



**LETÍCIA FAGUNDES PEREIRA**

**ÓXIDOS DE FERRO DOPADOS PARA APLICAÇÃO EM  
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS:  
A MECANOQUÍMICA COMO CONVENIÊNCIA DE SÍNTESE  
VERDE**

**LAVRAS - MG  
2020**

**LETÍCIA FAGUNDES PEREIRA**

**ÓXIDOS DE FERRO DOPADOS PARA APLICAÇÃO EM PROCESSOS  
OXIDATIVOS AVANÇADOS:  
A MECANOQUÍMICA COMO CONVENIÊNCIA DE SÍNTESE VERDE**

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

Profa. Dra. Iara do Rosário Guimarães  
Orientadora  
Prof. Dr. Marcio Pozzobon Pedroso  
Coorientador

**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).**

Pereira, Letícia Fagundes.

Óxidos de ferro dopados para aplicação em processos oxidativos avançados: A mecanoquímica como conveniência de síntese verde / Letícia Fagundes Pereira. - 2020.

76 p. : il.

Orientador(a): Iara do Rosário Guimarães.

Coorientador(a): Marcio Pozzobon Pedroso.

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

Bibliografia.

1. Óxidos de ferro. 2. Mecanoquímica. 3. Oxidação de compostos orgânicos. I. Guimarães, Iara do Rosário. II. Pedroso, Marcio Pozzobon. III. Título.

**LETÍCIA FAGUNDES PEREIRA**

**ÓXIDOS DE FERRO DOPADOS PARA APLICAÇÃO EM PROCESSOS  
OXIDATIVOS AVANÇADOS: A MECANOQUÍMICA COMO CONVENIÊNCIA DE  
SÍNTESE VERDE**

**DOPED IRON OXIDES FOR APPLICATION IN ADVANCED OXIDATIVE  
PROCESSES: MECHANOCHEMISTRY AS A CONVENIENCE OF GREEN  
SYNTHESIS**

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

APROVADA em 03 de fevereiro de 2020.  
Dr. Marcio Pozzobon Pedroso UFLA  
Dra. Cristiane Alves Pereira UFLA  
Dra. Eliane Cristina de Resende IFMG-BambuÍ

Profa. Dra. Iara do Rosário Guimarães  
Orientadora  
Prof. Dr. Marcio Pozzobon Pedroso  
Coorientador

**LAVRAS – MG  
2020**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por guiar meus passos e me proporcionar saúde para lutar por meus objetivos e chegar a conclusão desse trabalho.

Aos meus pais, por acreditarem em mim e não medirem esforços para auxiliar em minha vida acadêmica. E ao meu companheiro de vida, Alexandre, por constantemente me motivar e acreditar em mim muito mais que eu mesma. Vocês são minha força!

Aos meus queridos orientadores, Iara e Marcio, por todos os ensinamentos, conselhos e conversas. À Iara, que nesses últimos dois anos me possibilitou vencer alguns desafios e conhecer novas áreas, agradeço por todo entusiasmo, por acreditar no meu trabalho e por toda contribuição ao meu desenvolvimento acadêmico. Ao Marcio que desde o início da graduação têm me proporcionado inúmeros aprendizados e contribuído grandemente para meu crescimento, agradeço pela paciência, pelos conselhos e pela confiança.

Aos amigos do Laboratório de Catálise Ambiental e Novos Materiais e do Laboratório de Química Analítica pela convivência e pelos momentos compartilhados. Em especial, agradeço imensamente à Pricila por todo auxílio ao longo do desenvolvimento desse trabalho, pelas palavras de motivação e por todos os ensinamentos. Agradeço à Paloma pela amizade e por compartilhar comigo dos momentos difíceis, à Aline por todas as conversas e palavras de otimismo, à Annelise e à Andressa por sempre estarem presentes e prontas para ajudar, ao Regis por sempre alegrar nossos dias e ao Joalis por todas as conversas e sábios conselhos. Enfim... agradeço a todos do laboratório que estiveram presentes ao longo desses dois últimos anos.

Às técnicas Lidiany e Franciane e ao CAPQ – UFLA pelas análises térmicas e de infravermelho e pela disponibilidade de sempre. E ao Rosembergue e à UNESP pelas análises de área superficial e MEV.

À toda minha família e amigos, em especial minhas irmãs e meus avós, pela torcida, por acreditarem em mim e por serem meu porto seguro.

