; LI; TAN; WU *et al.*, 2019).

## 2.4 Processos oxidativos avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm sido empregados como uma tecnologia promissora e emergente para a remoção, por oxidação, de diversos poluentes orgânicos (SARATALE; SIVAPATHAN; SARATALE; BANU *et al.*, 2019). Os POA apresentam soluções para o tratamento de vários efluentes industriais como efluentes têxteis, farmacêuticos além de efluentes contendo compostos fenólicos (GÜNEŞ; DEMIR; GÜNEŞ; HANEDAR, 2019).

Os POA se baseiam na produção do radical hidroxila ( $\text{HO}\bullet$ ), o qual apresenta um alto potencial de redução (2,80 V), perdendo apenas para o flúor (3,03 V). A importância da geração desse radical nos POA está relacionada a este alto valor do seu potencial de redução, que permite um ataque não seletivo para degradar a matéria orgânica (RAHMANI; MOUSAVI-TASHAR; MASOUMI; AZARIAN, 2019). O potencial de redução de vários oxidantes é apresentado na Tabela 2. Em alguns casos o ataque realizado por radicais hidroxila podem levar a mineralização da matéria orgânica (FERNANDES; MAKOŚ; KHAN; BOCZKAJ, 2019), o que é muito almejado pelos pesquisadores que buscam tratar águas residuais contendo componentes orgânicos complexos como um corante sintético, por exemplo.

Tabela 2: Potencial de redução de vários oxidantes

Oxidante	Potencial de redução (V)
Flúor ( $\text{F}_2$ )	3,03
Radical Hidroxila ( $\text{HO}\bullet$ )	2,80
Oxigênio atômico (O)	2,42
Ozônio ( $\text{O}_3$ )	2,07
Peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	1,77
Permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ )	1,67
Dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ )	1,50
Ácido hipocloroso ( $\text{HClO}$ )	1,49
Cloro ( $\text{Cl}_2$ )	1,36
Oxigênio ( $\text{O}_2$ )	1,23
Bromo ( $\text{Br}_2$ )	1,09

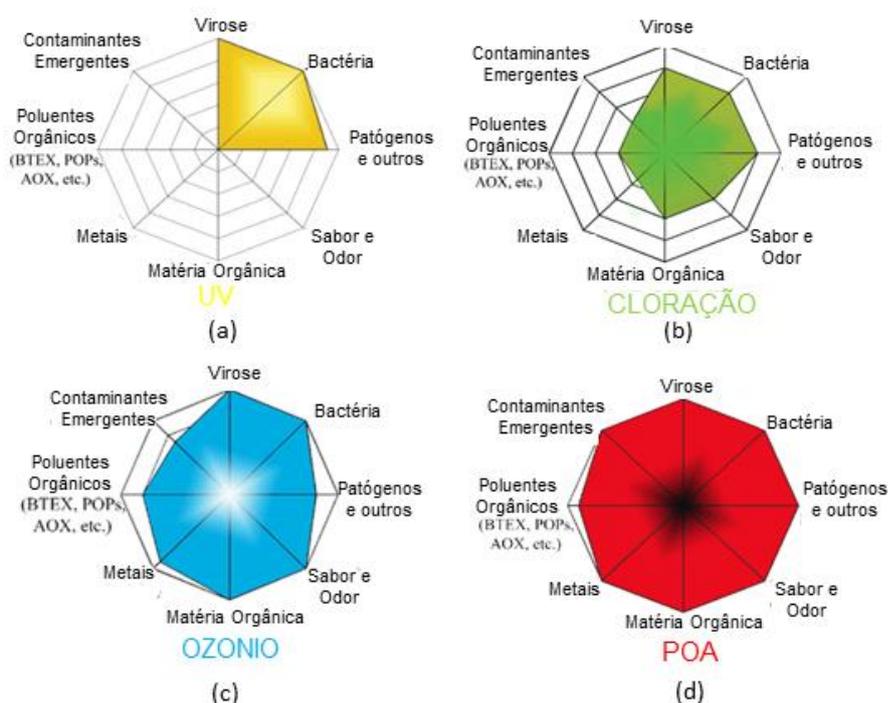
Fonte: Adaptado de Oh e Lim (2019).

Em geral, subsequente a geração de radicais hidroxila, os POA se baseiam no ataque a compostos orgânicos via abstração de hidrogênio, adição de radical e transferência de elétrons, esses processos estão destacados nas Equações 6, 7 e 8 respectivamente (JOSHI; GOGATE, 2019).



A Figura 12 ilustra a aplicabilidade das oxidações baseadas na química Fenton quando comparadas a outros processos de função equivalente.

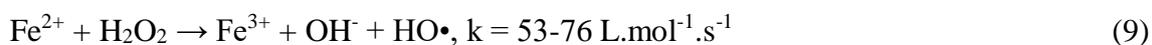
Figura 12 – Análise comparativa da eficiência de diferentes processos de tratamento de efluentes.



Fonte: Adaptado de <http://www.chemtronicsindia.com/Advanced-Oxidation-Process.html>, acessado em 04-12-2019.

O processo Fenton foi descoberto por Henry John Horstman Fenton em 1894, entretanto só foi aplicado como um processo de oxidação para degradar compostos ao fim da década de 60 (ZHANG; ZHOU, 2019). A reação Fenton clássica é um processo homogêneo que utiliza íons de ferro como catalisador para geração do radical hidroxila

a partir da reação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com  $\text{Fe}^{2+}$  em pH ácido (WANG; LI; TAN; WU *et al.*, 2019; ZHANG; ZHOU, 2019) como mostrado na Equação 9.



No entanto a exigência da restrita faixa de pH (2,5 a 3,5) para a geração ideal do radical hidroxila acaba por caracterizar uma grande desvantagem para o processo Fenton homogêneo, visto a necessidade de acidificação do meio além de uma etapa de neutralização posterior e consequentemente o tratamento do lodo formado,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , (JOSHI; GOGATE, 2019; SABLE; SHAH; CHIANG; LO, 2018; SARATALE; SIVAPATHAN; SARATALE; BANU *et al.*, 2019).

No intuito de superar as desvantagens encontradas nas reações que empregam o processo Fenton clássico, muitos trabalhos têm sido desenvolvidos com base na utilização de Fenton heterogêneo. A catálise heterogênea tem como característica a presença de mais de uma fase no sistema em questão, ou seja, os produtos e reagentes encontram-se em um estado físico que difere ao do catalisador.

Nessa perspectiva ao se comparar o processo Fenton heterogêneo com o homogêneo, o primeiro apresenta diversas vantagens como facilidade em sua reutilização, ampla faixa de resposta a diferentes valores de pH e não geração de lodo. Os catalisadores heterogêneos têm uma taxa de lixiviação insignificante ou nula (SALEH; TAUFIK, 2019; SARATALE; SIVAPATHAN; SARATALE; BANU *et al.*, 2019).

Além dessas vantagens os óxidos de ferro como catalisadores heterogêneos têm atraído cada vez mais a atenção de pesquisadores visto seu baixo custo associado, alta disponibilidade e facilidade de síntese e baixa toxicidade (HUANG; ZHU; LIU; WANG *et al.*, 2019; REN; QIAN; FANG; YUE *et al.*, 2018).

Neste sentido, os materiais do tipo *core-shell*, sintetizados neste trabalho apresentam características relevantes como catalisadores heterogêneos para aplicação em sistemas oxidativos. Neste estudo a magnetita foi sintetizada juntamente com os polímeros polietilenoglicol (PEG) e álcool polivinílico (PVA) com o intuito de avaliar e comparar a atividade catalítica dos materiais a partir da degradação oxidativa, baseado no processo Fenton heterógeno da molécula modelo Azul de metileno (AM) e dos corantes têxteis, Violeta Cristal (VC) e Preto Eriocromo T (EBT).

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Síntese dos materiais

##### 3.1.1 Síntese de magnetita

O método para a síntese de magnetita pura foi efetuado seguindo a metodologia clássica proposta por Cornell e Schwertmann (2006):

- Foram adicionadas em um béquer 5,175 g de cloreto de ferro II tetrahidratado e 3,519 g de cloreto de ferro III hexahidratado em uma proporção de 2:1 em relação ao número de mols dos íons de ferro, em seguida foram adicionados 120 mL de água deionizada. O sistema ficou sob agitação magnética até total dissolução dos sais.
- Após a dissolução dos materiais foram adicionados, por um processo lento de gotejamento, 30 mL de uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28% m/m). Vale ressaltar que o sistema estava em aquecimento, com temperatura constante de 50 °C durante a etapa de gotejamento.

##### 3.1.2 Síntese dos materiais com estrutura *core-shell*

A síntese dos materiais nanoestruturados de magnetita modificadas pela adição de diferentes polímeros, polietilenoglicol (PEG) e álcool polivinílico (PVA), foram realizadas a partir do método de coprecipitação para a fase magnetita descritos por (CORNELL; SCHWERTMANN, 2006), com modificações.

Os métodos para a realização das sínteses da magnetita com polímeros, denotadas por MagPEG e MagPVA, foram efetuados da seguinte maneira:

- Foram adicionadas 5,175 g de cloreto de ferro II tetrahidratado e 3,519 g de cloreto de ferro III hexahidratado em uma proporção molar de  $\text{Fe}^{2+}$ :  $\text{Fe}^{3+}$  2:1, respectivamente. Em seguida foram adicionados 120 mL de água deionizada. O sistema ficou sob agitação vigorosa até total solubilização dos sais.
- Depois de dissolvidos os sais de ferro, foram adicionados os diferentes polímeros para a obtenção de cada *core-shell* em questão.
- Após a dissolução completa dos reagentes, foi adicionado, por um processo lento de gotejamento, um volume de 30 mL de uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28% m/m). O processo foi realizado em temperatura constante de 50°C durante a etapa de gotejamento.

Utilizando essa metodologia foram preparados vários materiais com o polímero polietilenoglicol, MagPEG<sub>x</sub> - Y%, em que x se trata da massa molecular do polímero e Y sua porcentagem em massa em relação aos sais de ferro pesados. A Tabela 3 mostra de uma maneira mais detalhada esses materiais.

Tabela 3. Materiais sintetizados com adição de diferentes PEG em diferentes proporções e seu rendimento ao final da síntese.

Cadeia polimérica (x)	Porcentagem (%) (Y)	Massa (g)	Nome	Rendimento (%)
PEG <sub>1500</sub>	2	0,17388	MagPEG <sub>1500</sub> – 2%	39,0
PEG <sub>6000</sub>	2	0,17388	MagPEG <sub>6000</sub> – 2%	38,0
PEG <sub>6000</sub>	5	0,43470	MagPEG <sub>6000</sub> – 5%	39,0
PEG <sub>6000</sub>	10	0,86940	MagPEG <sub>6000</sub> – 10%	37,5
PEG <sub>10000</sub>	2	0,17388	MagPEG <sub>10000</sub> – 2%	40,0
PEG <sub>20000</sub>	2	0,17388	MagPEG <sub>20000</sub> – 2%	39,0
PEG <sub>20000</sub>	5	0,43470	MagPEG <sub>20000</sub> – 5%	38,5
PEG <sub>20000</sub>	10	0,86940	MagPEG <sub>20000</sub> – 10%	37,6

Fonte: Do autor (2019).

De maneira análoga foram preparados vários materiais com o polímero poliacetato de vinila, MagPVA - Y%, em que Y se refere a porcentagem em massa do polímero, relacionada aos sais de ferro pesados. A Tabela 4 apresenta os materiais sintetizados para esse polímero.

Tabela 4. Materiais sintetizados com adição de PVA em diferentes proporções e seu rendimento ao final da síntese.

Cadeia polimérica	Porcentagem (%) (Y)	Massa (g)	Nome	Rendimento (%)
PVA	2	0,17388	MagPVA – 2%	39,0
PVA	5	0,43470	MagPVA – 5%	38,0
PVA	10	0,86940	MagPVA – 10%	38,1
PVA	20	1,73880	MagPVA – 20%	35,0

Fonte: Do autor (2019).

## **3.2 Caracterização dos materiais**

### **3.2.1 Difração de raios X (DRX)**

Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios-X. Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de Raios-X Shimadzu XRD-6000, munido de tubo de cobre e monocromador de grafite. As análises foram obtidas à temperatura ambiente, utilizando radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda=1,5906 \text{ \AA}$ ), corrente de 30mA e tensão de 45 kV. A velocidade de varredura utilizada foi de  $0,02^\circ$  a cada segundo, foi aplicada uma faixa de varredura ( $2\theta$ ) de variação angular de 4 a  $70^\circ$ .

### **3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A análise da superfície dos materiais foi realizada a partir das imagens obtidas para a microscopia eletrônica de varredura por meio da utilização de um microscópio de Feixe Duplo – FEI Quanta 3D FEG.

### **3.2.3 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)**

A composição química das amostras foi determinada semi-quantitativamente por um espectrômetro de energia dispersiva da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), acoplado ao microscópio de Feixe Duplo – FEI Quanta 3D FEG.

### **3.2.4 Análises térmicas**

No intuito de avaliar a estabilidade térmica dos materiais, foram realizadas análises termogravimétricas, incluindo TG, e DTA no equipamento Shimadzu DTG-60AH. As amostras foram aquecidas ( $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) utilizando ar sintético, no intervalo de  $25 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  sob o fluxo de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  para o TG.

### **3.2.5 Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com reflectância total atenuada (FTIR-ATR)**

Os espectros na região do infravermelho com reflexão total atenuada foram obtidos a partir de um equipamento Varian acoplado a um acessório de ATR de

diamante Pike GladiATR Technologies, com faixa espectral de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  a 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.2.6 Ponto de carga zero (PCZ)

Para a determinação do ponto de carga zero, uma massa de 20 mg dos materiais foram adicionadas à 20 mL de uma solução aquosa de KCl 0,1  $\text{molL}^{-1}$  com os valores de pH variando de 2 a 11 a partir de soluções de HCl e NaOH 0,1  $\text{molL}^{-1}$ . Posteriormente os béqueres foram transferidos para uma mesa agitadora por 24 horas, sendo que após esse período os valores de pH de cada frasco foram medidos com auxílio de um pHmetro calibrado com soluções padrões de pH = 4,01 e de pH = 7,01.

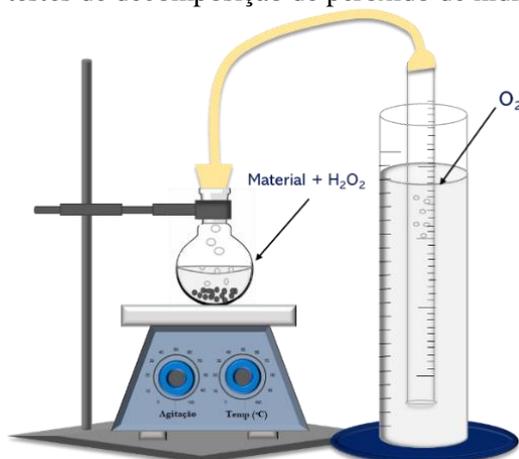
## 3.3 Testes Catalíticos

Os materiais foram testados quanto ao seu potencial de formação de radicais hidroxila assim como quanto à sua capacidade de adsorção e degradação da molécula de azul de metileno (AM), violeta cristal (VC) e preto eriocromo T (EBT).

### 3.3.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio

Uma massa de 30 mg de cada catalisador foi colocada em contato com 5 mL de água destilada e 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  50% em um balão de fundo redondo sob agitação magnética. Este balão foi conectado a um sistema equalizador de pressão, conforme a Figura 13. O deslocamento do volume de oxigênio gasoso na bureta foi monitorado a cada minuto durante 25 minutos. Também foi avaliado o volume de oxigênio deslocado com a reação em meio orgânico, o qual nesse trabalho foi do ácido ascórbico. O experimento foi realizado da mesma forma que o descrito anteriormente, contudo a água foi substituída por uma solução 100  $\text{mg.L}^{-1}$  de ácido ascórbico.

Figura 13 – Esquema representativo de um sistema equalizador de pressão, utilizado para realização dos testes de decomposição de peróxido de hidrogênio.



Fonte: Do autor (2019).

Para a realização de possível lixiviação da fase ativa dos catalisadores, centrifugou-se por 10 minutos a solução final após a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meio aquoso e ao sobrenadante foram adicionados  $100 \mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Após essa adição de peróxido esse teste foi realizado de maneira análoga ao de decomposição de peróxido de hidrogênio, sob agitação magnética por um período de 25 minutos observando o deslocamento do volume de oxigênio a cada 60 segundos.

### 3.3.2 Cinética de adsorção e degradação dos corantes

Os testes de adsorção foram realizados colocando-se 10 mg dos materiais em contato com: (i) 10 mL de soluções nas concentrações de  $350 \text{ mg L}^{-1}$  para o AM,  $350 \text{ mg L}^{-1}$  de VC e  $500 \text{ mg L}^{-1}$  de EBT para adsorção e (ii) 9,9 mL de soluções de AM  $350 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $350 \text{ mg L}^{-1}$  de VC e  $500 \text{ mg L}^{-1}$  de EBT com adição de 0,1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  50% para degradação.

Os frascos de reação foram mantidos sob agitação constante de 100 rpm por diferentes intervalos de tempo segundo a análise de degradação de cada corante, visto o tempo de degradação dos mesmos. As concentrações remanescentes de corante foram determinadas por meio de espectroscopia de absorção na região do visível em um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu, nos comprimentos de ondas de máxima absorção sendo 665 nm, 582 nm e 530 nm para AM, VC e EBT respectivamente.

### 3.3.3 Ciclos de degradação

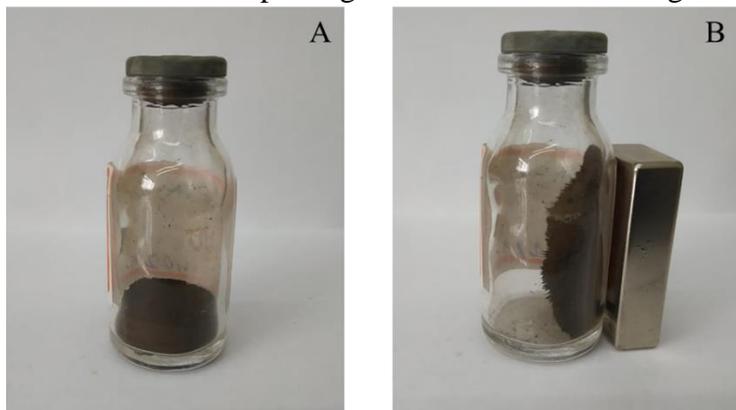
Foram realizados ciclos de atividade onde a massa do catalisador foi definida e os volumes de oxidante e corante foram adicionados com relação a essa massa de catalisador, seguindo as proporções estabelecidas na cinética de degradação. As medidas foram feitas a cada 60 minutos, e ao final de cada ciclo o material era separado por separação magnética da solução de corante e oxidante, lavado e posteriormente secado, ao fim da secagem dava-se início a um novo ciclo.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização dos materiais Mag e Mag modificada pela adição de PEG

A Figura 14 representa os materiais sintetizados nesse trabalho sobre efeito de um campo magnético externo (Figura 14B) e ausência do mesmo (Figura 14A). É importante destacar que apenas um material é mostrado na imagem, entretanto ele representa o conjunto de materiais sintetizados, visto que não houve mudanças significativas na cor do material independentemente do tipo ou massa de polímero utilizado.

Figura 14 – Efeito do campo magnético externo sobre MagPEG – 2%.



Fonte: Do autor (2019).

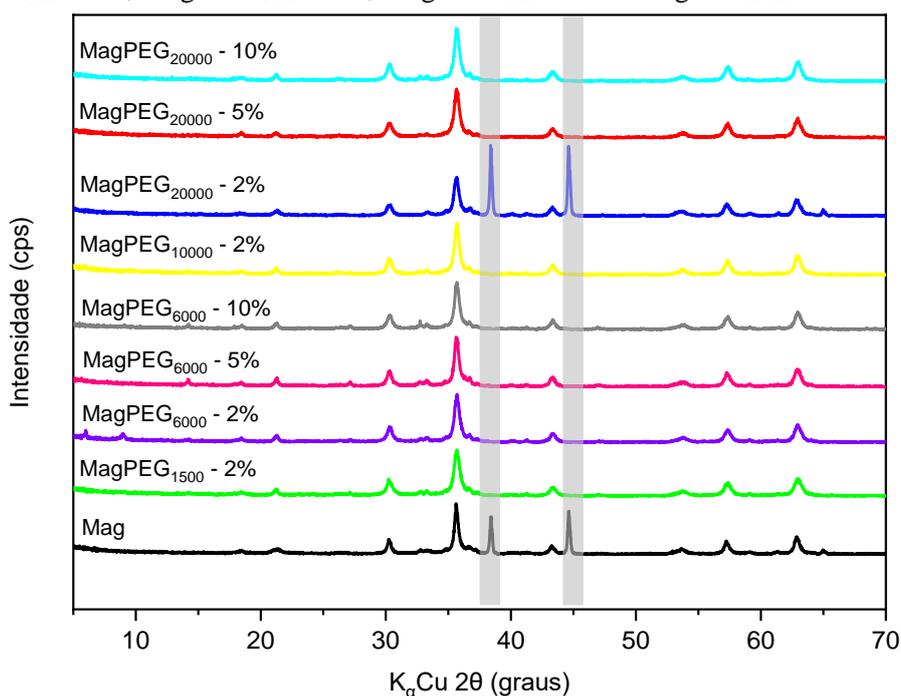
#### 4.1.1 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos catalisadores, para  $2\theta$  variando de 4 a  $70^\circ$ , estão dispostos na Figura 15.