Às professoras Eliane e Cristiane por todas as contribuições feitas ao meu trabalho.

À Universidade Federal de Lavras por toda infraestrutura que tem possibilitado minha formação, em especial ao Departamento de Química, aos professores, técnicos e secretárias.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG).

## RESUMO

Os óxidos de ferro, tal como a magnetita, apresentam grande potencial de serem aplicados como catalisadores em processos oxidativos avançados, dentre eles, as reações Fenton. Nestas aplicações, a introdução de metais de transição na estrutura desses óxidos pode contribuir para a potencialização da atividade catalítica. Assim, visando a síntese de óxidos de ferro algumas metodologias têm sido comumente empregadas, dentre elas a coprecipitação. Entretanto, a mecanoquímica se apresenta como uma alternativa aos métodos de síntese convencionais, sendo as sínteses feitas a partir dos reagentes no estado sólido por processos de moagem, sem o uso de solventes, uma proposta de síntese mais simples, rápida e que se adequa à princípios da química verde. Diante disso, foram realizadas sínteses mecanoquímicas de magnetitas puras e modificadas com 20% em mol de cobre, quantidade que foi escolhida visando garantir a entrada de cobre na estrutura do óxido a ser sintetizado. Para as sínteses, foi realizada a variação do tempo de moagem entre 10, 20 e 30 minutos, sendo obtidos três óxidos puros e três modificados com cobre. Esses materiais foram comparados com uma magnetita pura e outra modificada com cobre obtidas a partir de metodologia de coprecipitação. Quanto às propriedades estruturais e morfológicas desses materiais, verificou-se que os óxidos de ferro contendo cobre apresentaram cerca de 20% de cobre em relação ao número de mols de ferro, assim como foi proposto nas sínteses, e apresentaram características morfológicas irregulares, enquanto os óxidos puros exibiram aglomerados predominantemente esféricos, compatíveis com o que é proposto para magnetitas. Com relação aos materiais obtidos por mecanoquímica, a análise de área superficial revelou que os óxidos com cobre apresentaram área significativamente maior que os puros. Por meio de testes de decomposição de  $H_2O_2$  verificou-se uma maior atividade dos materiais dopados, sendo que aqueles sintetizados por mecanoquímica demonstraram uma maior taxa de decomposição quando comparado aqueles obtidos *via* coprecipitação. Com a avaliação do lixiviado dos testes pode-se constatar a ocorrência da catálise heterogênea, não sendo observada a lixiviação de íons metálicos dos óxidos para a solução. Os testes catalíticos e adsorptivos utilizando o corante preto remazol também indicaram maior atividade dos óxidos com cobre quando comparado aos óxidos puros, não sendo verificadas diferenças significativas entre as atividades dos óxidos obtidos através da metodologia mecanoquímica com diferentes tempos de moagem. Assim, o óxido com cobre sintetizado por coprecipitação (MtCu-cop) e óxido dopado sintetizado *via* mecanoquímica com menor tempo de moagem (MtCu-10) foram selecionados e aplicados em ciclos a fim de avaliar a capacidade de reutilização dos mesmos. Com isso, verificou-se que, em ciclos consecutivos de degradação, MtCu-10 apresentou atividade ao longo de dez ciclos, enquanto MtCu-cop apresentou uma redução acentuada na atividade catalítica após o quinto ciclo. Assim, pode-se constatar a viabilidade de se empregar metodologias mecanoquímicas para síntese de óxidos de ferro que atuem como catalisadores na degradação de compostos orgânicos, além disso, é verificada a potencialidade que a incorporação de cobre apresenta de melhorar a atividade catalítica dos óxidos de ferro.