Ao se observar os sinais de difração nos difratogramas da magnetita e MagPEG<sub>20000</sub> – 2% é possível visualizar oito reflexões que podem ser correspondentes

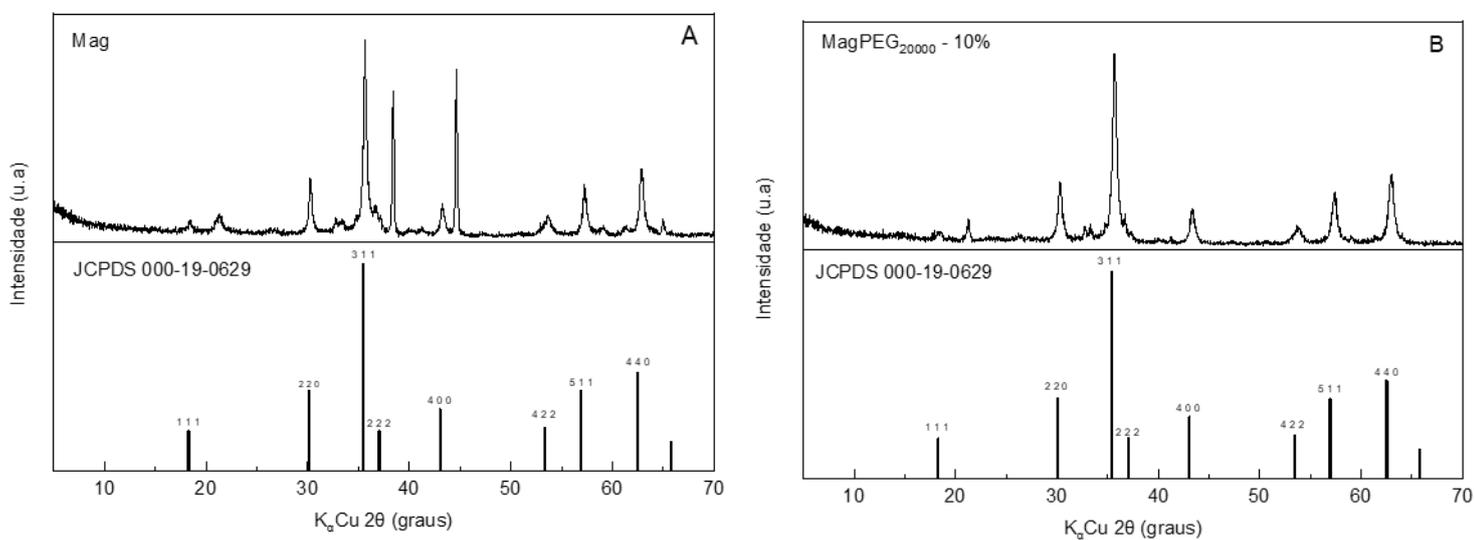
aos planos cristalinos da estrutura cúbica da magnetita, que são (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) e (4 4 0), estando de acordo com dados da literatura comparados com a ficha JCPDS (000-19-0629) que se refere a uma amostra padrão de magnetita (Figura 16 A). É importante ressaltar que a reflexão referente ao plano (1 1 1) se encontra menos intensa, mas se faz presente (XU; LI; SHI; WANG *et al.*, 2018).

Figura 15 – Difratoograma de raios X para as amostras de Mag, MagPEG<sub>1500</sub> – 2%, MagPEG<sub>6000</sub> – 2%, MagPEG<sub>6000</sub> – 5%, MagPEG<sub>6000</sub> – 10%, MagPEG<sub>6000</sub> – 20%, MagPEG<sub>10000</sub> – 2%, MagPEG<sub>20000</sub> – 1%, MagPEG<sub>20000</sub> – 2%, MagPEG<sub>20000</sub> – 5% e MagPEG<sub>20000</sub> – 10%.



Fonte: Do autor (2019).

Figura 16 – Padrão de difração de raios-X descrito na ficha JCPDS para magnetita



Fonte: Do autor (2019).

Para os demais óxidos de ferro modificados com PEG apenas sete reflexões correspondentes a sete planos cristalinos são visualizadas, são eles (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) e (4 4 0). Entretanto o desaparecimento da reflexão referente ao plano (2 2 2) não interfere de modo a se duvidar da formação de partículas de magnetita. Uma vez que ainda é possível visualizar sete reflexões características (Figura 16B). Li, Cui e colaboradores (2020) revestiram partículas de magnetita com quitosana e encontraram em seus difratogramas seis reflexões características da magnetita, afirmando que o processo de complexação entre ferro e a quitosana não modificou a estrutura cristalina da magnetita (LI; CUI; GUO; YANG *et al.*, 2020).

Ainda utilizando do difratograma de raios X é possível extrair dados referentes ao tamanho do cristalito segundo a equação 10, dessa maneira foi possível verificar a existência de nanopartículas para esses materiais.

Para esse cálculo, o valor de  $\beta$  (largura a meia altura do pico de difração) foi obtido através do *Origin*, para a reflexão (311). O valor da constante K é dependente da forma das partículas, sendo assim ao se tratar de estruturas do tipo *core-shell* foi utilizado K = 0,94, valor para formas esféricas. O valor de lambda ( $\lambda$ ) foi de  $\lambda = 0,15906$  nm.

Equação 10 – Equação de Scherrer.

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

Com os valores obtidos para cada material (Tabela 5) é possível afirmar que os materiais sintetizados se encontram nanoestruturados. Além disso, é importante destacar que apenas os materiais modificados com a maior cadeia polimérica (PEG<sub>20000</sub>) apresentaram um tamanho de partícula menor do que a magnetita pura, o que induz a pensar sobre a capacidade dessa cadeia em formar o revestimento do núcleo de maneira mais eficaz. Ainda que de forma sutil os materiais com menor porcentagem do polímero também refletiram em partículas de tamanho menores.

Tabela 5 – Diâmetro médio dos cristalitos obtidos para cada material.

Material	D (nm)	2 $\theta$
Mag	0,3346	35,69
MagPEG <sub>1500</sub> – 2%	0,4553	35,58
MagPEG <sub>6000</sub> – 2%	0,4444	35,69
MagPEG <sub>6000</sub> – 5%	0,4631	35,58
MagPEG <sub>6000</sub> – 10%	0,4751	35,79
MagPEG <sub>10000</sub> – 2%	0,3924	35,69
MagPEG <sub>20000</sub> – 2%	0,2573	38,25
MagPEG <sub>20000</sub> – 5%	0,2619	35,69
MagPEG <sub>20000</sub> – 10%	0,2832	35,46

Fonte: Do autor (2019).

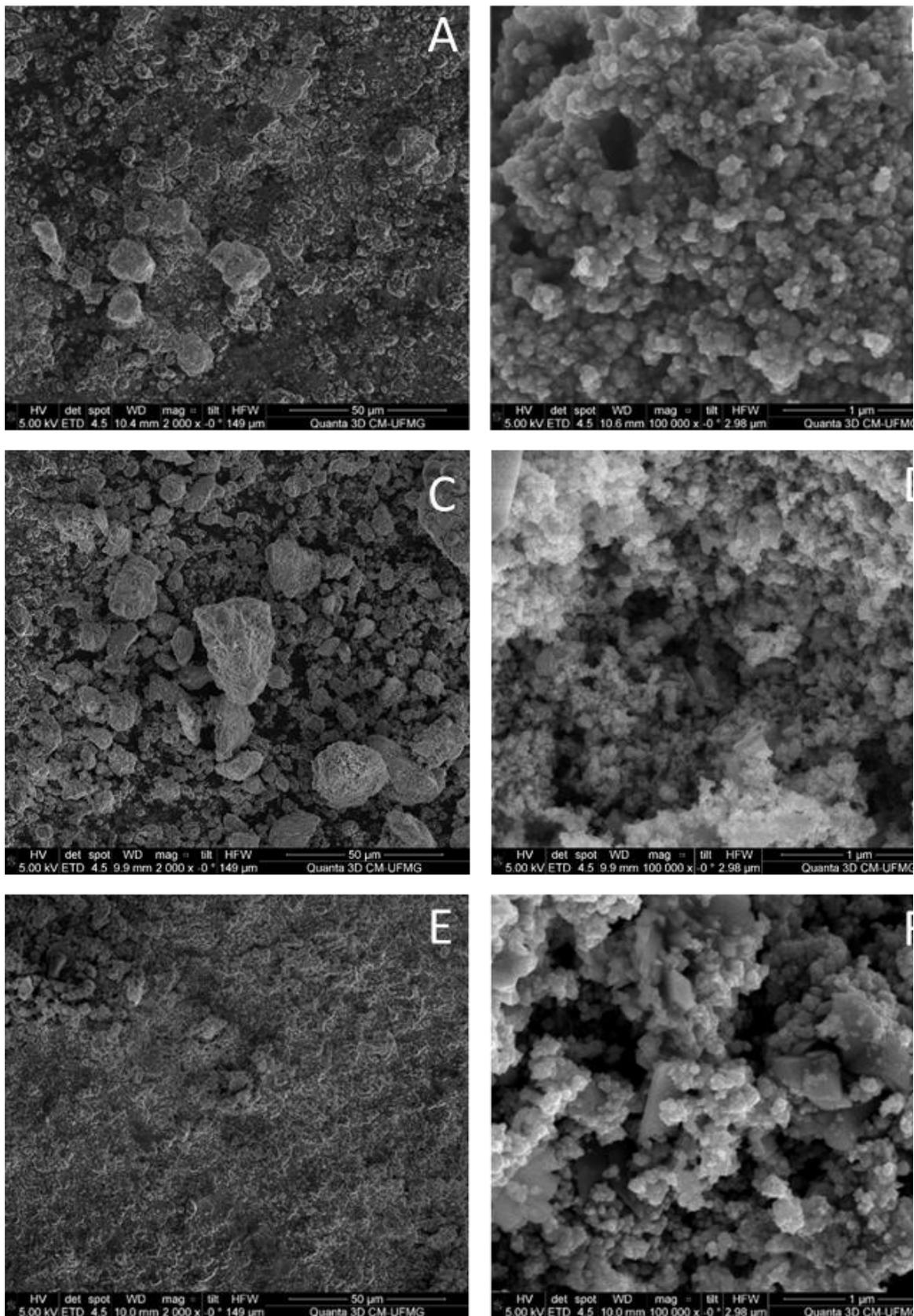
Esse resultado sugere que o tamanho da cadeia polimérica é de suma importância para garantir uma maior dispersão das partículas evitando a aglomeração das mesmas por meio do efeito estérico gerado pela cadeia carbônica do polímero.

#### 4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

Para avaliar a morfologia dos materiais as micrografias foram obtidas para a magnetita mássica (Mag) e para apenas dois materiais com diferentes tamanhos da cadeia polimérica (MagPEG<sub>1500</sub> – 2% e MagPEG<sub>20000</sub> – 2%). Os materiais que foram selecionados com a intenção de avaliar a influência do tamanho da cadeia de PEG.

Nas imagens obtidas por MEV para Mag é possível visualizar a formação de cristais de diferentes tamanhos (Figura 17A) apresentando uma superfície com irregularidades e formação de certos aglomerados com formato esférico (Figura 17B) que podem ser justificados pelas propriedades magnéticas da magnetita (KHAN; QASIM; SINGH; SINGH *et al.*, 2013).

Figura 17. Microscopia Eletrônica de Varredura para Mag (A-B); MagPEG<sub>1500</sub> – 2%(C-D);  
MagPEG<sub>20000</sub> – 2% (E-F).



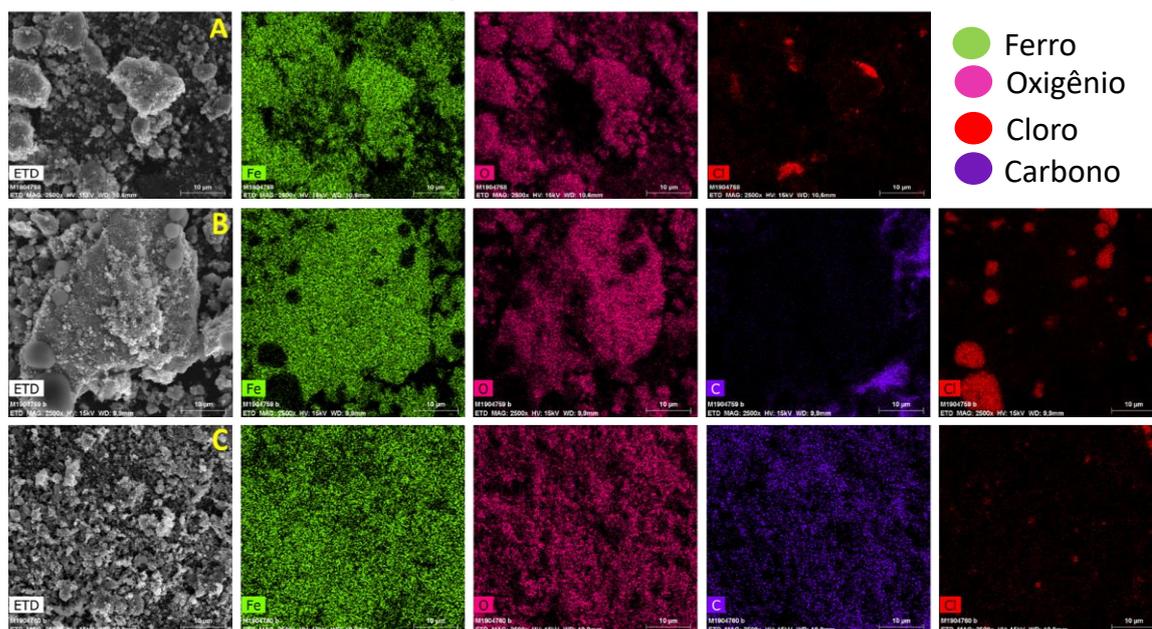
Fonte: Do autor (2019).

Já com relação as imagens de MEV para os materiais modificados com PEG, o material com a menor cadeia polimérica MagPEG<sub>1500</sub> – 2%, apresenta partículas com tamanhos irregulares (Figura 17C). Assim como na magnetita pura, tanto as rugosidades quanto a formação de aglomerados continuam presentes na superfície do material, entretanto menos definidos (Figura 17D). Devido a quantidade relativamente baixa do polímero e o menor tamanho da cadeia presentes no óxido de ferro, pode não ter sido suficiente para evitar o colapso causado pelas forças magnéticas da magnetita. Essa observação implica no fato de que o tamanho da cadeia polimérica está diretamente relacionado a capacidade de impedir a aglomeração das partículas ferromagnéticas garantindo sua estabilização por impedimento estérico e indo assim ao encontro do que se foi evidenciado em outros trabalhos da literatura (MA; LI; ZHONG; DU *et al.*, 2018).

Ao se observar as imagens obtidas por MEV para o material MagPEG<sub>20000</sub> – 2%, fica evidenciado que a formação de cristais ocorreu de forma mais homogênea (Figura 17E). A análise mais aproximada é possível visualizar uma regularidade superficial maior, quando comparada aos outros dois materiais, além de menor aglomeração dos cristais. Essas observações sugerem que o aumento da cadeia polimérica preveniu a aglomeração de partículas, evitando que ocorresse colapsos entre as partículas provocado pelas forças magnéticas, as quais foram barradas pelo impedimento estérico gerado pelo grande tamanho da cadeia de PEG. Esses resultados corroboram com os dados do tamanho de partícula obtidos pela análise de difração de raios X.

Para avaliar a dispersão dos elementos que constituem a superfície dos óxidos de ferro, os resultados por mapeamento químico dos principais elementos estão apresentados na Figura 18. A visualização do mapeamento das espécies atômicas de Fe, O, C e Cl encontra-se ao lado de suas respectivas imagens obtidas por MEV.

Figura 18 – Mapeamento EDS para as amostras de Mag (A); MagPEG<sub>1500</sub> – 2% (B); MagPEG<sub>20000</sub> – 2% (C).



Fonte: Do autor (2019).

As espécies atômicas de Fe e O presentes não só na magnetita (Figura 18A), mas também na magnetita modifica pela adição de PEG<sub>1500</sub> (Figura 18B) e PEG<sub>20000</sub> (Figura 18C) estão relacionadas a estrutura da molecular desse óxido de ferro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e em todos os casos se apresentam bem distribuídos na superfície do material. Toda via, no caso da Figura 18C, é possível visualizar uma distribuição mais homogênea em toda a superfície do material, uma vez que o mesmo apresenta uma regularidade superficial maior quando comparado com os demais.

Com relação aos átomos de carbono, Figura 18B e 18C, existe uma diferença discrepante ao se comparar as imagens obtidas pelo mapeamento da superfície dos materiais. Ao se tratar do material MagPEG<sub>1500</sub> – 2% (Figura 18B) é possível visualizar uma pequena quantidade de átomos de carbono na superfície o que sugere que o polímero com cadeia menor não se ligou a superfície do material de uma maneira efetiva deixando de seguir o conceito de polímeros *brush*, sendo assim o efeito de aglomeração das partículas magnéticas da magnetita não tiveram o impedimento estérico necessário para que não se aglomerassem.

Em contrapartida, para o material MagPEG<sub>20000</sub> – 2% (Figura 18C) é possível observar o carbono distribuído em toda a superfície de uma maneira homogênea, o que indica que o polímero de cadeia maior foi bem efetivo atuando como polímero do tipo *brush*, ou seja, foi fortemente adsorvido na superfície do material podendo assim

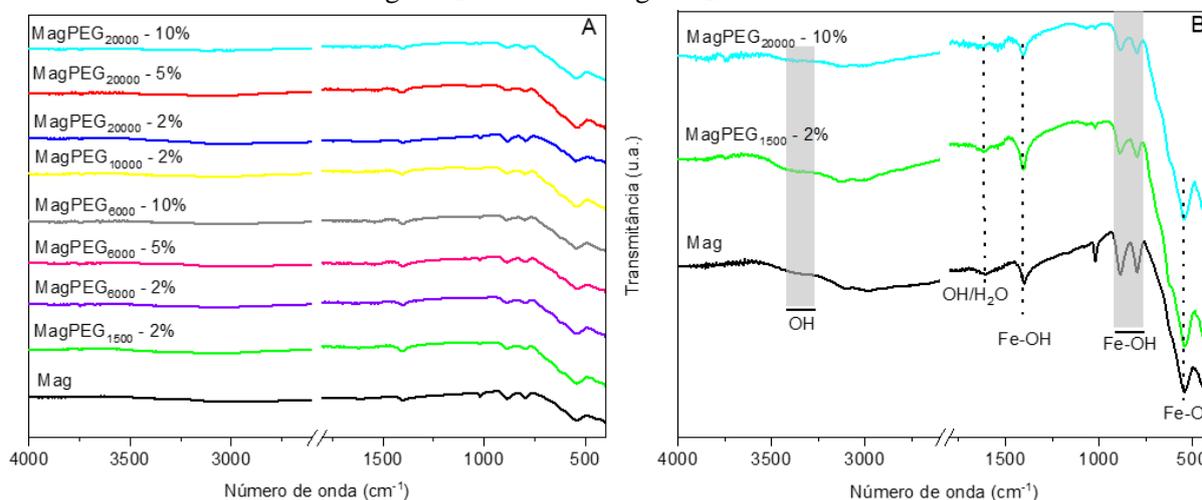
impedir a aglomeração das partículas magnéticas utilizando-se do efeito estérico gerado pela cadeia carbônica. Por meio dessa imagem é possível supor que esse polímero pode atuar como invólucro do núcleo magnético.

Como no processo de síntese desses materiais foram utilizados os sais cloreto de ferro II tetra hidratado e cloreto de ferro III hexa hidratado é possível justificar a presença de átomos de cloro na superfície do material, o qual se faz presente em todos os materiais como mostrado na Figura 18.

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

Na Figura 19A é possível observar os espectros FTIR-ATR para todos os materiais, os quais seguiram um mesmo padrão de resposta para essa técnica de caracterização. Dessa maneira para uma melhor visualização das bandas relacionadas aos grupos funcionais presentes nos materiais a Figura 19B traz uma ampliação de apenas 3 materiais.

Figura 19 – Espectros de FTIR – ATR dos materiais Mag, MagPEG<sub>1500</sub> – 2%, MagPEG<sub>6000</sub> – 2%, MagPEG<sub>6000</sub> – 5%, MagPEG<sub>6000</sub> – 10%, MagPEG<sub>10000</sub> – 2%, MagPEG<sub>20000</sub> – 2%, MagPEG<sub>20000</sub> – 5% e MagPEG<sub>20000</sub> – 10%.



Fonte: Do autor (2019).

Pequenas bandas são visualizadas para todos os materiais contendo PEG em sua estrutura em torno de 3000 a 3750 cm<sup>-1</sup>, as quais são correspondentes aos grupos O – H associados a estrutura, essa banda é coerente uma vez que os materiais

modificados pela adição de PEG apresentam O-H em sua estrutura (GARCÍA-JIMENO; ESTELRICH, 2013).

Em aproximadamente  $1638\text{ cm}^{-1}$  é possível a visualização de uma banda típica que indica vibrações de deformação O-H de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorvida na superfície dos materiais. Essa banda também pode representar ligações de hidrogênio estabelecidas entre moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  (HUANG; ZHANG; LIU; MA *et al.*, 2020). As bandas para os materiais em aproximadamente  $1403\text{ cm}^{-1}$  podem estar relacionadas a vibrações de deformação Fe – OH.

Além disso em regiões de menores frequência, em  $794$  e  $887\text{ cm}^{-1}$ , foram identificadas duas bandas típicas de deformação angular da hidroxila para dentro e fora do plano, essas duas bandas podem estar associadas a estrutura de goethita. Entretanto como não se faz presente a terceira banda complementar característica desse óxido de ferro, aproximadamente  $631\text{ cm}^{-1}$ , não se pode afirmar com certeza a existência desta fase de ferro, sem outras caracterizações (HUANG; ZHANG; LIU; MA *et al.*, 2020).

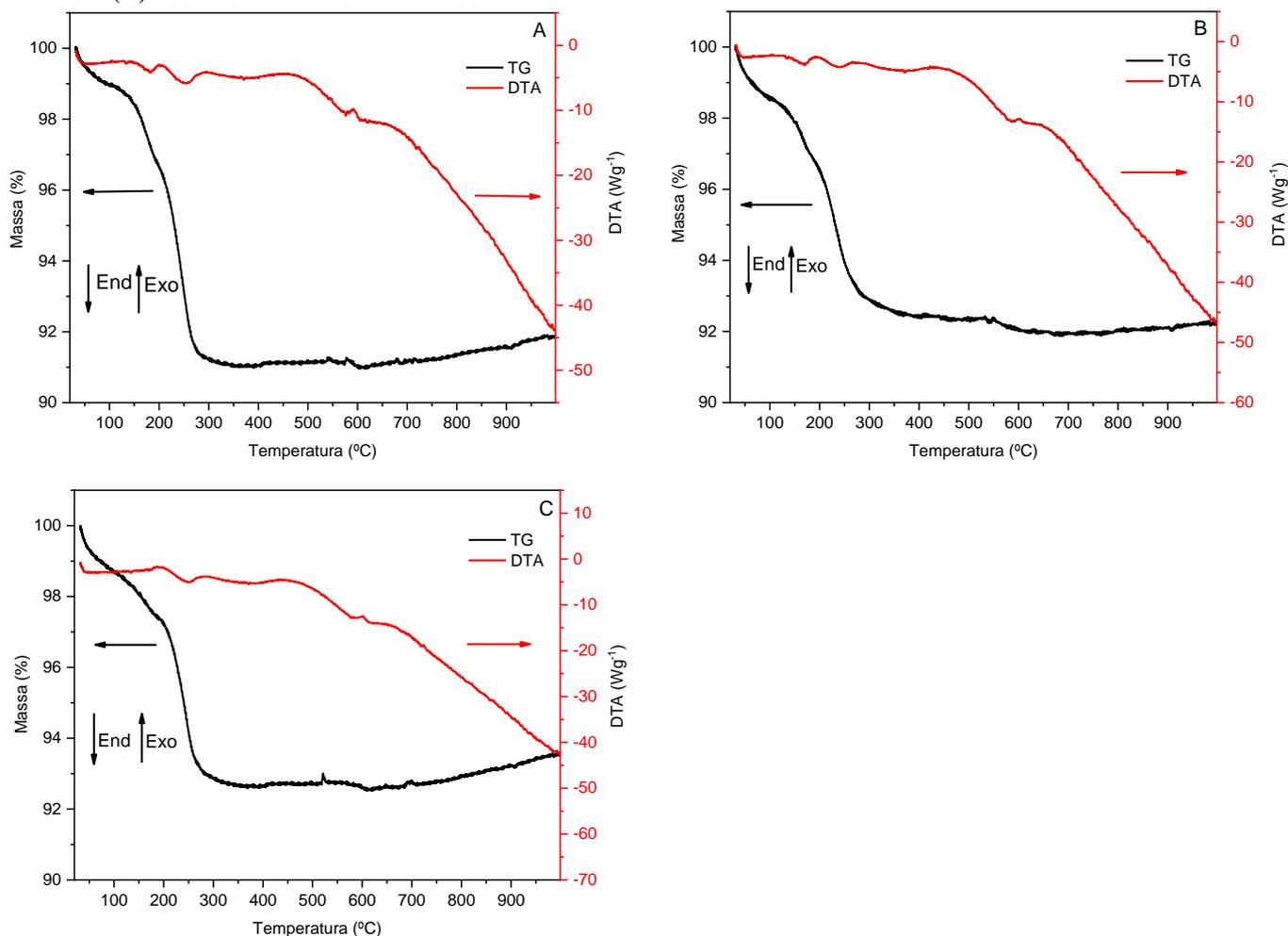
Em todos os espectros para esses materiais foi possível a visualização do alongamento Fe – O dos sítios tetraédricos e octaédricos que são encontrados a  $580\text{ cm}^{-1}$  (XU; LI; SHI; WANG *et al.*, 2018).

#### **4.1.4 Análises térmicas (TG e DTA)**

As análises térmicas de TG e DTA foram realizadas a fim de determinar a estabilidade térmica para os materiais Mag e apenas dois materiais com diferentes tamanhos da cadeia polimérica (MagPEG<sub>1500</sub> – 2% e MagPEG<sub>20000</sub> – 2%).

As curvas de TG e DTA são apresentadas na Figura 20. É possível evidenciar em todos os materiais a presença de dois eventos térmicos.

Figura 20 – TG e DTA para os materiais Mag (A), MagPEG<sub>1500</sub> – 2% (B) e MagPEG<sub>20000</sub> – 2% (C) em atmosfera contendo ar sintético.



Fonte: Do autor (2019).

O primeiro evento térmico não apresenta uma perda de massa muito significativa, aproximadamente 2% para todos os materiais. Este evento endotérmico evidenciado na curva DTA acontece entre 40°C e 180°C para Mag (Figura 20A) e entre 40 e 200°C para MagPEG<sub>1500</sub> – 2% e MagPEG<sub>20000</sub> – 2%. Essa perda está relacionada a saída de moléculas de água de hidratação.

Outra perda de massa, mais acentuada (aproximadamente 7%), pode ser observada em torno de 180°C e 400°C, essa redução de massa está associada tanto ao processo de dessorção e subsequentemente a queima do polímero PEG como ao processo de oxidação da magnetita à maghemita (Figura 20B e 20C). Mesmo a dessorção se tratando de um evento endotérmico este sinal não é observado na curva DTA o que pode ser justificado pela possibilidade do evento exotérmico (oxidação da fase de magnetita ~ 300°C) ter se sobreposto ao processo anterior devido a pequena

quantidade de polímero associada aos materiais (GARCÍA-JIMENO; ESTELRICH, 2013).

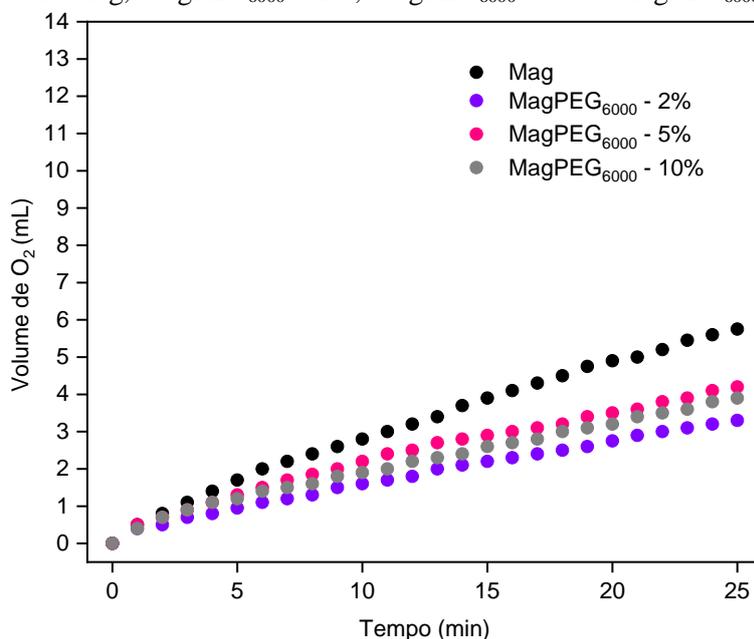
## 4.2 Testes catalíticos

### 4.2.1 Decomposição de $H_2O_2$

A primeira avaliação da atividade catalítica dos materiais foi verificada com a análise de decomposição de peróxido de hidrogênio. Esse teste foi realizado com duas finalidades distintas: (i) comparar os materiais Mag e os  $MagPEG_x - Y\%$ , em que x representa os diferentes tamanhos das cadeias poliméricas do PEG e Y representa a porcentagem em massa do polímero que foi adicionada, em relação aos sais pesados, quanto à produção de radicais hidroxilas, (ii) comparar a eficiência dos materiais Mag e  $MagPEG_x - Y\%$  na evolução de oxigênio na presença e na ausência de um composto orgânico (ácido ascórbico). É importante ressaltar que essa última parte está diretamente relacionada a informações alusivas ao mecanismo de degradação das moléculas.

Os resultados obtidos são apresentados nos gráficos da Figura 21.

Figura 21. Evolução de oxigênio no teste de decomposição de peróxido de hidrogênio para os materiais Mag,  $MagPEG_{6000} - 2\%$ ,  $MagPEG_{6000} - 5\%$  e  $MagPEG_{6000} - 10\%$ .



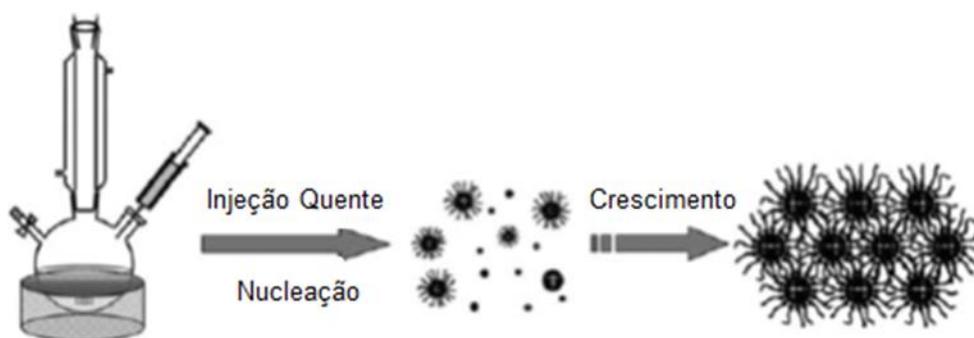
Fonte: Do autor (2019).

Ao se analisar os resultados obtidos para a evolução de oxigênio em meio aquoso de acordo com os dados apresentados na Figura 21, é possível notar que os materiais  $MagPEG_{6000} - 2\%$ ,  $MagPEG_{6000} - 5\%$  e  $MagPEG_{6000} - 10\%$  apresentaram uma

evolução de oxigênio inferior à da Mag. Esse resultado sugere uma ineficácia do polímero em revestir totalmente os núcleos magnéticos do material. Com isso a etapa de crescimento dos cristais não pode ser evitada por meio do impedimento estérico gerado pelo polímero. Dada a característica extremamente magnética desta fase de ferro, possivelmente houve a coalescência dos cristais, com predominância da fase de crescimento.

A Figura 22, mostrada abaixo, ilustra de maneira esquemática, uma forma pela qual o PEG disperso em meio aquoso poderia interagir com a superfície da fase magnetita, durante o processo de nucleação e, uma vez o invólucro formado, o efeito estérico impediria que a partícula avançasse para a fase típica denominada de crescimento (WU; MENDOZA-GARCIA; LI; SUN, 2016).

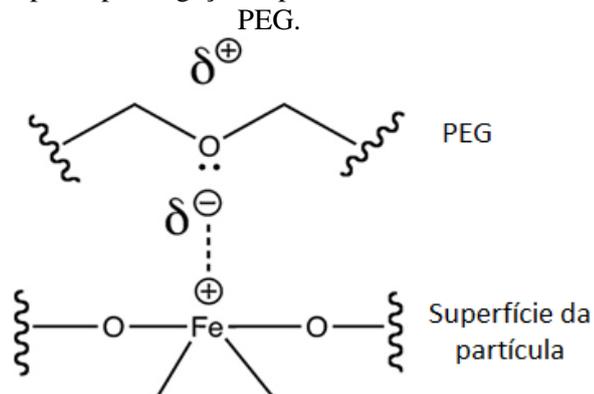
Figura 22 – Esquema ilustrativo do processo de formação dos núcleos e crescimento dos cristais.



Fonte: Adaptado de Wu *et al.* (2016).

Outra possível explicação para menor atividade dos materiais sintetizados em meio contendo PEG<sub>6000</sub> estaria relacionada à possibilidade de que os grupos éter do polímero estariam se ligando aos sítios ativos de Fe<sup>+2</sup> e Fe<sup>+3</sup> da magnetita, o que poderia impedir a geração de radicais HO• pelo processo Fenton. Um exemplo desse tipo de interação foi demonstrado por Sonia e Juan (2013) e encontra-se exemplificado na Figura 23 representando um tipo de ligação formada pela neutralização de um ácido e uma base de Lewis.

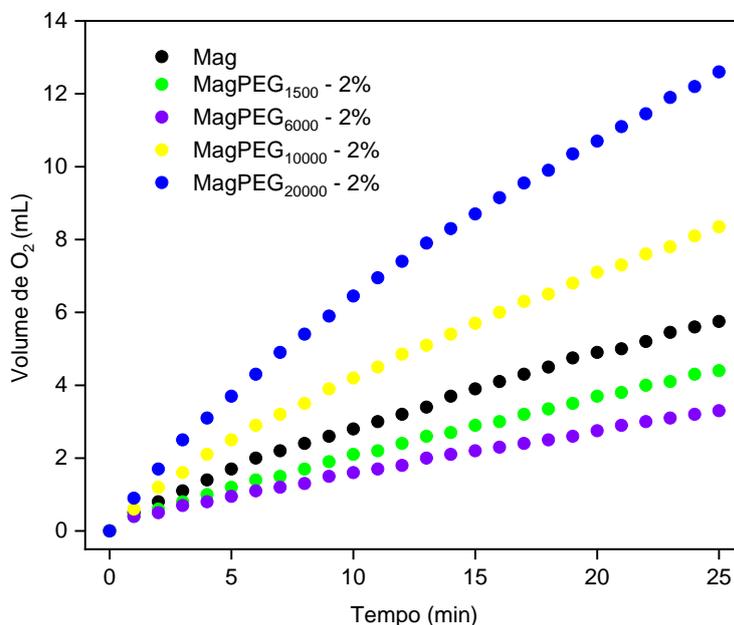
Figura 23. – Esquema proposto para ligação superficial entre óxido de ferro e grupos éter de PEG.



Fonte: Adaptado de García-Jimeno e estelrich (2013).

Para compreender mais sobre o efeito da variação do PEG quanto sua estrutura química, foram realizados os testes de decomposição de peróxido de hidrogênio com alguns tamanhos de cadeia diferentes mantendo uma proporção de massa de 2%. O resultado da evolução de  $O_2$  para esses materiais é mostrado na Figura 24.

Figura 24. Evolução de oxigênio no teste de decomposição de peróxido de hidrogênio para os materiais Mag, MagPEG<sub>1500</sub> – 2%, MagPEG<sub>6000</sub> – 2%, MagPEG<sub>10000</sub> – 2% e MagPEG<sub>20000</sub> – 2%.



Fonte: Do autor (2019).

Ao se observar os dados mostrados na Figura 24, é notória a influência da massa molecular do PEG quanto ao volume de  $O_2$  liberado durante a reação de decomposição de peróxido de hidrogênio. Esse resultado mostra que os polímeros de menores cadeias

(PEG<sub>1500</sub> e PEG<sub>6000</sub>) evoluíram menores volumes de O<sub>2</sub> em relação a magnetita pura. Isso pode ser relacionado a formação do envoltório de polímero em torno do núcleo, com pequena habilidade em dispersar de maneira eficiente as partículas. Como consequência, da baixa dispersão, acaba-se por gerar uma forte atração, tanto magnética quanto uma agregação induzida pelas ligações de hidrogênio entre a extremidade da molécula de um polímero com a extremidade da molécula de um polímero mais próximo, alterando o potencial catalítico destes materiais na decomposição do peróxido de hidrogênio.

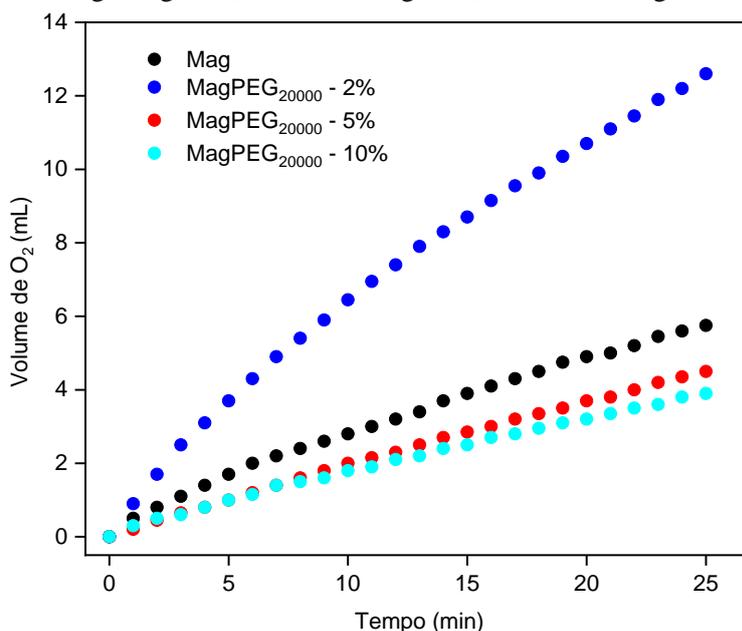
Ainda de acordo com os dados da Figura 24, em contrapartida aos materiais PEG<sub>1500</sub> e PEG<sub>6000</sub>, os polímeros de cadeia maiores, PEG<sub>10000</sub> e PEG<sub>20000</sub>, apresentaram maior potencial catalítico quanto à evolução de O<sub>2</sub>, em comparação com a magnetita pura. Esse resultado sugere que o tamanho da cadeia polimérica tem forte influência na morfologia e, possivelmente estrutura das partículas.

Considera-se que o revestimento do polímero em torno do núcleo do óxido de ferro permite a dispersão das partículas superparamagnéticas de magnetita em meio aquoso. Dentre todos os materiais, aquele que foi modificado pela adição do PEG<sub>20000</sub> se destacou por ter demonstrado o melhor resultado. Isso pode estar associado aos grupos OH das extremidades do polímero reagirem, aos grupos oxigenados do óxido de ferro por ligações de hidrogênio, deixando livres parte dos sítios ativos de Fe<sup>+2</sup> e Fe<sup>+3</sup> da magnetita (REZNICKOVA; SLAVIKOVA; KOLSKA; KOLAROVA *et al.*, 2019).

Além disso com os resultados obtidos na difração de raios X é possível afirmar que o maior tamanho da cadeia do PEG pode ter permitido a formação de núcleos nanoestruturados possibilitando que muito mais átomos do íon metálico fiquem expostos aumentando, assim, o potencial catalítico dos materiais.

Diante do exposto foram realizados testes de decomposição de peróxido de hidrogênio com o PEG<sub>20000</sub> em diferentes proporções em massa do polímero (2-10%) e os resultados estão apresentados na Figura 25.

Figura 25. Evolução de oxigênio no teste de decomposição de peróxido de hidrogênio para os materiais Mag, MagPEG<sub>20000</sub> – 2%, MagPEG<sub>20000</sub> – 5% e MagPEG<sub>20000</sub> – 10%.



Fonte: Do autor (2019).

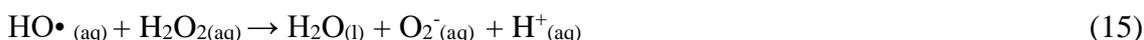
Com os dados foi possível notar que a proporção em massa de PEG<sub>20000</sub> também influencia significativamente na evolução de O<sub>2</sub>. O material MagPEG<sub>20000</sub> – 2% teve melhor atividade catalítica quando comparado com a magnetita pura. Com esse resultado é possível inferir que com o aumento da proporção de PEG<sub>20000</sub>, possa ter ocorrido maior revestimento das partículas do óxido de ferro. Entretanto, dependendo da espessura do invólucro, a alta proteção das partículas poderia implicar em um impedimento estérico limitando o acesso do peróxido de hidrogênio aos sítios ativos do material e conseqüentemente a menor evolução de O<sub>2</sub> no meio reacional (GHOSH CHAUDHURI; PARIÁ, 2012).

A partir dos testes catalíticos de decomposição de peróxido de hidrogênio realizados, nas mesmas condições, foi obtido uma evolução de O<sub>2</sub> de 12,6 mL para o material MagPEG<sub>20000</sub> – 2% que é equivalente a mais que o dobro quando comparado com a evolução do material Mag.

Para investigar o mecanismo de reação dos materiais, os testes de evolução de O<sub>2</sub> foram realizados em meio orgânico (Ácido ascórbico). Dois mecanismos principais são conhecidos para a decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: via radicalar e/ou via vacância.

Quando a evolução de O<sub>2</sub> é inibida na presença de um composto orgânico, a degradação ocorre via radicalar. Nesse sentido, se tratando de um mecanismo radicalar, quando se usa uma solução de um composto orgânico, este pode atuar como um

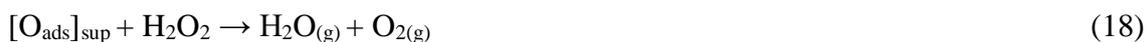
receptor de radicais, sendo oxidado e inibindo a formação de  $O_{2(g)}$ . Desta maneira o volume de  $O_{2(g)}$  desprendido na reação em meio orgânico é menor que em meio aquoso. Esse mecanismo pode ser representado pelas Equações 11-15 (CHENG; LAI; LIU; ZENG *et al.*, 2018).