**Palavras-chave:** Óxidos de ferro. Mecanoquímica. Substituição isomórfica. Cobre. Oxidação de compostos orgânicos.

## ABSTRACT

Iron oxides, such as magnetite, have great potential to be applied as catalysts in advanced oxidative processes, including Fenton reactions. In these applications, the introduction of transition metals in the structure of these oxides can contribute to the enhancement of catalytic activity. Thus, aiming at the synthesis of iron oxides, some methodologies have been commonly used, among them coprecipitation. However, mechanochemistry presents itself as an alternative to conventional synthesis methods, with syntheses made from reagents in solid state by grinding processes, without the use of solvents, a simpler, faster and more suitable synthesis proposal principles of green chemistry. Therefore, mechanochemical syntheses of pure magnetites and modified with 20% mol of copper were carried out, an amount that was chosen to ensure the entry of copper into the structure of the oxide to be synthesized. For the syntheses, the grinding time was varied between 10, 20 and 30 minutes, obtaining three pure oxides and three modified with copper. These materials were compared with pure magnetite and a copper-modified one obtained from the coprecipitation methodology. As for the structural and morphological properties of these materials, it was found that iron oxides containing copper presented about 20% copper in relation to the number of iron moles, as was proposed in the syntheses, and presented irregular morphological characteristics, while the Pure oxides exhibited predominantly spherical clusters, compatible with what is proposed for magnetites. Regarding the materials obtained by mechanochemistry, the analysis of the surface area revealed that the oxides with copper had a significantly larger area than the pure ones. Through  $H_2O_2$  decomposition tests, there was a greater activity of the doped materials, and those synthesized by mechanochemistry showed a higher rate of decomposition when compared to those obtained via coprecipitation. With the evaluation of the leachate from the tests, it is possible to verify the occurrence of heterogeneous catalysis, not being observed in the leaching of metal ions from the oxides into the solution. The catalytic and adsorptive tests using the black dye remazol also indicated greater activity of the oxides with copper when compared to the pure oxides, with no significant differences between the activities of the oxides obtained through the mechanochemical methodology with different grinding times. Thus, copper oxide synthesized by coprecipitation (MtCu-cop) and doped oxide synthesized via mechanochemistry with a shorter grinding time (MtCu-10) were selected and applied in cycles in order to assess their reuse capacity. Thus, it was found that, in consecutive degradation cycles, MtCu-10 showed activity over ten cycles, while MtCu-cop showed a marked reduction in catalytic activity after the fifth cycle. Thus, it is possible to verify the feasibility of employing mechanochemical methodologies for the synthesis of iron oxides that act as catalysts in the degradation of organic compounds. In addition, the potential that the incorporation of copper has to improve the catalytic activity of oxides of iron.

**Keywords:** Iron oxides. Mechanochemistry. Isomorphic substitution. Copper. Oxidation of organic compounds.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Modelo de célula unitária da magnetita. ....	17
Figura 2 – Esquema demonstrativo da ocorrência das reações mecanoquímicas. ....	22
Figura 3 – Fluxograma referente aos óxidos de ferro sintetizados.....	28
Figura 4 – Esquema do sistema equalizador de pressão utilizado para os testes de decomposição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	31
Figura 5 – Estrutura do corante preto remazol. ....	32
Figura 6 – Adsorção seguida de ciclos consecutivos de degradação. ....	34
Figura 7 – Ciclo de degradação seguido de um ciclo de adsorção. ....	34
Figura 8 – Materiais sintetizados por mecanoquímica no moinho após a segunda etapa de moagem. ....	35
Figura 9 – Óxidos de ferro puros e com adição de cobre sintetizados via mecanoquímica e coprecipitação. ....	36
Figura 10 – Espectros de FTIR-ATR do óxidos obtidos de 4000 a 400 cm <sup>-1</sup> . ....	40
Figura 11 – Gráficos de pH inicial versus pH final para determinação do PCZ dos óxidos. ....	42
Figura 12 – Micrografia dos óxidos A) Mt-10, B) MtCu-10, C) Mt-cop e D) MtCu-cop. ....	44
Figura 13 – Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> de A) Mt-10, B) MtCu-10, C) Mt-cop e D) MtCu-cop.....	46
Figura 14 – Distribuição de diâmetro de poros. ....	47
Figura 15 – Curvas de TGA e DTA para os materiais sintetizados. ....	50
Figura 16 – Decomposição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> com 5 mL de meio aquoso, azul de metileno (50 mgL <sup>-1</sup> ) ou lixiviado; 2 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 50% e 30 mg dos materiais.....	52
Figura 17 – Cinéticas de adsorção e degradação do corante PR 100 mgL <sup>-1</sup> com (A) os óxidos de ferro puros e (B) os óxidos de ferro modificados com cobre. ....	56
Figura 18 – Redução do teor de carbono orgânico total a partir dos processos de (A) adsorção e (B) degradação do PR 100 mgL <sup>-1</sup> com os óxidos contendo cobre.....	59
Figura 19 – A) Cinéticas de degradação e adsorção do PR 250 mgL <sup>-1</sup> com os óxidos MtCu-10 e MtCu-cop e controle de degradação com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 50% e, B) redução do TOC após a degradação e a adsorção. ....	61
Figura 20 – Adsorção de 3h seguida de dez ciclos consecutivos de degradação pelo mesmo tempo de reação com PR 250 mgL <sup>-1</sup> . ....	63
Figura 21 – Espectros de FTIR-ATR para os materiais A) MtCu-10 e B) MtCu-cop antes e após adsorção seguida de ciclos de degradação.....	64