Somando as Equações 11 a 15, obtém-se a Equação 16:

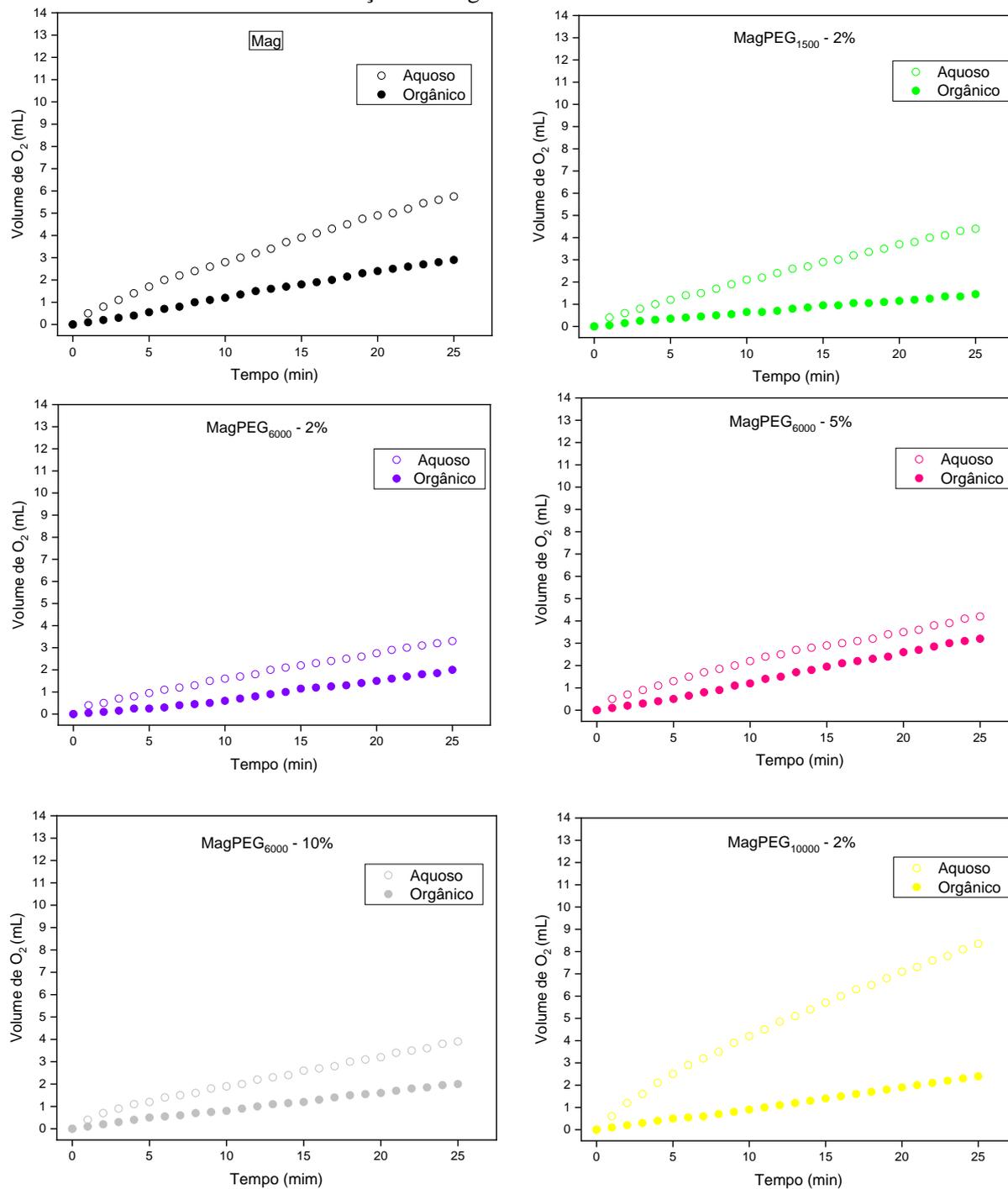


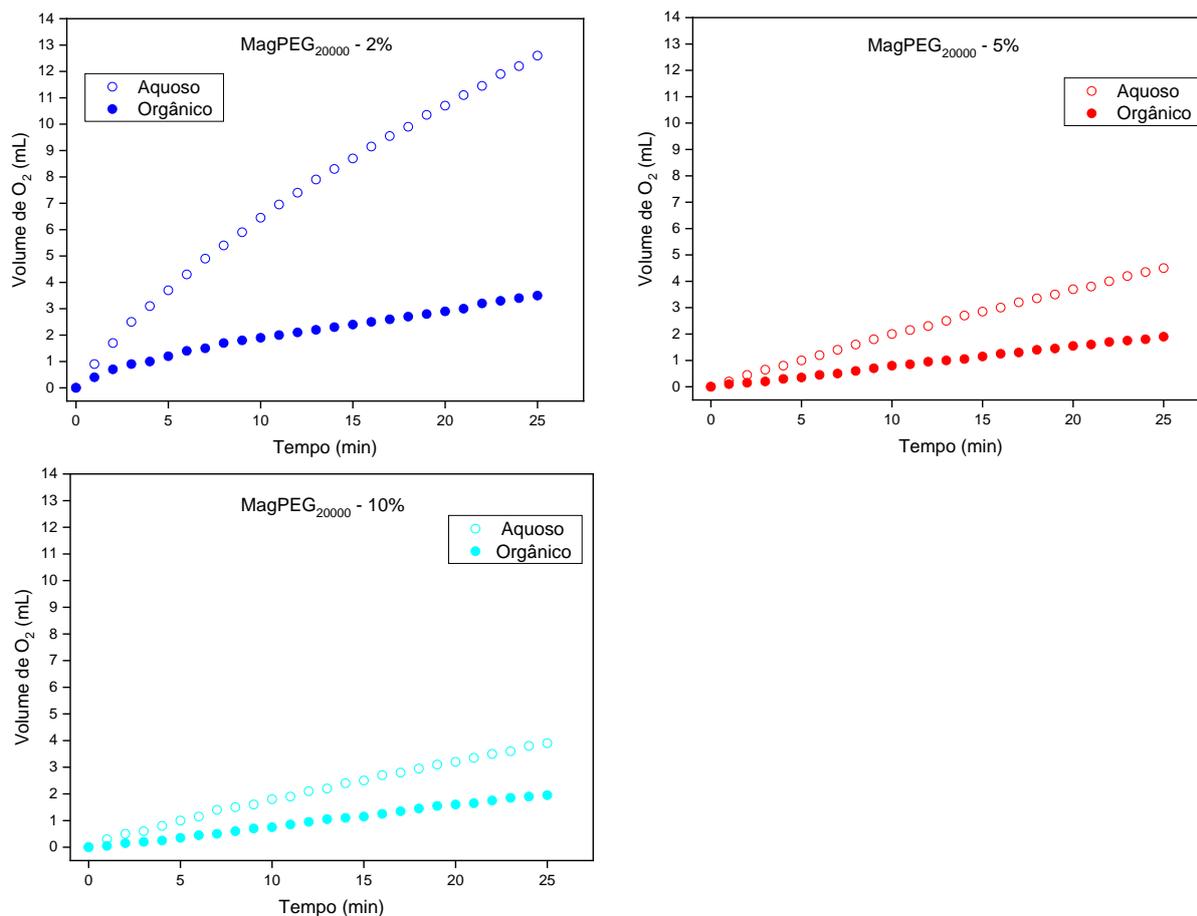
Já o mecanismo do tipo vacância, um átomo de oxigênio é adsorvido por um sítio vacante na superfície do catalisador. Esse oxigênio pode então interagir com outro oxigênio adsorvido e formar  $O_2$ , não interferindo no volume de  $O_2$  desprendido da reação. Sendo assim o  $H_2O_2$  é convertido a  $H_2O$  e  $O_2$  sem que ocorra a produção de radicais  $HO\bullet$  como intermediários, como mostram as Equações 17 – 19.



Os resultados da decomposição de peróxido de hidrogênio na presença do composto orgânico estão apresentados na Figura 26, esses resultados estão associados a evolução de  $O_2$  em meio aquoso. Como é possível observar houve uma diminuição do volume de  $O_2$  formado para todos os materiais, quando se adiciona o composto orgânico ao meio reacional. Isso indica que há uma competição pelos radicais hidroxila formados, logo, o mecanismo de decomposição para esses materiais deve ocorrer via radicalar.

Figura 26 – Evolução de oxigênio no teste de decomposição de peróxido de hidrogênio para os materiais Mag, MagPEG<sub>1500</sub> - 2%, MagPEG<sub>6000</sub> - 2%, MagPEG<sub>6000</sub> - 5%, MagPEG<sub>6000</sub> - 10%, MagPEG<sub>10000</sub> - 2%, MagPEG<sub>20000</sub> - 2%, MagPEG<sub>20000</sub> - 5% e MagPEG<sub>20000</sub> - 10% em água e solução 100 mgL<sup>-1</sup> de ácido ascórbico.





Fonte: Do autor (2019).

Como é possível observar houve uma diminuição do volume de O<sub>2</sub> formado para todos os materiais quando se adiciona o composto orgânico ao meio reacional, Figura 26. Na Tabela 6 estão representados os valores do volume de O<sub>2</sub> liberado ao final da reação. A diminuição do volume de O<sub>2</sub> indica que há uma competição pelos radicais hidroxila formados, logo, o mecanismo de decomposição para esses materiais deve ocorrer via radicalar.

O grau de lixiviação da fase ativa dos catalisadores foi avaliado (Tabela 6), se há um aumento do volume de O<sub>2</sub> para esse teste supõe-se que o material está reagindo em meio homogêneo, liberando, assim O<sub>2</sub>.

Tabela 6 – Volume de O<sub>2</sub> liberado em cada sistema a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio.

Materiais	Volume de O <sub>2</sub> (mL)		
	Meio aquoso	Meio orgânico	Lixiviado
Mag	5,75	2,90	0,75

MagPEG <sub>1500</sub> – 2%	4,40	1,45	0,60
MagPEG <sub>6000</sub> – 2%	3,30	2,00	0,50
MagPEG <sub>6000</sub> – 5%	4,20	3,20	0,60
MagPEG <sub>6000</sub> – 10%	3,90	2,00	0,55
MagPEG <sub>10000</sub> – 2%	8,35	2,40	1,35
MagPEG <sub>20000</sub> – 2%	13,55	3,50	1,50
MagPEG <sub>20000</sub> – 5%	4,50	1,90	0,65
MagPEG <sub>20000</sub> – 10%	3,90	1,95	0,65

---

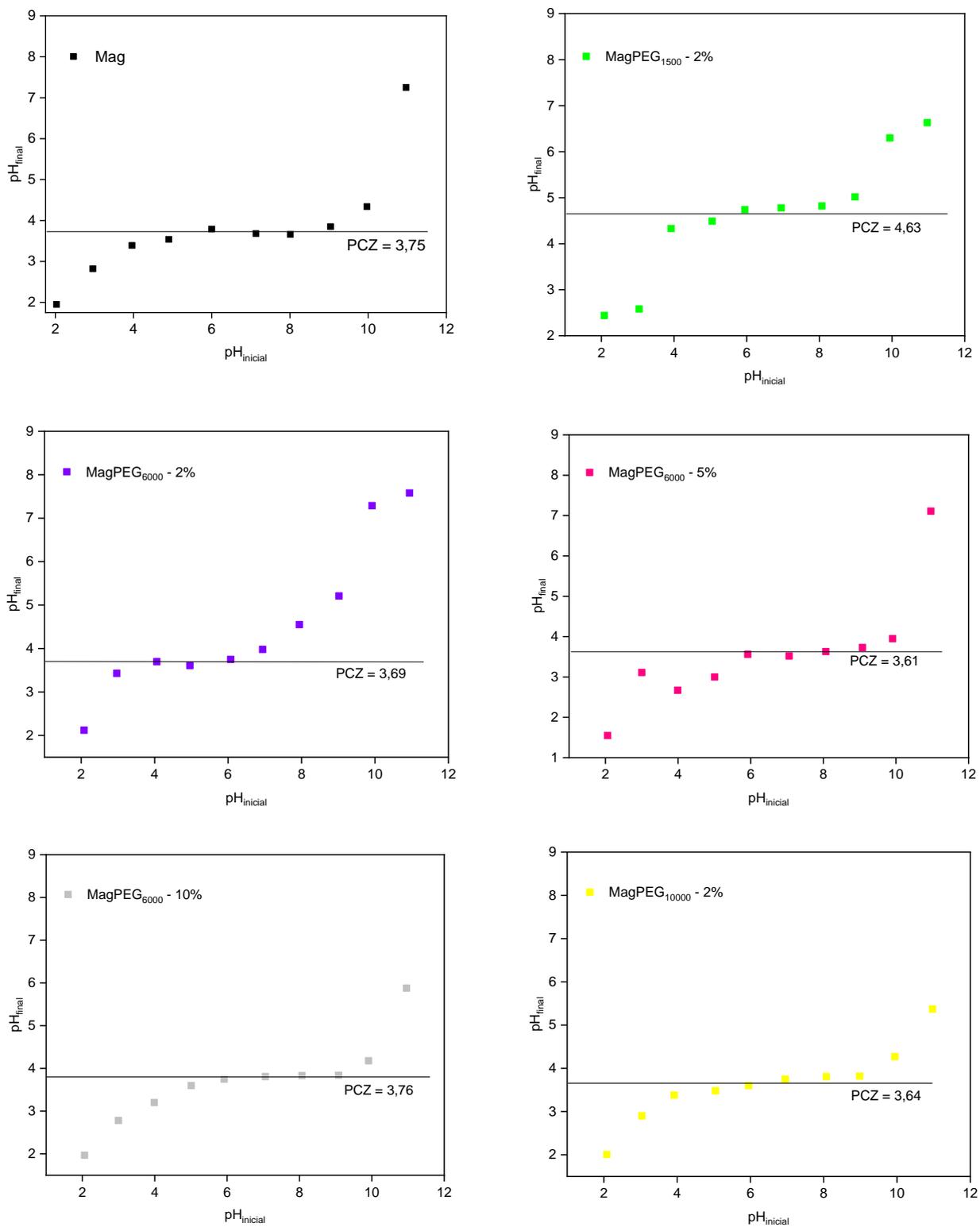
Fonte: Do autor (2019).

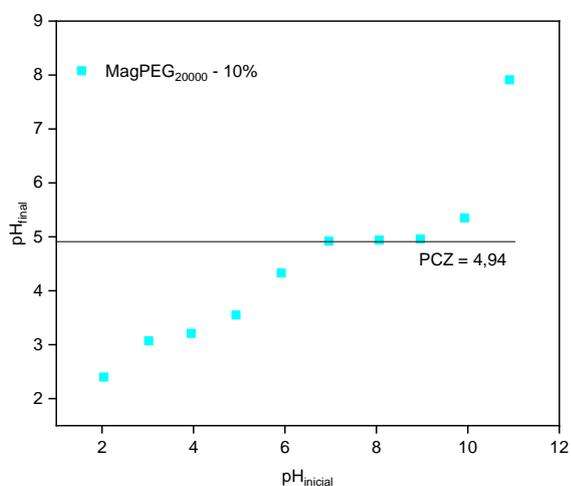
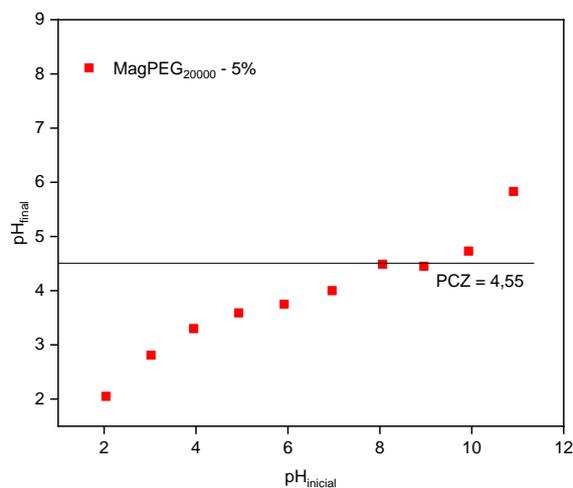
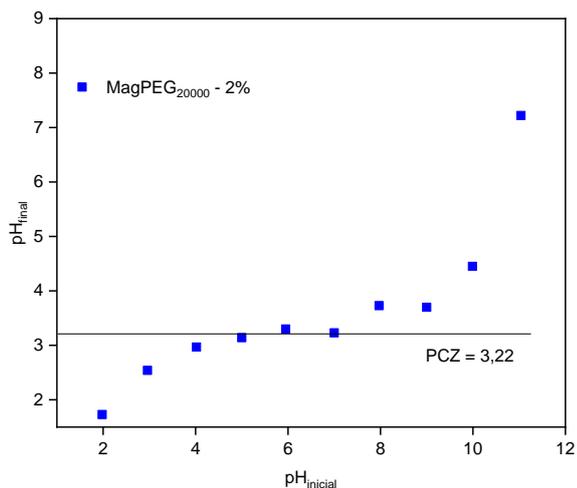
Por meio dos baixos valores obtidos para o volume de O<sub>2</sub> no teste de lixiviação é possível afirmar que não há uma lixiviação significativa da parte ativa dos materiais e que, portanto, a reação ocorre em fase heterogênea. Ao se analisar os valores obtidos nesse teste, ocorreu uma diminuição, em média, de 86% na evolução de O<sub>2</sub> para todos os materiais.

#### 4.2.2 Ponto de carga zero (PCZ)

Para esclarecer as propriedades dos óxidos relativas a suas cargas superficiais provenientes de suas características ácidas ou básicas, determinou-se o PCZ. A Figura 27 mostra a relação entre pH<sub>inicial</sub> e pH<sub>final</sub> das soluções.

Figura 27 – Determinação do PCZ para os materiais Mag, MagPEG<sub>1500</sub> – 2%, MagPEG<sub>6000</sub> – 2%, MagPEG<sub>6000</sub> – 5%, MagPEG<sub>6000</sub> – 10%, MagPEG<sub>10000</sub> – 2%, MagPEG<sub>20000</sub> – 2%, MagPEG<sub>20000</sub> – 5% e MagPEG<sub>20000</sub> – 10%.





Fonte: Do autor (2019).

O PCZ foi calculado por meio da média aritmética dos pontos em que o pH final se mantém constante, ou seja, o pH no qual o número de cargas superficiais positivas e negativas são iguais. Portanto em pH abaixo do PCZ, a superfície do material é carregada positivamente, assim por atração eletrostática os materiais serão mais eficientes para remoção, por adsorção, de ânions. Já em soluções aquosas com pH mais alto que o valor obtido para o PCZ, a superfície do material é carregada negativamente e, adsorve, preferencialmente, moléculas catiônicas (BRANIŠA; KLEINOVÁ; JOMOVÁ; MALÁ *et al.*, 2019).

No caso dos óxidos de ferro como a magnetita contém  $\text{Fe}^{2+}$  e seus produtos de hidrólise podem variar de acordo com o pH ( $\text{FeOH}^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ ). Os óxidos de ferro são sólidos anfóteros, nos quais as variações em suas cargas superficiais ocorrem em sítios Fe-OH, a partir de reações de protonação (Eq. 20) ou desprotonação (Eq. 21)

da hidroxila. Com isso, podem haver a presença de grupos ácidos, os quais podem doar prótons, ou grupos básicos, que podem aceitar prótons.

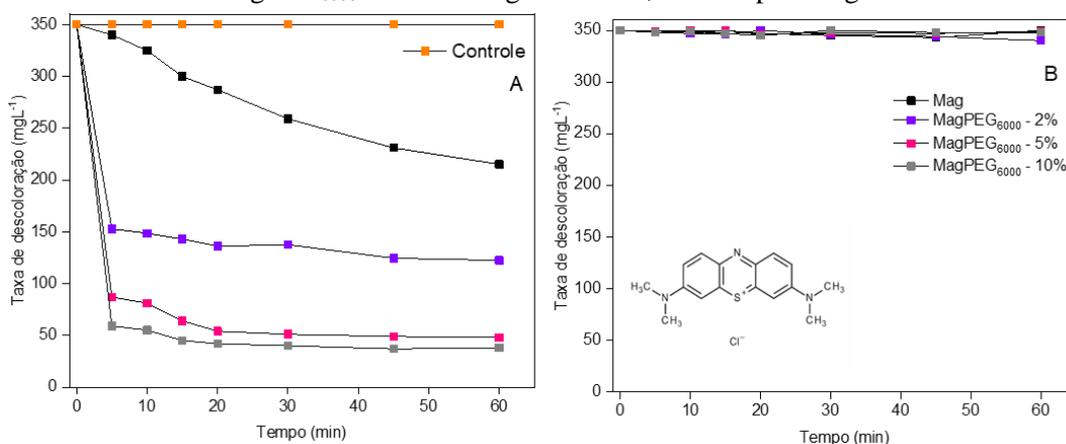


### 4.2.3 Cinética de adsorção e degradação dos corantes

Nos testes cinéticos de descoloração dos corantes foi utilizado  $H_2O_2$  como agente oxidante. As Figuras a seguir mostram o estudo cinético da remoção do azul de metileno (AM).

Os resultados para os materiais modificados pela adição de  $PEG_{6000}$  são mostrados na Figura 28.

Figura 28 – Cinética de oxidação (A) e adsorção (B) do corante azul de metileno  $350 \text{ mgL}^{-1}$  na presença de  $H_2O_2$  50% para os materiais Mag,  $MagPEG_{6000}$  – 2%,  $MagPEG_{6000}$  – 5% e  $MagPEG_{6000}$  – 10%. A legenda em B, contempla a Figura A.



Fonte: Do autor (2019).

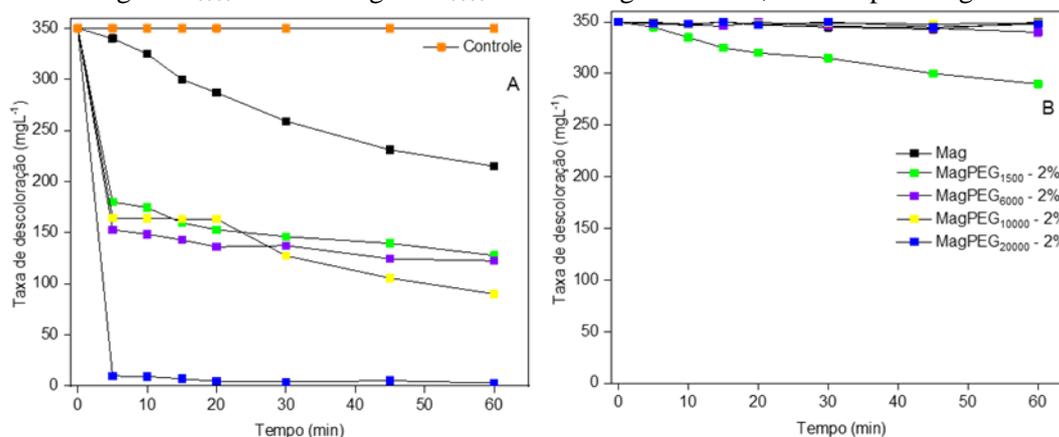
A partir dos resultados apresentados é possível evidenciar que a atividade catalítica de todos os materiais modificados pela adição de  $PEG_{6000}$  foram mais eficientes quando comparados a magnetita pura (Figura 28A). Além disso, pode-se observar que o processo de degradação ocorre apenas sob o efeito do material na presença de peróxido de hidrogênio, visto o mecanismo radicalar.

É importante destacar que mesmo esses materiais não tendo apresentado uma evolução de oxigênio significativa, no teste de decomposição de peróxido de

hidrogênio, eles foram eficientes na remoção da coloração do corante AM (indicado na Figura 28A), sendo que os materiais MagPEG<sub>6000</sub> – 5% e MagPEG<sub>6000</sub> – 10% se destacaram com 86,29% e 89,14% de descoloração respectivamente, enquanto que a magnetita pura removeu apenas 38,57% do corante no mesmo intervalo de tempo.

Com intuito de avaliar a influência do tamanho de cadeia de PEG na eficiência de descoloração do corante, foram realizadas as cinéticas de degradação para materiais com diferentes tamanhos de cadeias, mas com uma proporção em massa fixa de 2%. O resultado para esse teste é apresentado na Figura 29.

Figura 29 – Cinética de oxidação (A) e adsorção (B) do corante azul de metileno 350 mgL<sup>-1</sup> na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50% para os materiais Mag, MagPEG<sub>1500</sub> – 2%, MagPEG<sub>6000</sub> – 2%, MagPEG<sub>10000</sub> – 2% e MagPEG<sub>20000</sub> – 2%. A legenda em B, contempla a Figura A.



Fonte: Do autor (2019).

Ao se analisar os resultados, é notória a influência do tamanho da cadeia de PEG na atividade catalítica, sendo que o material com melhor desempenho é aquele modificado com a maior cadeia polimérica (MagPEG<sub>20000</sub> – 2%). Esse resultado corrobora com o resultado obtido pelo teste de decomposição de peróxido de hidrogênio e as análises de caracterização realizadas.

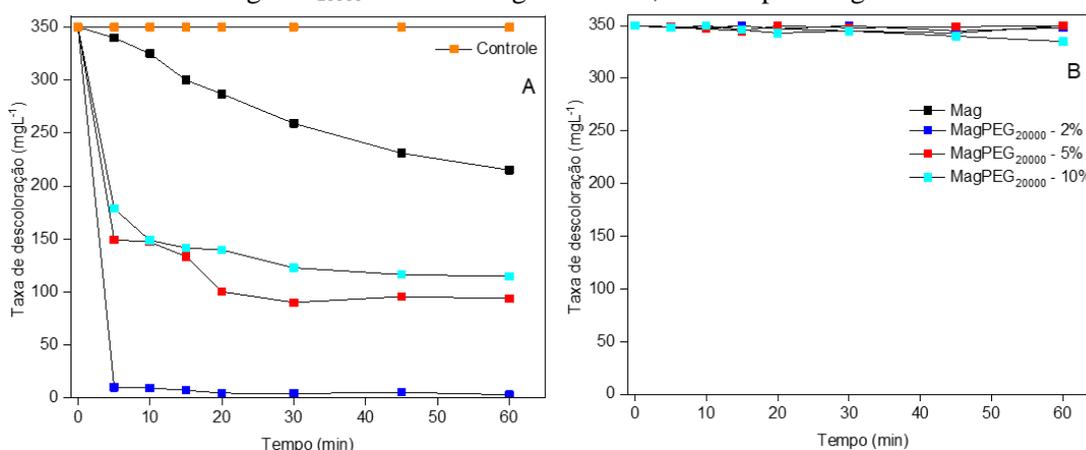
Além disso para o material modificado pela adição de PEG<sub>1500</sub> (MagPEG<sub>1500</sub> – 2%) é possível a visualização de uma pequena taxa de adsorção, a qual pode ser explicada pelo ponto de carga zero (PCZ), visto que a solução de AM apresentou um pH = 8,08; dessa maneira, por se tratar de um valor superior ao PCZ apresentado por esse material (pH<sub>PCZ</sub>=4,63) é possível afirmar que a sua superfície ficou carregada negativamente o que possibilitou a adsorção do corante azul de metileno (catiônico). Conseqüentemente para esse material o mecanismo de descoloração não ocorre apenas na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Para os demais materiais pode-se observar que o processo de degradação ocorre apenas na presença de peróxido de hidrogênio (Figura 29A), não sendo observado transferência de massa para superfície dos materiais, entretanto segundo os valores de PCZ encontrados (Figura 27), era de se esperar que assim como o material (MagPEG<sub>1500</sub> – 2%) todos os demais apresentassem uma taxa de adsorção, contudo esse comportamento não é observado, dessa maneira é possível supor que o processo de atração entre a superfície dos materiais e a solução do corante auxiliou no processo de degradação.

A partir desses resultados um último teste de cinética de oxidação foi realizado com os materiais contendo PEG<sub>20000</sub> em sua estrutura. Segundo os dados apresentados na Figura 30A, é possível afirmar que o material modificado, MagPEG<sub>20000</sub> – 2%, é o melhor material para a descoloração do corante AM, com um total de 99,17% de descoloração do corante em apenas 60 minutos enquanto que o material Mag no mesmo intervalo de tempo descoloriu apenas 38,57% do corante.

Esses resultados corroboram não apenas com os resultados obtidos pelo teste de decomposição de peróxido de hidrogênio, mas também com os dados obtidos nas caracterizações, em que o material MagPEG<sub>20000</sub> – 2%, apresenta um tamanho de partículas menor, quando comparado com o material Mag, garantindo assim uma maior área superficial ativa.

Figura 30 – Cinética de oxidação (A) e adsorção (B) do corante azul de metileno 350 mgL<sup>-1</sup> na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50% para os materiais Mag, MagPEG<sub>20000</sub> – 2%, MagPEG<sub>20000</sub> – 5% e MagPEG<sub>20000</sub> – 10%. A legenda em B, contempla a Figura A.

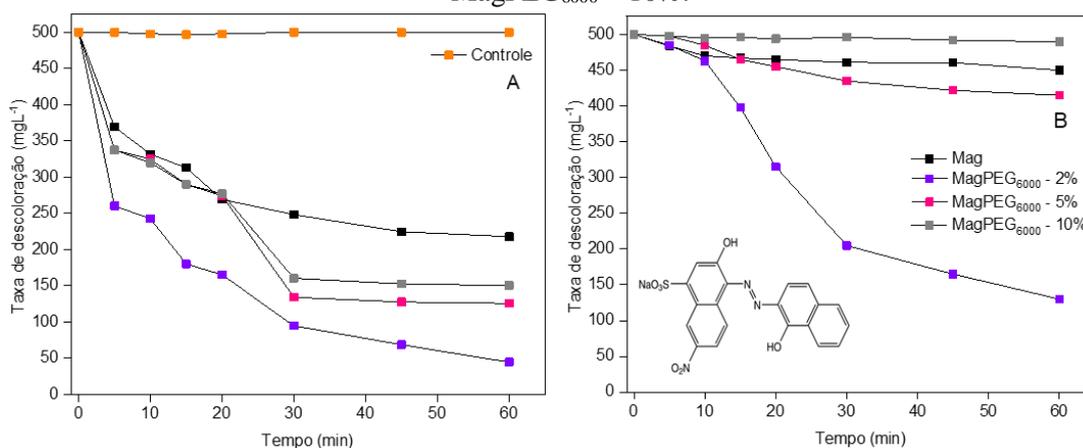


Fonte: Do autor (2019).

Com intuito de avaliar qual é o efeito da estrutura molecular do corante, assim como a carga do mesmo, foram utilizados os corantes têxteis reais Violeta Cristal (VC) e o Preto Eriocromo T (EBT).

Para o teste com o corante EBT,  $500 \text{ mgL}^{-1}$ , pode-se observar de acordo com as Figuras 31A, 32A e 33A que houve a descoloração da solução do corante, entretanto esse processo não ocorreu unicamente por degradação. Por se tratar de um corante aniônico, diferindo do corante AM, todos os materiais demonstraram uma certa taxa de adsorção para esse corante Figuras 31B, 32B e 33B. O material Mag apresentou uma descoloração do corante equivalente a 56% (Figura 31A), em que 46% da descoloração deve-se ao processo de degradação e os outros 10% são correspondentes ao processo de adsorção (Figura 31B).

Figura 31 – Cinética de oxidação (A) e adsorção (B) do corante preto eriocromo T  $500 \text{ mgL}^{-1}$  na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  50% para os materiais Mag, MagPEG<sub>6000</sub> – 2%, MagPEG<sub>6000</sub> – 5% e MagPEG<sub>6000</sub> – 10%.



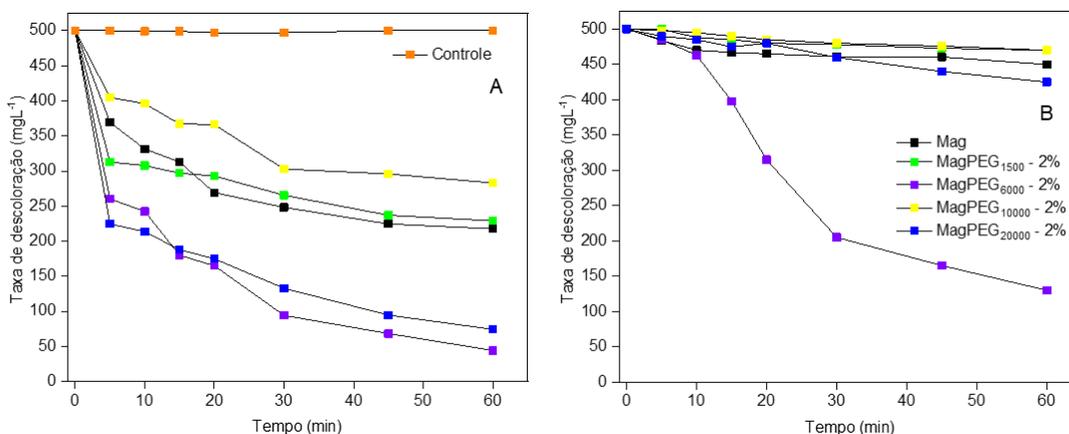
Fonte: Do autor (2019).

O processo de transferência de massa para superfície dos materiais ao se tratar do corante EBT, pode ser explicado pelo PCZ, principalmente para o material MagPEG<sub>20000</sub>-2% (Figura 32 B) Como descrito anteriormente, se o pH da solução for menor que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a superfície do material irá ter facilidade em adsorver corantes aniônicos, visto que a mesma encontrar-se-á carregada positivamente (BRANIŠA; KLEINOVÁ; JOMOVÁ; MALÁ *et al.*, 2019).

A solução de EBT apresentou um valor de  $\text{pH} = 3,19$ ; o qual é inferior a todos os valores de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  encontrados (Figura 27), desta forma a superfície com carga líquida positiva facilitou o processo de adsorção do corante por atração eletrostática. Essa

aproximação das moléculas do corante a superfície dos materiais pode ter facilitado o processo de degradação.

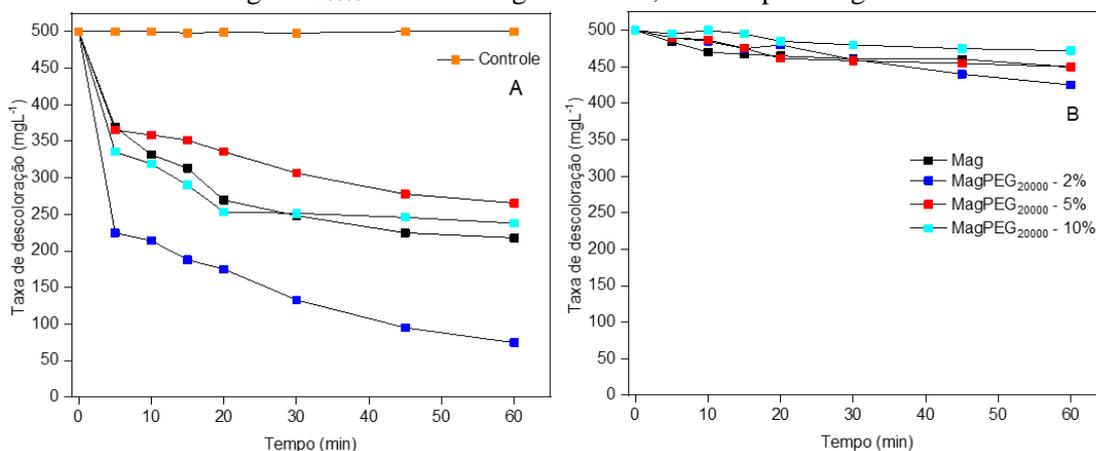
Figura 32 – Cinética de oxidação (A) e adsorção (B) do corante preto eriocromo T 500 mgL<sup>-1</sup> na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50% para os materiais Mag, MagPEG<sub>1500</sub> – 2%, MagPEG<sub>6000</sub> – 2%, MagPEG<sub>10000</sub> – 2% e MagPEG<sub>20000</sub> – 2%. A legenda em B, contempla a Figura A.



Fonte: Do autor (2019).

Mesmo com esse comportamento distinto, o material MagPEG<sub>20000</sub> – 2%, continuou sendo o material com o melhor desempenho, atingindo um total de 85% de descoloração do corante em apenas uma hora (Figura 33A). Vale ressaltar que dessa porcentagem 70% da descoloração ocorreu exclusivamente pelo processo de degradação dado o mecanismo radicalar, enquanto que os outros 15% de descoloração deve-se a adsorção desse corante na superfície do material (Figura 33B).

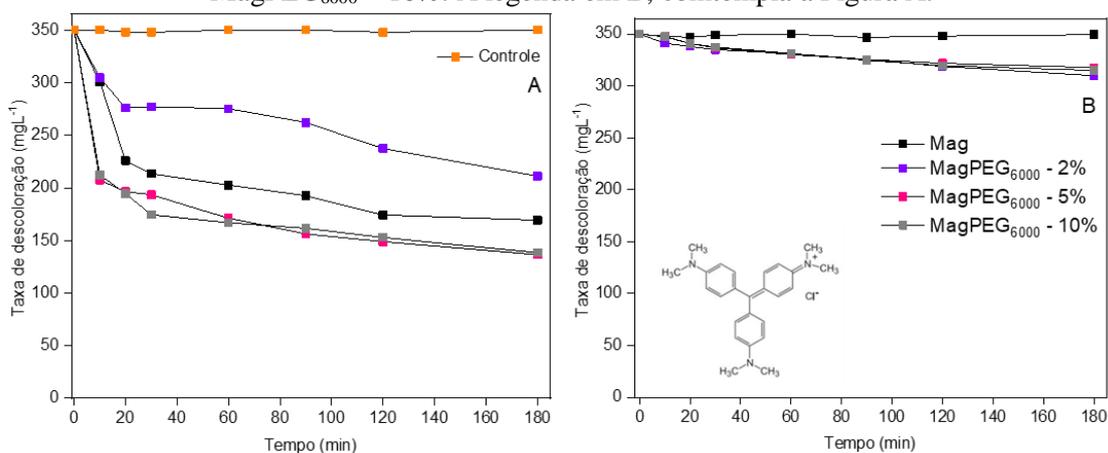
Figura 33 – Cinética de oxidação (A) e adsorção (B) do corante preto eriocromo T 500 mgL<sup>-1</sup> na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50% para os materiais Mag, MagPEG<sub>20000</sub> – 2%, MagPEG<sub>20000</sub> – 5% e MagPEG<sub>20000</sub> – 10%. A legenda em B, contempla a Figura A.



Fonte: Do autor (2019).

Os testes da cinética de degradação e adsorção do corante violeta cristal (VC) para os materiais modificados pela adição de PEG<sub>6000</sub> são mostrados na Figura 34. Segundo os dados obtidos não houve uma descoloração significativa por parte dos materiais modificados em relação ao material puro (Figura 34A). Além disso, todos esses materiais apresentaram uma pequena taxa de adsorção da molécula desse corante (Figura 34B), caracterizando um comportamento esquivo aos demais materiais.

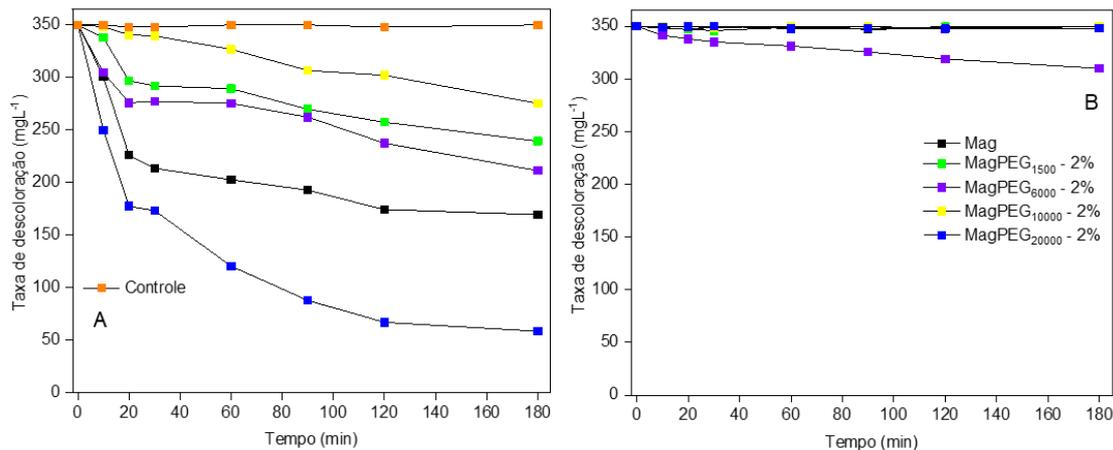
Figura 34 – Cinética de oxidação (A) e adsorção (B) do corante violeta cristal 350 mgL<sup>-1</sup> na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50% para os materiais Mag, MagPEG<sub>6000</sub> – 2%, MagPEG<sub>6000</sub> – 5% e MagPEG<sub>6000</sub> – 10%. A legenda em B, contempla a Figura A.



Fonte: Do autor (2019).

De maneira análoga ao que se foi analisado nos outros testes cinéticos de degradação e adsorção, para o corante violeta cristal é visível a influência do tamanho do polímero na eficiência de degradação do VC (Figura 35A) tendo o material MagPEG<sub>20000</sub> – 2% sido o mais eficiente na descoloração do corante em questão com um total de 83% de descoloração em um total de três horas. Enquanto isso o material não modificado, Mag, descoloriu apenas 51% nas mesmas condições.

Figura 35 – Cinética de oxidação (A) e adsorção (B) do corante violeta cristal  $350 \text{ mgL}^{-1}$  na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  50% para os materiais Mag, MagPEG<sub>1500</sub> – 2%, MagPEG<sub>6000</sub> – 2%, MagPEG<sub>10000</sub> – 2% e MagPEG<sub>20000</sub> – 2%. A legenda em B, contempla a Figura A.

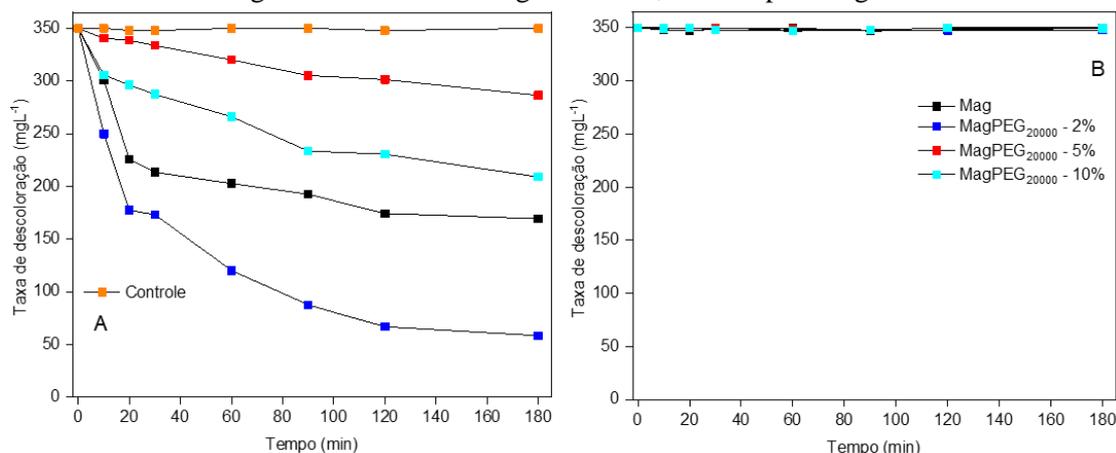


Fonte: Do autor (2019).

Utilizando-se do PCZ para explicar essa adsorção os resultados são coerentes para os materiais modificados com PEG<sub>6000</sub>, visto que a solução de violeta cristal apresentou um  $\text{pH} = 4,27$  o qual é superior ao se comparar com  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  desses materiais (Figura 27). Entretanto seguindo esse raciocínio era de se esperar que houvesse adsorção para os materiais Mag, MagPEG<sub>10000</sub> – 2%, MagPEG<sub>20000</sub> – 2%, visto que seus valores de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  são inferiores ao do  $\text{pH}$  da solução, entretanto não foi o que ocorreu como se pode observar nas Figuras 35 e 36.

Esse comportamento distinto pode ser explicado pela cadeia polimérica adsorvida na superfície dos materiais MagPEG<sub>10000</sub> – 2%, MagPEG<sub>20000</sub> – 2%, ter gerado um impedimento estérico maior que as forças de atração eletrostática, entre a superfície do material e a solução.

Figura 36 – Cinética de oxidação (A) e adsorção (B) do corante violeta cristal  $350 \text{ mgL}^{-1}$  na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  50% para os materiais Mag, MagPEG<sub>20000</sub> – 2%, MagPEG<sub>20000</sub> – 5% e MagPEG<sub>20000</sub> – 10%. A legenda em B, contempla a Figura A.



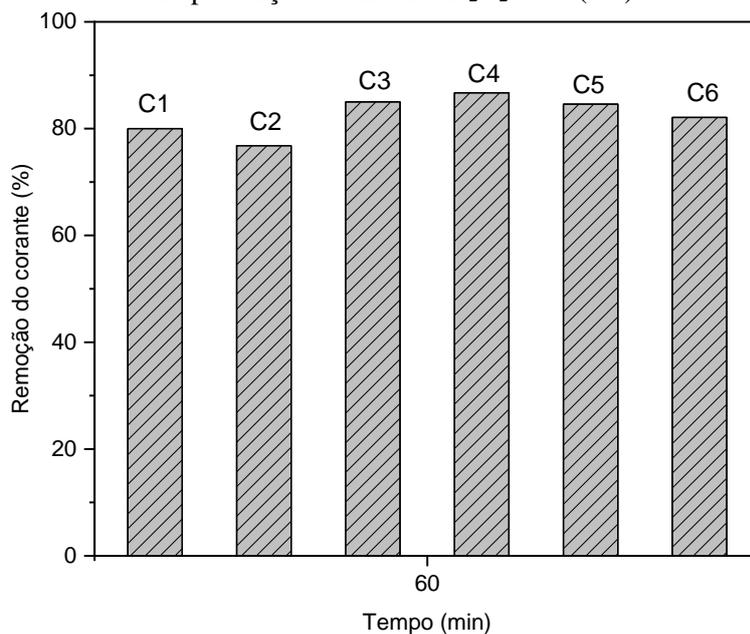
Fonte: Do autor (2019).

Esses resultados apoiam não apenas com os resultados obtidos pelo teste de decomposição de peróxido de hidrogênio, mas também com as informações obtidas nas caracterizações, em que o material MagPEG<sub>20000</sub> – 2%, apresenta um tamanho de partículas menor que os demais materiais, garantindo-o assim uma maior área superficial ativa e além disso, segundo os dados obtidos pelo mapeamento EDS, é possível inferir que a distribuição homogênea de carbono na superfície do material possibilite a estabilidade desejada nesse trabalho por meio do sistema do tipo *core-shell*, em que não só o polímero com massa molecular 20000, mas também a proporção de 2% foram ideais.

#### 4.2.4 Ciclos de degradação do EBT

Os ciclos de decomposição para o preto eriocromo T, foram realizados a fim de determinar a eficiência catalítica do óxido na descoloração do corante por meio de reutilizações consecutivas no processo de degradação. Como é possível observar na Figura 37, o material modificado de melhor desempenho (MagPEG<sub>20000</sub> – 2%) continua efetivo, sem perda de eficiência na descoloração do corante, mesmo após 6 ciclos de degradação.