Figura 22 – Aplicação dos materiais MtCu-10 e MtCu-cop na degradação seguida da adsorção de PR 250 mgL<sup>-1</sup> ..... 65

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição elementar de todos os materiais sintetizados via mecanoquímica e coprecipitação.....	38
Tabela 2 – Áreas superficiais específicas e volume de poros dos materiais Mt-10 e MtCu-10. .....	47

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	14
<b>2.1</b>	<b>Expansão industrial e poluição ambiental</b> .....	14
<b>2.2</b>	<b>Processos oxidativos avançados</b> .....	14
<b>2.2.1</b>	<b>Processos Fenton</b> .....	15
<b>2.3</b>	<b>Óxidos de ferro: magnetita</b> .....	16
<b>2.3.1</b>	<b>Substituições isomórficas com cobre</b> .....	18
<b>2.4</b>	<b>Métodos de síntese</b> .....	20
<b>2.4.1</b>	<b>Mecanoquímica</b> .....	21
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	27
<b>3.1</b>	<b>Síntese dos materiais</b> .....	27
<b>3.1.1</b>	<b>Mecanoquímica</b> .....	27
<b>3.1.2</b>	<b>Coprecipitação</b> .....	27
<b>3.2</b>	<b>Caracterização</b> .....	29
<b>3.2.1</b>	<b>Análise elementar por Espectrometria Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)</b> .....	29
<b>3.2.2</b>	<b>Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier no modo refletância total atenuada (FTIR-ATR)</b> .....	29
<b>3.2.3</b>	<b>Ponto de carga zero (PCZ)</b> .....	29
<b>3.2.4</b>	<b>Análises térmicas</b> .....	30
<b>3.2.5</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)</b> .....	30
<b>3.2.6</b>	<b>Isotermas de fisissorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>)</b> .....	30
<b>3.3</b>	<b>Testes catalíticos e adsortivos</b> .....	31
<b>3.3.1</b>	<b>Decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> .....	31
<b>3.3.2</b>	<b>Testes adsortivos</b> .....	32
<b>3.3.3</b>	<b>Testes catalíticos</b> .....	32
<b>3.3.4</b>	<b>Reuso dos materiais</b> .....	33
<b>3.3.5</b>	<b>Carbono orgânico total (TOC)</b> .....	34
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	35
<b>4.1</b>	<b>Síntese e obtenção dos materiais</b> .....	35
<b>4.2</b>	<b>Caracterizações</b> .....	37
<b>4.2.1</b>	<b>Análise elementar por ICP-OES</b> .....	37
<b>4.2.2</b>	<b>FTIR-ATR</b> .....	38
<b>4.2.3</b>	<b>Ponto de carga zero</b> .....	40

4.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (SEM) .....	43
4.2.5	Isoterma de fisissorção de nitrogênio (N <sub>2</sub> ).....	45
4.2.6	Análises térmicas .....	48
4.3	Testes catalíticos.....	51
4.3.1	Decomposição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	51
4.3.2	Avaliação da atividade dos materiais para degradação e adsorção do corante preto remazol .....	55
4.3.3	Ciclos de reuso dos materiais.....	60
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	66
	REFERÊNCIAS.....	68

## 1 INTRODUÇÃO

A poluição oriunda de efluentes tem sido motivo de grande preocupação ambiental, o que está relacionado à presença de diversos compostos orgânicos nesses efluentes. Dentre esses compostos estão hidrocarbonetos, surfactantes, plastificantes, produtos farmacêuticos e corantes orgânicos, sendo a presença destes no ambiente um problema de grande impacto, podendo resultar em prejuízos em diversos níveis ao ambiente e aos seres vivos.

Em relação a contaminação do meio aquático, esse problema é agravado devido a incapacidade de remoção desses compostos pelos processos comumente empregados para tratamento de água. Sendo assim, surge a necessidade de buscar processos alternativos que tornem possível a completa remoção, visando limitar a contaminação de fontes aquáticas, evitando que atinjam seres humanos e animais.