Figura 37 – Ciclos de degradação para o corante EBT  $10 \text{ mgL}^{-1}$  utilizando MagPEG<sub>20000</sub> – 2% na presença do oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50% (v/v).

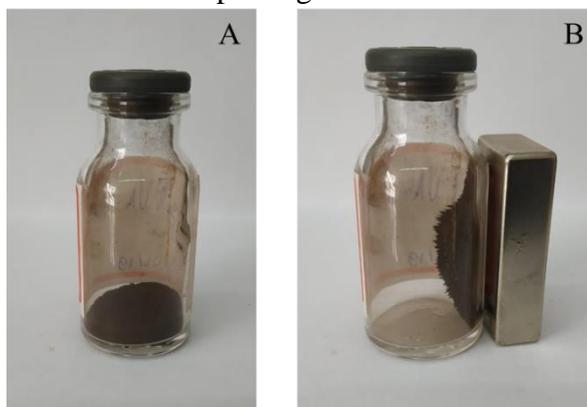


Fonte: Do autor (2019).

#### 4.3 Caracterização dos materiais Mag e Mag modificada pela adição de PVA

A Figura 38 representa os materiais sintetizados nesse trabalho sobre efeito de um campo magnético externo (Figura 38B) e ausência do mesmo (Figura 38A). De maneira análoga ao grupo de materiais modificados com PEG discutidos anteriormente, apenas um material é mostrado na imagem, entretanto ele representa o conjunto de materiais sintetizados, visto que não houve mudanças significativas na cor do material com relação as proporções em massa utilizadas.

Figura 38 – Efeito do campo magnético externo sobre PVA – 2%.



Fonte: Do autor (2020).

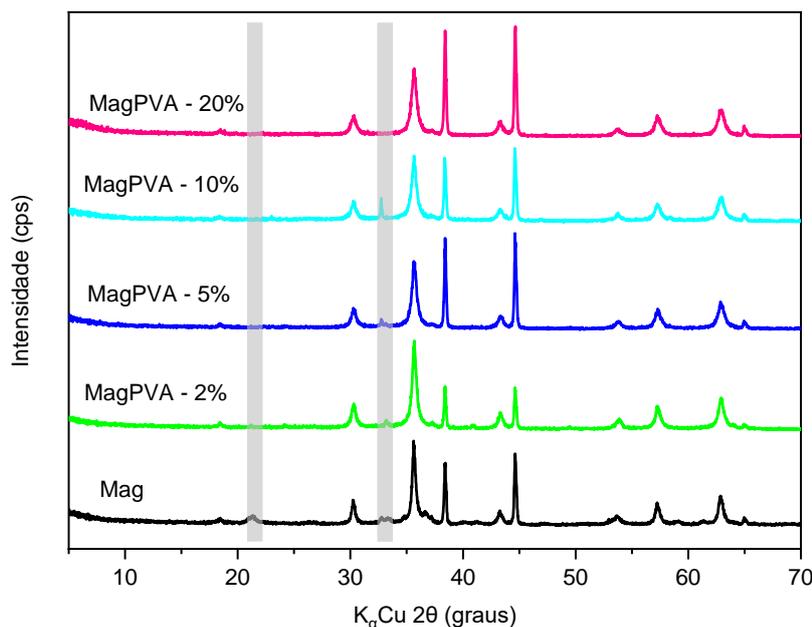
### 4.3.1 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos catalisadores, para  $2\theta$  variando de 4 a  $70^\circ$ , estão dispostos na Figura 39. Nota-se um perfil semelhante nos difratogramas da magnetita e Mag modificada pela adição de PVA, é possível visualizar oito reflexões que podem ser correspondentes aos planos cristalinos da estrutura cúbica da magnetita, as quais podem ser encontradas nos ângulos de valores aproximados de  $18^\circ$ ;  $30^\circ$ ;  $35,43^\circ$ ;  $37,13^\circ$ ;  $43,15^\circ$ ;  $53,40^\circ$ ;  $56,93^\circ$  e  $62,93^\circ$  estando de acordo com dados da literatura comparados com a ficha JCPDS (000-19-0629) que se refere a uma amostra padrão de magnetita (Figura 40A). É importante ressaltar que a reflexão referente ao plano (1 1 1) se encontra menos intensa, mas se faz presente (XU; LI; SHI; WANG *et al.*, 2018).

É possível observar que existe uma diferença de intensidade com relação aos planos (2 2 2) e (4 0 0) os quais se encontram mais intensos ao se comparar com a Mag pura e com a ficha JCPDS (Figura 40B), além disso o plano (3 1 1) é mais intenso para o material modificado como pode-se observar na Figura 40B. Essa diferença de intensidade dos planos pode ser justificada pela adição do polímero, segundo Li e colaboradores (2019), a cadeia polimérica interfere diretamente no grau de cristalinidade do material. Pela diferença da intensidade encontrada neste resultado, é possível afirmar que o polímero tornou o material mais cristalino (LI; SUN; SHI; LU *et al.*, 2019).

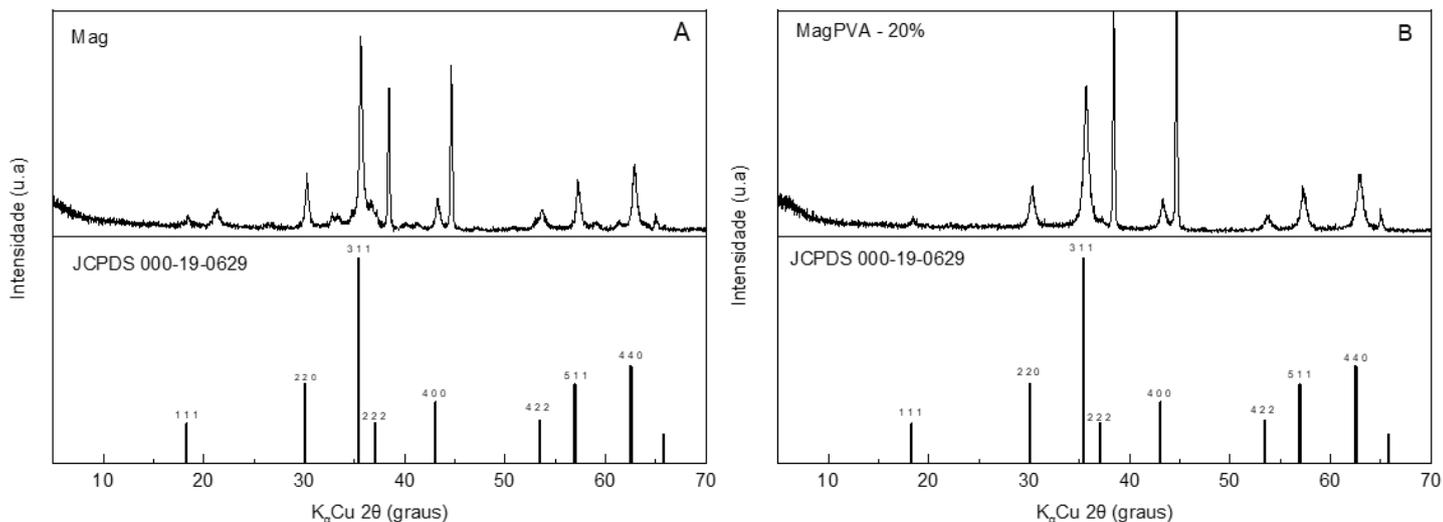
Ainda analisando o difratograma pode-se observar um certo deslocamento do plano (4 0 0), o qual também pode ser atribuído a presença da cadeia polimérica na composição estrutural do material.

Figura 39 – Difratoograma de raios X para as amostras de Mag, MagPVA – 2%, MagPVA – 5%, MagPVA – 10% e MagPVA – 20%.



Fonte: Do autor (2019).

Figura 40 – Padrão de difração de raios-X descrito na ficha JCPDS para magnetita.



Fonte: Do autor (2019).

Ainda utilizando do difratograma de raios X é possível extrair dados referentes ao tamanho do cristalito, estes valores foram calculados de maneira análoga ao que foi apresentado na seção 4.1.1 para PEG, a partir dos cálculos foram obtidos os valores de diâmetro da partícula para cada material (Tabela 7) sendo possível afirmar que os materiais sintetizados se encontram nanoestruturados. Além disso é importante destacar que apenas o material modificado com a proporção equivalente a 2% de PVA

apresentou um tamanho de partícula menor ao se comparar com a magnetita pura. Desta forma, nota-se que o aumento da proporção do polímero durante a síntese ocasionou um retardamento na etapa de nucleação favorecendo o crescimento de cristais, obtendo-se partículas com tamanho maiores, portanto maior cristalinidade do material (MagPVA – 20%).

Tabela 7 – Diâmetro médio dos cristalitos obtidos para cada material.

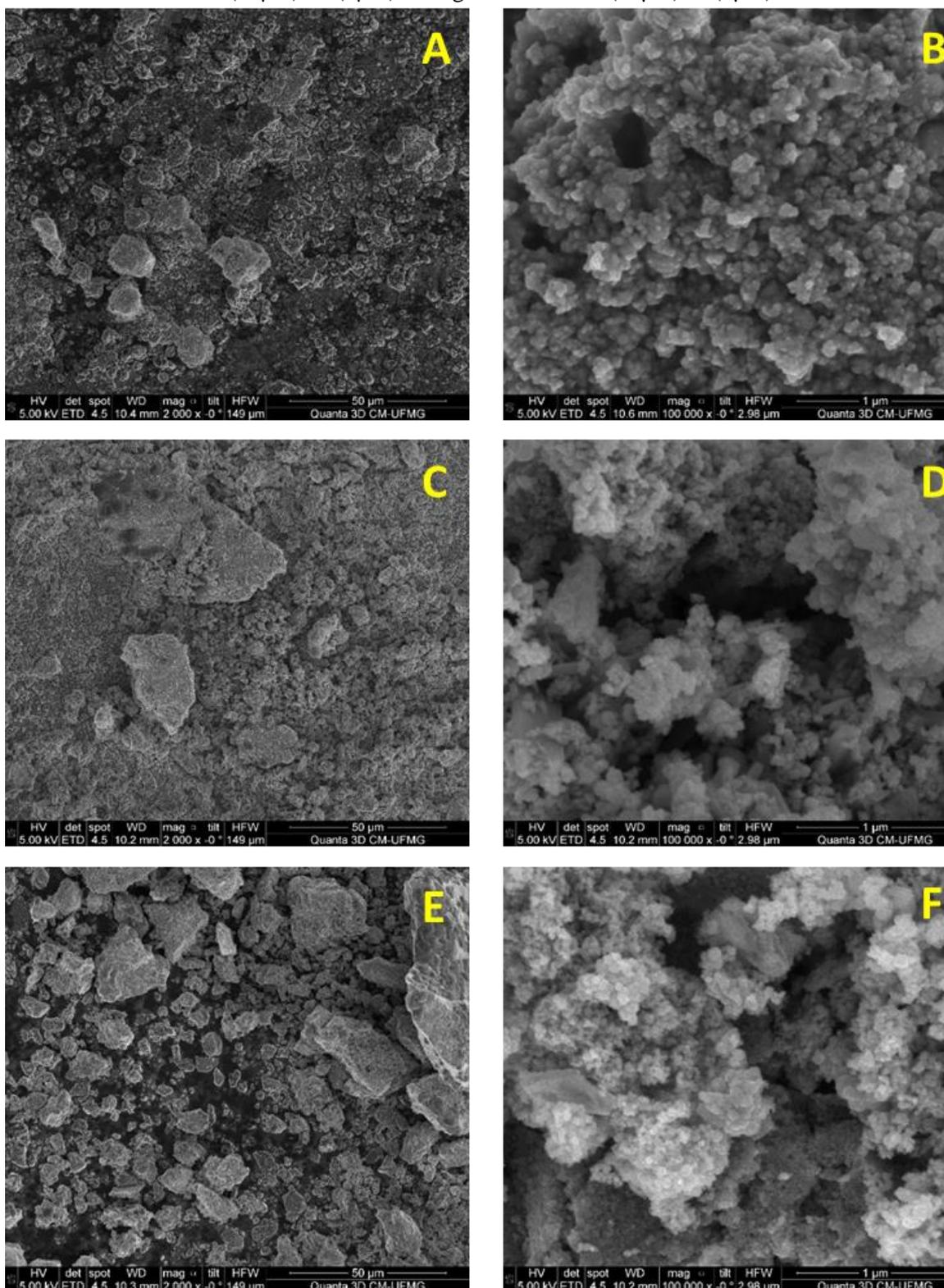
Material	D (nm)	2 $\theta$
Mag	0,3346	35,69
MagPVA – 2%	0,2766	35,67
MagPVA – 5%	0,6720	44,65
MagPVA – 10%	0,6651	44,64
MagPVA – 20%	0,6728	44,73

Fonte: Do autor (2019).

#### 4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

Para avaliar a morfologia dos materiais as micrografias foram obtidas para a magnetita mássica (Mag) e para os materiais com diferentes proporções em massa da cadeia polimérica (MagPVA – 2% e MagPVA – 20%), com o intuito de avaliar a influência da proporção em massa da cadeia de PVA (Figura 41).

Figura 41 – Microscopia Eletrônica de Varredura para: Mag A (50 $\mu$ m) –B (1 $\mu$ m); MagPVA – 2% C (50 $\mu$ m) –D(1 $\mu$ m) e MagPVA – 20% E (50 $\mu$ m) –F(1 $\mu$ m).



Fonte: Do autor (2019).

Nas imagens obtidas por MEV para Mag é possível visualizar a formação de cristais de diferentes tamanhos (Figura 41A) apresentando uma superfície com

irregularidades e formação de certos aglomerados com formato esférico (Figura 41B) que podem ser justificados pelas propriedades magnéticas da magnetita (KHAN; QASIM; SINGH; SINGH *et al.*, 2013).

Ao observar as imagens obtidas por MEV para o material MagPVA – 2% é possível afirmar que a formação dos cristais ocorreu de forma mais homogênea (Figura 41C). Por meio de uma análise mais aproximada (Figura 41D) é possível visualizar uma regularidade superficial maior, quando comparada aos outros dois materiais, além de menor aglomeração dos cristais.

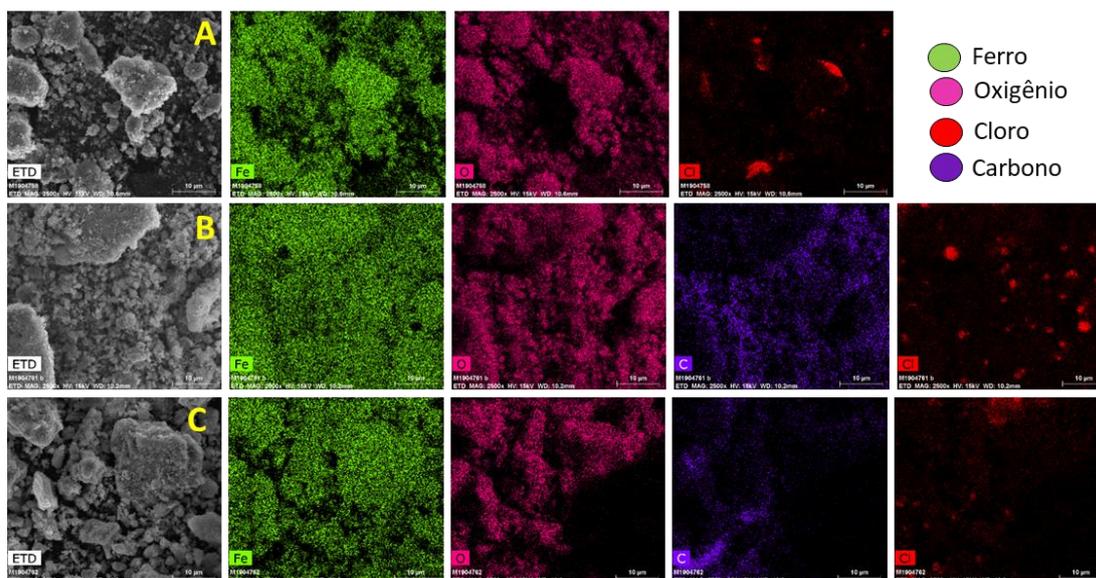
Já com relação ao material com a maior porcentagem em massa de cadeia polimérica MagPVA – 20%, fica evidenciado a apresenta partículas com tamanhos irregulares (Figura 41E) muito mais perceptível que na própria magnetita mássica.

Assim como na magnetita pura, tanto as rugosidades quanto a formação de aglomerados continuam presentes na superfície do material, entretanto menos definidos (Figura 41F).

Essas observações sugerem que para o PVA o aumento da porcentagem em massa da cadeia polimérica não foi um fator que preveniu a aglomeração de partículas. Esse resultado reforça o que foi apresentado com relação ao tamanho do cristalito pela análise de difração de raios X.

Com o intuito de se entender mais sobre esse resultado, é necessário avaliar a dispersão dos elementos que constituem a superfície dos óxidos de ferro, os resultados por mapeamento químico dos principais elementos estão apresentados na Figura 42. A visualização do mapeamento das espécies atômicas de Fe, O, C e Cl encontra-se ao lado de suas respectivas imagens obtidas por MEV.

Figura 42 – Mapeamento EDS para as amostras de Mag (A); MagPVA – 2% (B); MagPVA – 20% (C).



Fonte: Do autor (2019).

As espécies atômicas de Fe e O presentes de forma homogênea em todos os materiais (Figura 42 A-C) estão relacionadas a estrutura da molecular desse óxido de ferro. Toda via, no caso da Figura 42B, é possível visualizar uma distribuição mais homogênea em toda a superfície do material, uma vez que o mesmo apresenta uma regularidade superficial maior quando comparado com os demais.

Com relação aos átomos de carbono, Figura 42B e 42C, existe uma diferença significativa ao se comparar as imagens obtidas pelo mapeamento da superfície dos materiais. Ao se tratar do material MagPVA – 2% (Figura 42B) é possível visualizar uma quantidade de átomos de carbono distribuídos de maneira mais homogênea, quando comparada com o material MagPVA – 20% (Figura 42C), na superfície o que sugere que a proporção em massa de 2% para o polímero PVA foi mais efetiva ao revestir a superfície do material seguindo o conceito de polímeros *brush*, sendo assim o efeito de aglomeração das partículas magnéticas da magnetita foi evitado pelo impedimento estérico gerado pela cadeia de PVA.

Em contrapartida, para o material MagPVA – 20% (Figura 42C) é possível observar que o carbono não se encontra distribuído em toda a superfície do material, mas se faz presente em regiões pontuais, assim como as zonas escuras são áreas referentes a maior concentração de ferro.

Com isso, é possível inferir que a maior proporção do polímero durante a etapa da síntese pode ter gerado uma saturação, a qual impossibilitou que a cadeia polimérica

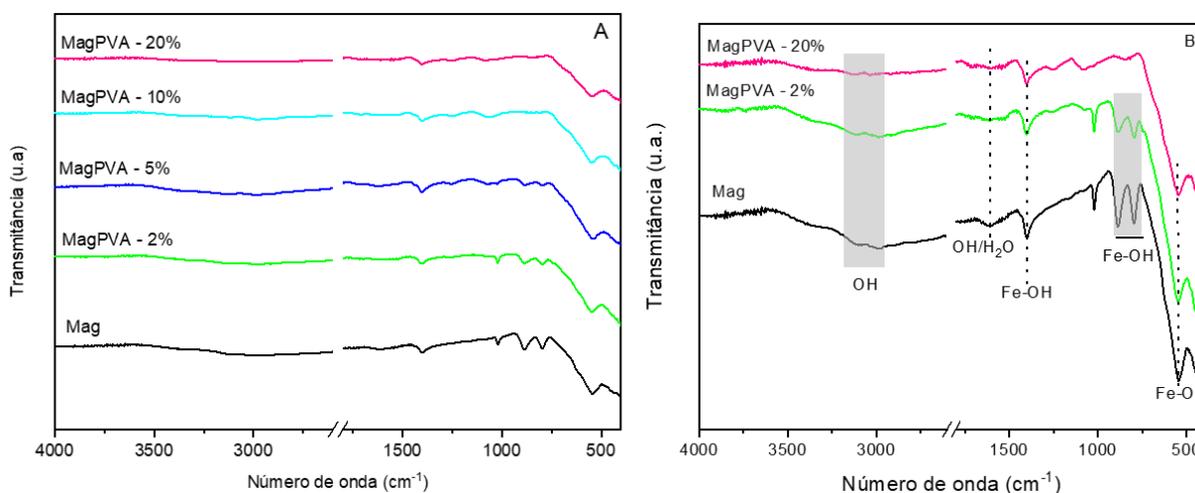
fosse adsorvida pela superfície do óxido de ferro de forma eficiente, não ocasionando a formação de invólucro

A presença do elemento cloro na superfície de todos os materiais é relativo aos sais utilizados durante a síntese.

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

Na Figura 43A é possível observar os espectros FTIR-ATR para todos os materiais, os quais seguiram um mesmo padrão de resposta para essa técnica de caracterização. Dessa maneira para uma melhor visualização das bandas relacionadas aos grupos funcionais presentes nos materiais a Figura 43B traz uma ampliação de apenas 3 materiais.

Figura 43 – Espectros de FTIR – ATR dos materiais Mag, MagPVA – 2%, MagPVA – 5%, MagPVA – 10% e MagPVA – 20%.



Fonte: Do autor (2019).

Nota-se uma banda larga próxima de  $3200\text{ cm}^{-1}$  e outra em aproximadamente  $1638\text{ cm}^{-1}$  as quais indicam vibrações de deformação O-H de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorvida na superfície dos materiais. Essa banda também pode representar ligações de hidrogênio estabelecidas entre moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  (HUANG; ZHANG; LIU; MA *et al.*, 2020).

As bandas para os materiais em aproximadamente  $1403\text{ cm}^{-1}$  podem estar relacionadas a vibrações de deformação Fe – OH.

Para o material MagPVA – 20% as bandas de menores frequência, em 794 e 887  $\text{cm}^{-1}$ , não se fazem presentes o que se difere do que foi obtido para os outros materiais modificados não apenas por outras proporções em massa de PVA, mas também daqueles modificados por PEG. Essas bandas podem estar relacionadas a estrutura de goethita, entretanto em aproximadamente 631  $\text{cm}^{-1}$ , não é visível a terceira banda característica dessa fase de óxido de ferro, logo não se pode afirmar com certeza a existência desta fase de ferro (HUANG; ZHANG; LIU; MA *et al.*, 2020).

Em torno de 580  $\text{cm}^{-1}$  é visualizado, para todos os materiais, o alongamento referente a ligações Fe – O dos sítios tetraédricos e octaédricos (XU; LI; SHI; WANG *et al.*, 2018).

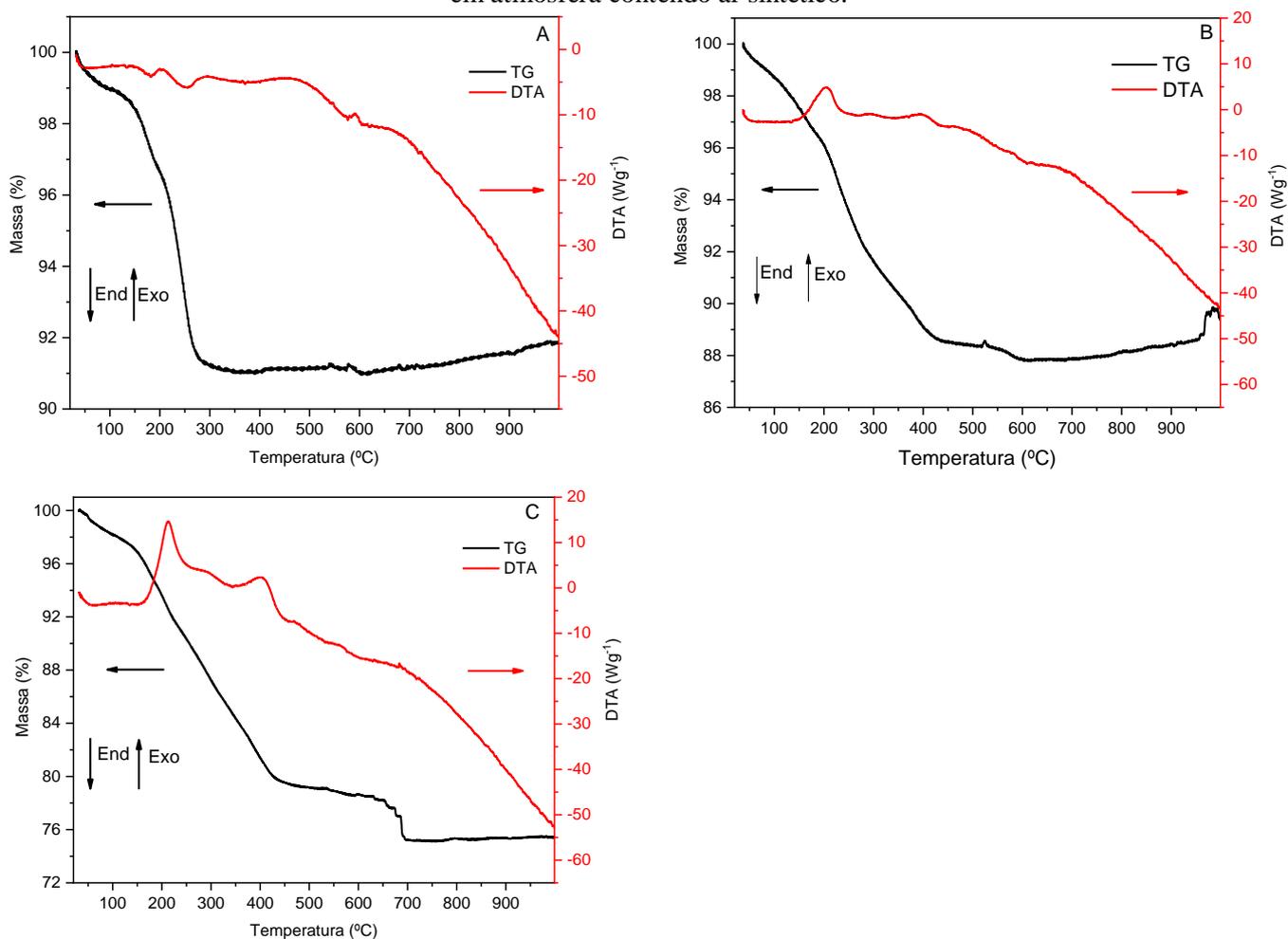
#### 4.3.4 Análises térmicas (TG e DTA)

Com intuito de determinar a estabilidade térmica para os materiais Mag, MagPVA – 2% e MagPVA – 20% as análises térmicas de TG e DTA foram realizadas. As curvas TG, mostram os eventos térmicos que ocorrem com a alteração de temperatura (Figura 44).

É possível evidenciar que todos os materiais não apresentaram uma perda de massa muito significativa, entretanto na curva TG é visível uma perda de massa de, aproximadamente, 2% para todos os materiais entre 40°C e 100°C para Mag (Figura 44A) e entre 40 e 160°C para MagPVA – 2% e MagPVA – 20%. Essa perda está associada a perda de água da superfície dos materiais.

Outra perda de massa, mais acentuada (aproximadamente 10% para Mag PVA – 2% e 18% para Mag PVA – 20%), pode ser observada em torno de 300 °C e essa redução de massa está associada ao processo de dessorção e subsequentemente a queima do polímero PVA, com formação de produtos voláteis de baixa massa molecular como, monóxido de carbono, dióxido de carbono (Figura 44 B-C). Além disso, essa perda de massa também encontra-se associada a conversão de magnetita à maghemita (GARCÍA-JIMENO; ESTELRICH, 2013). Esses eventos segundo a curva de DTA possuem características exotérmicas.

Figura 44 – TG e DTA para os materiais Mag (A), MagPVA – 2% (B) e MagPVA – 20% (C) em atmosfera contendo ar sintético.



Fonte: Do autor (2019).

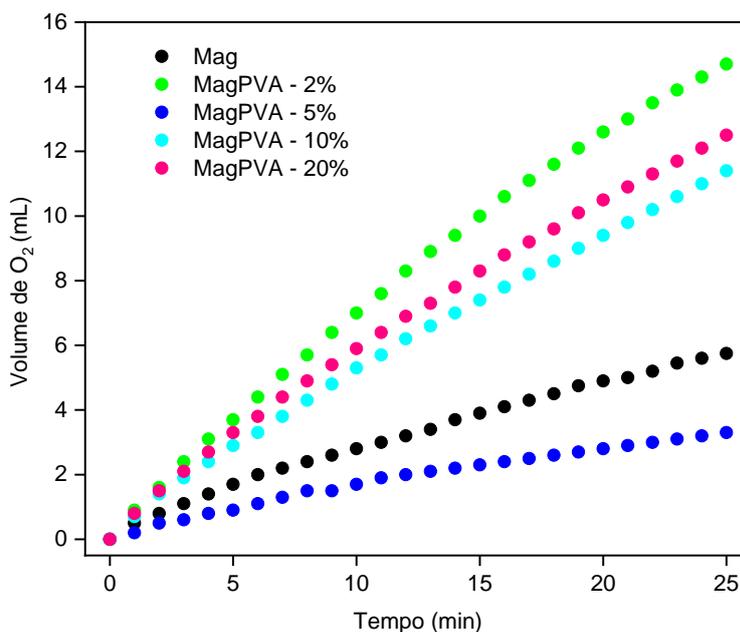
## 4.4 Testes catalíticos

### 4.4.1 Decomposição de $H_2O_2$

A primeira avaliação da atividade catalítica para os materiais foi verificada com a análise de decomposição de peróxido de hidrogênio. Esse teste foi efetuado de maneira similar ao que foi descrito para os materiais modificados por PEG (Tópico 4.2.1).

Os resultados obtidos são apresentados na Figura 45.

Figura 45. Evolução de oxigênio no teste de decomposição de peróxido de hidrogênio para os materiais Mag, MagPVA – 2%, MagPVA – 5%, MagPVA – 10% e MagPVA – 20%.

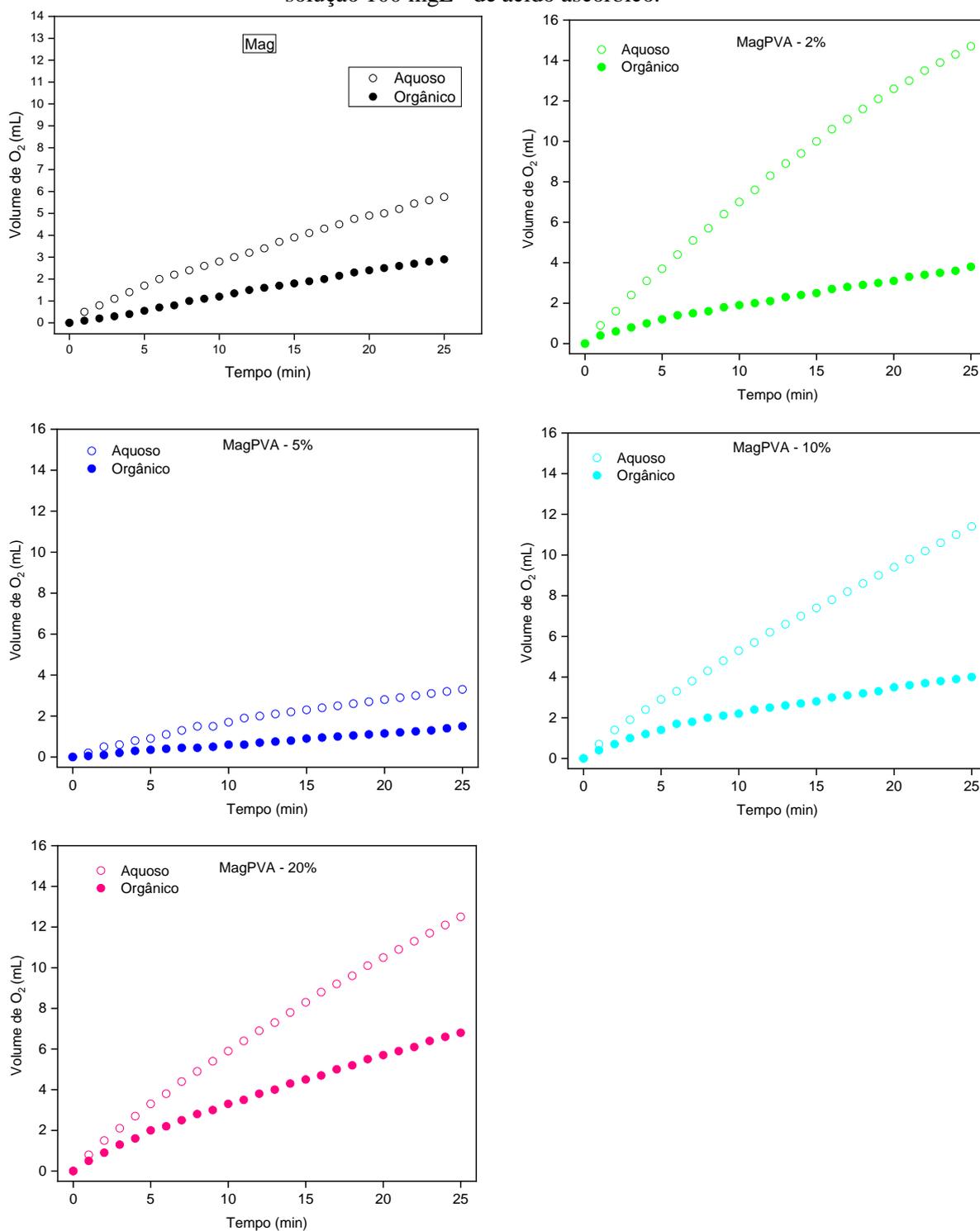


Fonte: Do autor (2019).

Ao se analisar os resultados obtidos para a evolução de oxigênio em meio aquoso de acordo com os dados apresentados na Figura 45, é possível notar que todos os materiais modificados apresentam uma evolução de oxigênio superior a Mag, com exceção do material MagPVA – 5%. Além disso, pode ser evidenciado que a proporção em massa do polímero é de suma importância para garantir uma boa atividade catalítica sendo que a proporção de 2% se mostrou como ideal para esse polímero, o que corrobora com as caracterizações de DRX, em que o material MagPVA – 2% apresentou um menor tamanho de partículas, e também com os resultados mostrados pela MEV juntamente com o mapeamento EDS, visto a distribuição mais homogênea dos elementos na superfície para esse material.

Os resultados da decomposição de peróxido de hidrogênio na presença do composto orgânico estão apresentados na Figura 46, esses resultados encontram-se associados a evolução de O<sub>2</sub> em meio aquoso.

Figura 46 – Evolução de oxigênio no teste de decomposição de peróxido de hidrogênio para os materiais Mag, MagPVA – 2%, MagPVA – 5%, MagPVA – 10% e MagPVA – 20%, em água e solução 100 mgL<sup>-1</sup> de ácido ascórbico.



Fonte: Do autor (2019).

Como é possível observar houve uma diminuição do volume de O<sub>2</sub> formado para todos os materiais, quando se adiciona o composto orgânico ao meio reacional. Isso indica que há uma competição pelos radicais hidroxila formados, logo, o mecanismo de decomposição para esses materiais deve ocorrer via radicalar.

Na Tabela 8 estão representados os valores do volume de O<sub>2</sub> liberado ao final da reação.

O grau de lixiviação da fase ativa dos catalisadores foi avaliado (Tabela 8), se há um aumento do volume de O<sub>2</sub> para esse teste supõe-se que o material está reagindo em meio homogêneo, liberando, assim O<sub>2</sub>. Neste caso a lixiviação representa aproximadamente de 11% da atividade catalítica dos óxidos, isso representa uma significativa perda da fase ativa do catalisador para o meio reacional. Entretanto isso pode ser relativo a alta concentração do agente oxidante proposto para este teste, sendo muito elevado quando comparado aos testes catalíticos.

Tabela 8 – Volume de O<sub>2</sub> liberado em cada sistema a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio.

<b>Materiais</b>	<b>Volume de O<sub>2</sub> (mL)</b>		
	<b>Meio aquoso</b>	<b>Meio orgânico</b>	<b>Lixiviado</b>
Mag	5,75	2,90	0,75
MagPVA – 2%	14,7	3,80	1,60
MagPVA – 5%	3,30	1,50	0,40
MagPVA – 10%	11,4	4,00	1,45
MagPVA – 20%	12,5	6,80	1,55

Fonte: Do autor (2019).

#### 4.4.2 Ponto de carga zero (PCZ)

A partir do teste para determinação do ponto de carga zero, foi possível indicar o pH da superfície de cada material. A Tabela 9 apresenta os valores obtidos para PCZ de cada material.

Tabela 9 – Valor de  $pH_{PCZ}$  referente a cada material.

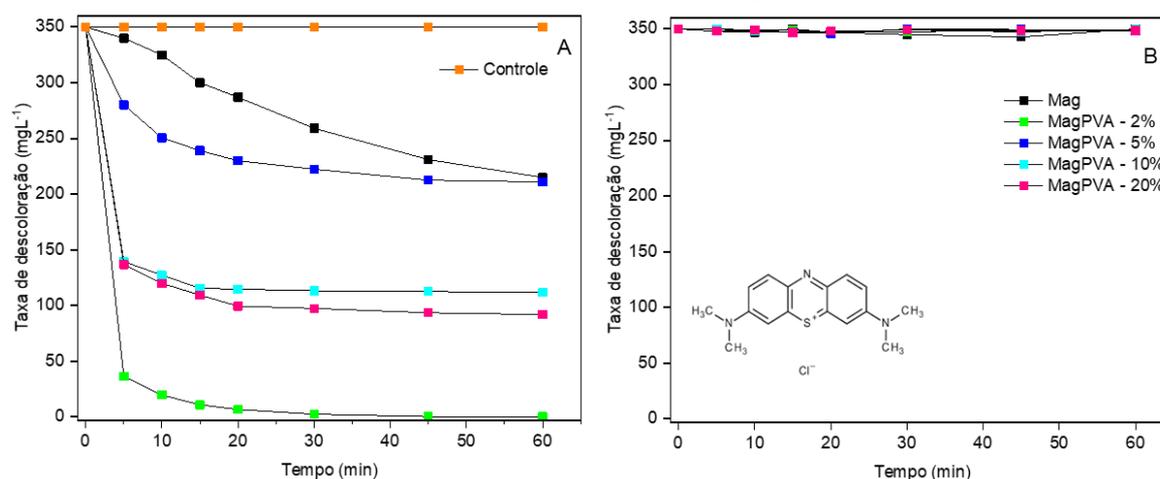
Material	PCZ
Mag	3,75
MagPVA – 2%	3,67
MagPVA – 5%	4,05
MagPVA – 10%	3,65
MagPVA – 20%	4,24

Fonte: Do autor (2019).

#### 4.4.3 Cinética de adsorção e degradação dos corantes

Nos testes cinéticos de descoloração dos corantes foi utilizado  $H_2O_2$  como agente oxidante. A Figura a seguir mostra o estudo cinético da remoção do azul de metileno (AM).

Figura 47 – Cinética de oxidação (A) e adsorção (B) do corante azul de metileno  $350 \text{ mgL}^{-1}$  na presença de  $H_2O_2$  50% para os materiais Mag, MagPVA – 2%, MagPVA – 5%, MagPVA – 10% e MagPVA – 20%. A legenda em B, contempla a Figura A.



Fonte: Do autor (2019).

A partir dos resultados apresentados é possível evidenciar que a atividade catalítica de todos os materiais modificados pela adição de PVA apresentam maior potencial catalítico quando comparados a magnetita pura (Figura 47A). Além disso, é

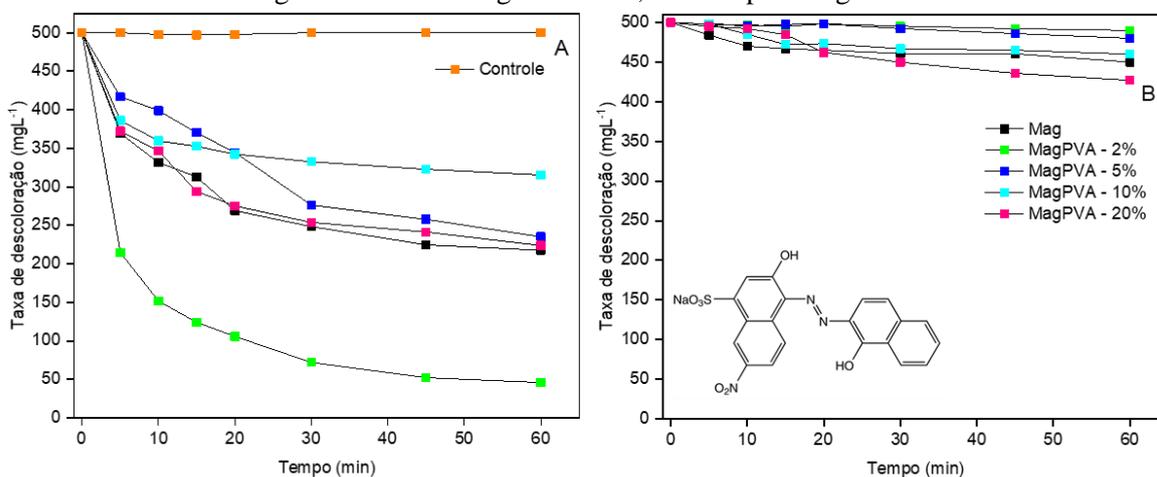
notório que não há transferência de massa do corante para os materiais, como representado pelas curvas de adsorção Figura 47B. Esse resultado corrobora com os resultados obtidos pelo teste de decomposição de peróxido de hidrogênio, em que os materiais apresentaram uma evolução de  $O_2$  superior a magnetita mássica, bem como as análises de caracterização realizadas, sendo que o material MagPVA – 2% apresentou não apenas um menor tamanho de partícula, mas também uma distribuição mais homogênea do polímero em sua superfície.

Ao mesmo tempo o material MagPVA – 2% demonstrou uma remoção do corante AM equivalente a 99,97% em apenas 60 min (Figura 47A), enquanto que o material Mag no mesmo intervalo de tempo descoloriu apenas 38,57% do corante. Nota-se que houve um aumento na remoção do corante comparando os materiais MagPVA – 5% e MagPVA – 10%. Entretanto este aumento na remoção é insignificante quando se compara os materiais MagPVA – 10% e MagPVA – 20%. Desta forma é possível inferir que tenha um limite entre a proporção do polímero adicionado a síntese que proporcione uma melhor dispersão magnética, estes dados seguem coerentes com os resultados obtidos nos testes de decomposição de peróxido de hidrogênio.

Com intuito de avaliar qual é o efeito da estrutura molecular do corante, sob os materiais modificados com PVA, assim como a carga do mesmo, foram utilizados os corantes têxteis reais Violeta Cristal (VC) e o Preto Eriocromo T (EBT).

A Figura 48 apresenta os resultados obtidos para o estudo cinético do corante EBT.

Figura 48 – Cinética de oxidação (A) e adsorção (B) do corante preto eriocromo T  $500 \text{ mgL}^{-1}$  na presença de  $H_2O_2$  50% para os materiais Mag, MagPVA – 2%, MagPVA – 5%, MagPVA – 10% e MagPVA – 20%. A legenda em B, contempla a Figura A.



Fonte: Do autor (2019).

Para o teste com o corante EBT,  $500 \text{ mgL}^{-1}$ , pode-se observar de acordo com a Figura 48A que houve remoção de aproximadamente 90% da solução do corante por parte do material MagPVA – 2%. Os outros materiais ainda apresentaram perfil cinético semelhante removendo cerca de 55% do corante, essa remoção é bastante significativa uma vez que a concentração do EBT é elevada. Os materiais apresentaram uma pequena taxa de adsorção desse corante por se tratar de um corante aniônico, diferindo do corante AM.