Nesse sentido, estudos a respeito da aplicabilidade e da eficiência dos processos oxidativos avançados (POAs) no tratamento de água e esgoto têm sido realizados (ESTEVES; RODRIGUES; MADEIRA, 2019; SILLANPÄÄ; NCIBI; MATILAINEN, 2018). Dentre os POAs, os processos Fenton têm recebido grande atenção devido a eficiência na remoção de poluentes recalcitrantes. As reações Fenton se baseiam na geração de radicais, como o hidroxila, a partir da reação de íons  $\text{Fe}^{2+}$  com peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Esses radicais apresentam alta reatividade, podendo atuar na oxidação de compostos orgânicos, resultando na formação de moléculas menores e biodegradáveis e, quando ocorre a mineralização, na conversão total em dióxido de carbono, água e espécies inorgânicas (DA SILVA; TAFFAREL; DA SILVEIRA; SÁ *et al.*, 2018).

Materiais constituídos por ferro apresentam grande potencial de serem empregados como catalisadores nessas reações. Dentre os quais, pode-se citar a magnetita, um dos materiais magnéticos existentes mais importantes, que se trata um de óxido de ferro misto, constituído por cátions  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  em uma razão de 2:1, organizados em uma estrutura de espinélio invertida (USMAN; BYRNE; CHAUDHARY; ORSETTI *et al.*, 2018).

Em aplicações como catalisador em reações de oxidação de contaminantes orgânicos, a magnetita desempenha um papel importante. Isso se deve ao fato dos cátions  $\text{Fe}^{2+}$ , presentes em sua estrutura, terem papel fundamental na iniciação de POAs através da doação de elétrons. Em reações Fenton heterogênea, por exemplo, esses cátions atuam na ativação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  possibilitando altas taxas de oxidação de poluentes orgânicos em meio aquoso (FONTECHA-CÁMARA; MORENO-CASTILLA; LÓPEZ-RAMÓN; ÁLVAREZ, 2016; LIANG; HE; WEI; LIU *et al.*, 2014). Nesses casos, a introdução de determinados metais de transição na estrutura

da magnetita, a partir do processo de substituição isomórfica, pode contribuir para melhorar sua atividade catalítica. Com essa modificação, a reatividade da magnetita é melhorada, o que contribui para ativação sinérgica do  $\text{H}_2\text{O}_2$  (LI; LYU; GE, 2018).

Nesse sentido, o uso de metais de transição, como o cobre, visando a melhoria das atividades de óxidos de ferro se apresenta como uma relevante alternativa. De forma específica, pode-se citar substituições com cobre, o que seria favorável diante da similaridade entre os raios iônicos do  $\text{Fe}^{2+}$  e do  $\text{Cu}^{2+}$ , o que favorece a substituição, além do fato do cobre apresentar elevado potencial catalítico na ativação de peróxidos, contribuindo para a melhoria da atividade do óxido obtido (LI; LYU; GE, 2018).

Para a síntese desses materiais muitos métodos têm sido comumente aplicados, dentre eles a coprecipitação. Entretanto, o uso de metodologias mecanoquímicas tem sido relatado como uma alternativa para síntese de óxidos de ferro, incluindo a magnetita. A partir desse método, as sínteses são realizadas através de processos de moagem, não sendo feito o uso de solventes, possibilitando uma alternativa mais simples e rápida para obtenção desse óxido, de formas que essas metodologias sejam mais limpas, seguras e eficientes. Sendo assim, a mecanoquímica apresenta condições mais sustentáveis para promoção das sínteses, se adequando a química verde, o que se apresenta como um dos grandes destaques dessa técnica (DO; FRIŠČIĆ, 2017; HOWARD; CAO; BROWNE, 2018).

Diante do exposto, neste trabalho as magnetitas foram obtidas através de sínteses mecanoquímicas. Além disso, verificou-se a viabilidade desta metodologia para incorporação de cobre nesta fase de ferro, sendo avaliados alguns parâmetros de síntese. Os materiais sintetizados foram comparados com os óxidos equivalentes obtidos por coprecipitação através de ensaios adsorptivos e catalíticos em Fenton heterogêneo empregando o corante preto remazol como molécula modelo. Os materiais sintetizados foram também caracterizados quanto sua morfologia e estrutura química.