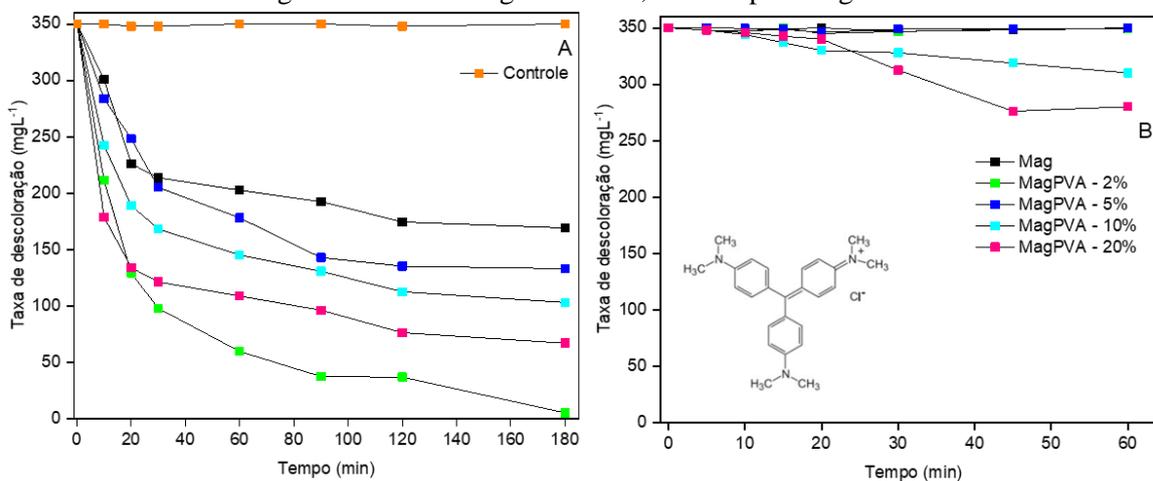
Essa adsorção pode ser explicada pelo ponto de carga zero desses materiais. Como a solução de EBT apresentava um valor de pH de 3,19; o qual é inferior a todos os valores  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  encontrados (Tabela 9) é de se esperar que a superfície do material irá ter facilidade em adsorver corantes aniônicos, visto que a superfície apresenta carga líquida positiva.

Visto a baixa taxa de adsorção dos materiais e, correlacionando os resultados da degradação com as análises de evolução de  $\text{O}_2$ , podemos inferir que a degradação dos corantes ocorre via radicalar, seguindo a proposta de Haber–Weiss.

Em contrapartida o material Mag apresentou uma descoloração do corante equivalente a 56% (Figura 48A), em que 46% da descoloração deve-se ao processo de degradação e os outros 10% são correspondentes ao processo de adsorção (Figura 48B).

Os testes de cinética de degradação e adsorção do corante violeta cristal (VC) para os materiais modificados pela adição de PVA, são mostrados na Figura 49 A-B.

Figura 49 – Cinética de oxidação (A) e adsorção (B) do corante violeta cristal  $350 \text{ mgL}^{-1}$  na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  50% para os materiais Mag, MagPVA – 2%, MagPVA – 5%, MagPVA – 10% e MagPVA – 20%. A legenda em B, contempla a Figura A.



Fonte: Do autor (2019).

De maneira análoga ao que se pode observar para o corante AM (Figura 47), todos os materiais modificados apresentaram uma descoloração superior à da magnetita mássica. Entretanto ao se tratar dos materiais MagPVA – 10% e 20% é possível verificar uma certa taxa de adsorção desse corante.

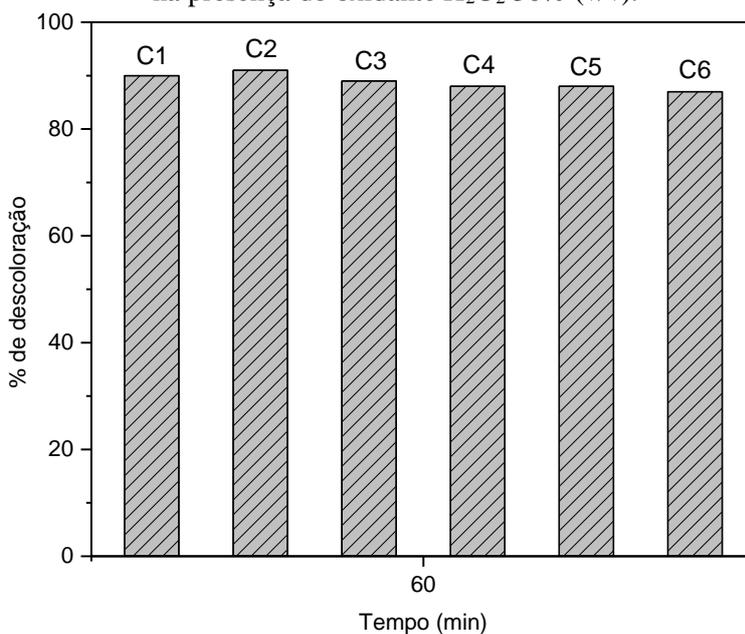
Partindo do princípio de que a solução de violeta cristal apresentou um valor de  $\text{pH} = 4,27$ ; o qual é superior ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  dos materiais MagPVA – 10% ( $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 3,65$ ) e 20% ( $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 4,24$ ) é possível explicar o processo de adsorção pelo fato de que a superfície desses materiais ficou carregada negativamente o que possibilitou a adsorção do violeta cristal (catiônico).

O teste cinético de degradação e adsorção para o corante VC evidencia mais uma vez a melhor atividade catalítica do material modificado MagPVA -2% com relação aos demais. Esse resultado testifica não só o teste de decomposição de peróxido de hidrogênio, mas também as informações obtidas nas caracterizações, em que o material MagPVA – 2%, apresenta um tamanho de partículas menor que os demais materiais, garantindo-o assim uma maior área superficial ativa e além disso, segundo os dados obtidos pelo mapeamento EDS, é possível inferir que a distribuição homogênea de carbono na superfície do material possibilite a estabilidade desejada nesse trabalho por meio do sistema do tipo *core-shell*, em que a proporção de 2% mostrou-se ideal.

#### **4.4.4 Ciclos de degradação do EBT**

Os ciclos de decomposição para o preto eriocromo T, foram realizados a fim de determinar a eficiência do óxido na descoloração do corante por meio de reutilizações consecutivas no processo de degradação. Como é possível observar na Figura 50, o material modificado de melhor desempenho (MagPVA – 2%) mantém seu potencial catalítico sem perda de eficiência na descoloração do corante, mesmo após 6 ciclos de degradação.

Figura 50 – Ciclos de degradação para o corante EBT  $10 \text{ mgL}^{-1}$  utilizando MagPEG<sub>20000</sub> – 2% na presença do oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50% (v/v).



Fonte: Do autor (2019).

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A modificação da magnetita com os polímeros do tipo *brush* (PEG e PVA) possibilitou a obtenção de materiais com maior dispersão e propriedades diferenciadas da magnetita mássica. Ambos os polímeros proporcionaram modificações na morfologia dos materiais quando comparados a magnetita, apresentando superfícies mais homogêneas para os materiais sintetizados com a menor proporção dos polímeros, ou seja apresentando um revestimento mais homogêneo pelo polímero e as partículas magnéticas. Com os difratogramas de raio X e as análises térmicas foi possível averiguar a presença da fase magnetita em todos os materiais, sendo possível uma avaliação dos mesmos quanto a cristalinidade. Os materiais com a menor proporção de polímero (MagPEG<sub>20000</sub> – 2% e MagPVA – 2%), interferem no processo de formação dos mesmos e prioriza a etapa de nucleação em detrimento aquela de crescimento dos cristais, conferindo assim para estes materiais menores tamanho de partícula. Ainda para os materiais modificados com o polietilenoglicol o tamanho da cadeia polimérica influenciou nas características do óxido de ferro formado, sendo que a cadeia de maior tamanho que conferiu as melhores propriedades para o aumento da eficiência catalítica. Desta forma, ainda pelas caracterizações realizadas, é possível inferir que não apenas o tamanho da cadeia polimérica (ao se tratar daqueles modificados por PEG), mas

também a proporção em massa do polímero a ser adicionada no meio, são de suma importância para o encontro de condições ideais de melhor eficiência catalítica.

As características morfológicas e estruturais dos materiais refletiram no potencial catalítico dos materiais. Tanto as análises de decomposição de peróxido de hidrogênio como os testes de degradação dos corantes, os materiais com a menor proporção do polímero apresentaram maior atividade catalítica. Analisando as cinéticas de degradação e adsorção dos corantes, foi possível obter resultados muito satisfatórios com relação a aplicação dos catalisadores na degradação de corantes orgânicos, visto que as porcentagens de remoção dos compostos alvos foram elevadas. O material MagPEG<sub>20000</sub> – 2% apresentou uma taxa de descoloração dos corantes azul de metileno, preto eriocromo T e violeta cristal igual a 99,17%, 70% e 83% respectivamente. De maneira similar o material MagPVA – 2% apresentou uma taxa de descoloração dos mesmos corantes igual a 99,97%, 89% e 98,57%, seguindo a mesma ordem anterior. Considera-se que para estes materiais a formação de estruturas do tipo *core-shell* tenha sido bem sucedidas, isso melhorou a dispersão das partículas magnéticas evitando a aglomeração das mesmas.

Com relação a capacidade de reutilização desses materiais, os resultados também foram satisfatórios. Sendo possível a utilização em seis ciclos de reações sucessivas de degradação sem perda da sua atividade catalítica.

Por conseguinte, o presente trabalho propõe uma nova alternativa, para o tratamento de poluentes orgânicos, pela síntese dos materiais do tipo *core-shell*, pois apresentam propriedades interessantes para aplicação em processos Tipo-Fenton, com alta capacidade de remoção dos compostos orgânicos. Além disso estes estudos, auxiliam para que estes materiais possam ser aplicados em outras áreas de conhecimento.

Cabe ressaltar, que nesta ótica de materiais com apelo ambiental, torna-nos mandatório chamar a atenção para o fato de que todos os resíduos gerados nesse trabalho foram tratados no laboratório e nenhum passivo foi descartado sem prévio tratamento.

## REFERÊNCIAS

- ABDEL MAKSOUD, M. I. A.; ELGARAHY, A. M.; FARRELL, C.; AL-MUHTASEB, A. A. H. *et al.* Insight on water remediation application using magnetic nanomaterials and biosorbents. **Coordination Chemistry Reviews**, 403, p. 213096, 2020/01/15/ 2020.
- ADVINCULA, R. C.; BRITTAIN, W. J.; CASTER, K. C.; RÜHE, J. **Polymer Brushes: Synthesis, Characterization and Applications**. Wiley, 2004. 9783527310333.
- BRANIŠA, J.; KLEINOVÁ, A.; JOMOVÁ, K.; MALÁ, R. *et al.* Some properties of electron beam-irradiated sheep wool linked to Cr(III) sorption. **Molecules**, 24, n. 23, 2019. Article.
- CHAPA, C.; LARA, D.; GARCÍA, P., 2019, Singapore. **Study of the Influence of the Molecular Weight of the Polymer Used as a Coating on Magnetite Nanoparticles**. Springer Singapore. 7-11.
- CHENG, M.; LAI, C.; LIU, Y.; ZENG, G. *et al.* Metal-organic frameworks for highly efficient heterogeneous Fenton-like catalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, 368, p. 80-92, 2018/08/01/ 2018.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. Wiley, 2006. 9783527606443.
- FERNANDES, A.; MAKOŚ, P.; KHAN, J. A.; BOCZKAJ, G. Pilot scale degradation study of 16 selected volatile organic compounds by hydroxyl and sulfate radical based advanced oxidation processes. **Journal of Cleaner Production**, 208, p. 54-64, 2019/01/20/ 2019.
- GABAL, M. A.; AL-JUAID, A. A.; EL-RASHED, S.; HUSSEIN, M. A. *et al.* Structural, Thermal, Magnetic and Electrical Properties of Polyaniline/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nano-composites with Special Reference to the Dye Removal Capability. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, 29, n. 6, p. 2197-2213, 2019/11/01 2019.
- GARCÍA-JIMENO, S.; ESTELRICH, J. Ferrofluid based on polyethylene glycol-coated iron oxide nanoparticles: Characterization and properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 420, p. 74-81, 2013. Article.
- GARDI, I.; MISHAEL, Y. G. Designing a regenerable stimuli-responsive grafted polymer-clay sorbent for filtration of water pollutants. **Science and Technology of Advanced Materials**, 19, n. 1, p. 588-598, 2018/12/31 2018.
- GAWANDE, M. B.; GOSWAMI, A.; ASEFA, T.; GUO, H. Z. *et al.* Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis. **Chemical Society Reviews**, 44, n. 21, p. 7540-7590, 2015.
- GHOSH CHAUDHURI, R.; PARIJA, S. Core/shell nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. **Chemical Reviews**, 112, n. 4, p. 2373-2433, 2012. Review.

GUBALA, V.; JOHNSTON LINDA, J.; LIU, Z.; KRUG, H. *et al.* Engineered nanomaterials and human health: Part 1. Preparation, functionalization and characterization (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 90: 1283 p. 2018.

GÜNEŞ, E.; DEMİR, E.; GÜNEŞ, Y.; HANEDAR, A. Characterization and treatment alternatives of industrial container and drum cleaning wastewater: Comparison of Fenton-like process and combined coagulation/oxidation processes. **Separation and Purification Technology**, 209, p. 426-433, 2019/01/31/ 2019.

HUANG, L.-Z.; ZHU, M.; LIU, Z.; WANG, Z. *et al.* Single sheet iron oxide: An efficient heterogeneous electro-Fenton catalyst at neutral pH. **Journal of Hazardous Materials**, 364, p. 39-47, 2019/02/15/ 2019.

HUANG, S.; ZHANG, Q.; LIU, P.; MA, S. *et al.* Novel up-conversion carbon quantum dots/ $\alpha$ -FeOOH nanohybrids eliminate tetracycline and its related drug resistance in visible-light responsive Fenton system. **Applied Catalysis B: Environmental**, 263, p. 118336, 2020/04/01/ 2020.

IRFAN, M.; MONIRUZZAMAN, M.; AHMAD, T.; OSMAN, O. Y. *et al.* Stability, interparticle interactions and catalytic performance of gold nanoparticles synthesized through ionic liquid mediated oil palm leaves extract. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 6, n. 4, p. 5024-5031, 2018/08/01/ 2018.

JAWED, A.; SAXENA, V.; PANDEY, L. M. Engineered nanomaterials and their surface functionalization for the removal of heavy metals: A review. **Journal of Water Process Engineering**, 33, p. 101009, 2020/02/01/ 2020.

JOSHI, S. M.; GOGATE, P. R. Treatment of landfill leachate using different configurations of ultrasonic reactors combined with advanced oxidation processes. **Separation and Purification Technology**, 211, p. 10-18, 2019/03/18/ 2019.

KHAN, J. A.; QASIM, M.; SINGH, B. R.; SINGH, S. *et al.* Synthesis and characterization of structural, optical, thermal and dielectric properties of polyaniline/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites with special reference to photocatalytic activity. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 109, p. 313-321, 2013/05/15/ 2013.

LAVANYA RATHI, P.; DEEPA, S. Structural, magnetic, thermal and optical properties of Sn<sup>2+</sup> cation doped magnetite nanoparticles. **Ceramics International**, 46, n. 3, p. 2969-2978, 2020/02/15/ 2020.

LEE, K. M.; ABDUL HAMID, S. B.; LAI, C. W. Multivariate analysis of photocatalytic-mineralization of Eriochrome Black T dye using ZnO catalyst and UV irradiation. **Materials Science in Semiconductor Processing**, 39, p. 40-48, 2015/11/01/ 2015.

LI, X.; CUI, K.; GUO, Z.; YANG, T. *et al.* Heterogeneous Fenton-like degradation of tetracyclines using porous magnetic chitosan microspheres as an efficient catalyst compared with two preparation methods. **Chemical Engineering Journal**, 379, p. 122324, 2020/01/01/ 2020.

LI, Y.; SUN, Z.; SHI, L.; LU, S. *et al.* Poly(ionic liquid)-polyethylene oxide semi-interpenetrating polymer network solid electrolyte for safe lithium metal batteries. **Chemical Engineering Journal**, 375, p. 121925, 2019/11/01/ 2019.

LU, W.; GUO, X.; LUO, Y.; LI, Q. *et al.* Core-shell materials for advanced batteries. **Chemical Engineering Journal**, 355, p. 208-237, 2019/01/01/ 2019.

MA, J.; LI, D.; ZHONG, L.; DU, F. *et al.* Synthesis and characterization of biofunctional quaternized xylan-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core/shell nanocomposites and modification with polylysine and folic acid. **Carbohydrate Polymers**, 199, p. 382-389, 2018/11/01/ 2018.

MASI, F.; RIZZO, A.; BRESCIANI, R.; MARTINUZZI, N. *et al.* Lessons learnt from a pilot study on residual dye removal by an aerated treatment wetland. **Science of The Total Environment**, 648, p. 144-152, 2019/01/15/ 2019.

MITRA, M.; GHOSH, A.; MONDAL, A.; KARGUPTA, K. *et al.* Facile synthesis of aluminium doped zinc oxide-polyaniline hybrids for photoluminescence and enhanced visible-light assisted photo-degradation of organic contaminants. **Applied Surface Science**, 402, p. 418-428, 2017/04/30/ 2017.

MOHAMMED, I.; WERNER, A.; SCHUBERT, M.; HAMPEL, U. Enzymatic decolourization of water using loofa sponge as cellular carrier: Immobilization and dye degradation performance. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 96, n. 11, p. 2321-2333, 2018/11/01 2018.

NICOLÁS, P.; FERREIRA, M. L.; LASSALLE, V. A review of magnetic separation of whey proteins and potential application to whey proteins recovery, isolation and utilization. **Journal of Food Engineering**, 246, p. 7-15, 2019/04/01/ 2019.

NIVEDITHA, S. V.; GANDHIMATHI, R. Flyash augmented Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as a heterogeneous catalyst for degradation of stabilized landfill leachate in Fenton process. **Chemosphere**, 242, p. 125189, 2020/03/01/ 2020.

PHAM, V. L.; KIM, D.-G.; KO, S.-O. Cu@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core-shell nanoparticle-catalyzed oxidative degradation of the antibiotic oxytetracycline in pre-treated landfill leachate. **Chemosphere**, 191, p. 639-650, 2018/01/01/ 2018.

PURI, C.; SUMANA, G. Highly effective adsorption of crystal violet dye from contaminated water using graphene oxide intercalated montmorillonite nanocomposite. **Applied Clay Science**, 166, p. 102-112, 2018/12/15/ 2018.

RAHMANI, A. R.; MOUSAVI-TASHAR, A.; MASOUMI, Z.; AZARIAN, G. Integrated advanced oxidation process, sono-Fenton treatment, for mineralization and volume reduction of activated sludge. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 168, p. 120-126, 2019/01/30/ 2019.

RAHMI; ISHMATURRAHMI; MUSTAFA, I. Methylene blue removal from water using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> crosslinked magnetic chitosan nanocomposite beads. **Microchemical Journal**, 144, p. 397-402, 2019/01/01/ 2019.

REN, M.; QIAN, X.; FANG, M.; YUE, D. *et al.* Ferric (hydr)oxide/mesoporous carbon composites as Fenton-like catalysts for degradation of phenol. **Research on Chemical Intermediates**, 44, n. 7, p. 4103-4117, 2018/07/01 2018.

REZNICKOVA, A.; SLAVIKOVA, N.; KOLSKA, Z.; KOLAROVA, K. *et al.* PEGylated gold nanoparticles: Stability, cytotoxicity and antibacterial activity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 560, p. 26-34, 2019/01/05/ 2019.

SABLE, S. S.; SHAH, K. J.; CHIANG, P.-C.; LO, S.-L. Catalytic oxidative degradation of phenol using iron oxide promoted sulfonated-ZrO<sub>2</sub> by Advanced Oxidation Processes (AOPs). **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 91, p. 434-440, 2018/10/01/ 2018.

SALEH, R.; TAUFIK, A. Degradation of methylene blue and congo-red dyes using Fenton, photo-Fenton, sono-Fenton, and sonophoto-Fenton methods in the presence of iron(II,III) oxide/zinc oxide/graphene (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO/graphene) composites. **Separation and Purification Technology**, 210, p. 563-573, 2019/02/08/ 2019.

SARATALE, R. G.; SIVAPATHAN, S.; SARATALE, G. D.; BANU, J. R. *et al.* 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, p. 385-395, 2019/01/15/ 2019.

SUN, Z.; ZHOU, X.; LUO, W.; YUE, Q. *et al.* Interfacial engineering of magnetic particles with porous shells: Towards magnetic core – Porous shell microparticles. **Nano Today**, 11, n. 4, p. 464-482, 2016/08/01/ 2016.

VYAVAHARE, G.; JADHAV, P.; JADHAV, J.; PATIL, R. *et al.* Strategies for crystal violet dye sorption on biochar derived from mango leaves and evaluation of residual dye toxicity. **Journal of Cleaner Production**, 207, p. 296-305, 2019/01/10/ 2019.

WANG, X.; ZHANG, M.; ZHAO, J.; HUANG, G. *et al.* Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@polyaniline yolk-shell micro/nanospheres as bifunctional materials for lithium storage and electromagnetic wave absorption. **Applied Surface Science**, 427, p. 1054-1063, 2018/01/01/ 2018.

WANG, Z.; LI, J.; TAN, W.; WU, X. *et al.* Removal of COD from landfill leachate by advanced Fenton process combined with electrolysis. **Separation and Purification Technology**, 208, p. 3-11, 2019/01/08/ 2019.

WU, L. H.; MENDOZA-GARCIA, A.; LI, Q.; SUN, S. H. Organic Phase Syntheses of Magnetic Nanoparticles and Their Applications. **Chemical Reviews**, 116, n. 18, p. 10473-10512, Sep 2016.

XU, H.-Y.; LI, B.; SHI, T.-N.; WANG, Y. *et al.* Nanoparticles of magnetite anchored onto few-layer graphene: A highly efficient Fenton-like nanocomposite catalyst. **Journal of Colloid and Interface Science**, 532, p. 161-170, 2018/12/15/ 2018.

XU, H.-Y.; WANG, Y.; SHI, T.-N.; HE, X.-L. *et al.* Process optimization on methyl orange discoloration in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RGO-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton-like system. **Water Science and Technology**, 77, n. 12, p. 2929-2939, 2018.

YU, J.; LIU, S.; CHEN, S.; WANG, T. Simultaneous Preparation of Mesoporous/Macroporous Graphene Aerogels and Bright Green Photoluminescent Graphene Quantum Dots by a Simple Solvothermal Method. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 56, n. 36, p. 10028-10035, 2017/09/13 2017.

ZHANG, Y.; ZHOU, M. A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values. **Journal of Hazardous Materials**, 362, p. 436-450, 2019/01/15/ 2019.

ZHAO, L.; LIN, Z.-R.; MA, X.-H.; DONG, Y.-H. Catalytic activity of different iron oxides: Insight from pollutant degradation and hydroxyl radical formation in heterogeneous Fenton-like systems. **Chemical Engineering Journal**, 352, p. 343-351, 2018/11/15/ 2018.