## **2 REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1 Expansão industrial e poluição ambiental**

Com a expansão industrial, que ocorreu a partir da revolução industrial, problemas relacionados a disposição de resíduos e a contaminação ambiental têm sido recorrentes. Apesar disso, a remediação de locais contaminados ainda tem sido um desafio, resultando em diversos prejuízos (SAINI; BEKELE; CHADALAVADA; FANG *et al.*, 2020). Dentre esses prejuízos, pode-se mencionar contaminações de águas por alguns compostos orgânicos refratários, o que têm sido uma ameaça à saúde humana e aos ecossistemas. Dentre esses compostos pode-se mencionar fármacos, fenóis, corantes e herbicidas, os quais apresentam grande estabilidade, sendo dificilmente removidos da água a partir de métodos tradicionais (LUO; BO; AN; XIAO *et al.*, 2020).

Com isso, uma grande atenção tem sido destinada a esse tipo de poluição ambiental, visando o desenvolvimento de processos mais rigorosos para tratamento de águas residuais, controle de poluentes presentes no ar e também de resíduos sólidos (YE; YANG; ZHONG; TU *et al.*, 2020). De forma específica para os ambientes aquáticos, a detecção de diversos contaminantes tem resultado na necessidade de promover a degradação desses compostos e a remoção dos mesmos do ambiente poluído (YANG; MA; CHEN; YAO *et al.*, 2019).

Os processos atuais de tratamento de água não são capazes de promover a completa remoção desses compostos. Dessa forma, tem-se uma preocupação com relação a qualidade da água que chega até a população e com a contaminação de espécies aquáticas presentes na alimentação humana. Assim, torna-se necessário a busca por processos que possibilitem a total remoção dessas espécies, de forma a limitar a contaminação de fontes aquáticas e, conseqüentemente, evitar que cheguem até seres humanos e animais (GANI; KAZMI, 2016; JIA; HAMMERS-WIRTZ; CRAWFORD; CHEN *et al.*, 2019; MANSOURI; TIZAOU; GEISSEN; BOUSSELMY, 2019).

### **2.2 Processos oxidativos avançados**

Diante das limitações apresentadas pelos processos convencionais de tratamento de efluentes industriais e da água destinada ao consumo humano, os processos oxidativos avançados (POAs) se apresentam como uma alternativa. Nesse sentido, estudos a respeito da aplicabilidade e da eficiência dos POAs no tratamento de água e esgoto têm sido realizados nos

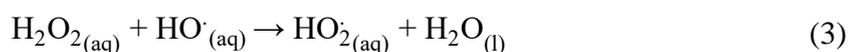
últimos anos (ESTEVES; RODRIGUES; MADEIRA, 2019; SILLANPÄÄ; NCIBI; MATILAINEN, 2018).

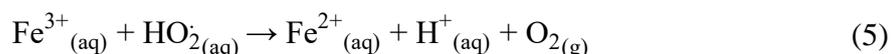
A atuação dos POAs na remoção de poluentes orgânicos para meios aquosos consiste na combinação de agentes oxidantes, como ozônio (O<sub>3</sub>) e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), com diversos tipos de catalisados e/ou radiação. Nesse processo, são gerados radicais livres, como os radicais hidroxila (HO·), que são espécies altamente reativas capazes de reagir de forma não-seletiva com moléculas orgânicas. Esses radicais são poderosos agentes oxidantes, podendo promover a oxidação completa dos contaminantes orgânicos (SILLANPÄÄ; NCIBI; MATILAINEN, 2018).

Os POAs incluem diversas técnicas oxidativas que buscam a oxidação completa de contaminantes orgânicos a compostos que sejam, a princípio, inofensivos. Dentre essas técnicas, há os processos Fenton, foto-Fenton, de ozonização, fotocatalise, além de técnicas que combinam alguns desses processos (SHAHIDI; ROY; AZZOUZ, 2015).

### 2.2.1 Processos Fenton

Dentre os POAs, os processos Fenton tem recebido grande atenção devido a sua simplicidade e eficiência na remoção de poluentes recalcitrantes. As reações de Fenton se baseiam na geração de radicais através da reação de íons Fe<sup>2+</sup> com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, com destaque para o radical hidroxila (HO·), o qual apresenta elevado potencial de redução (2,8 eV), possibilitando altas taxas de oxidação de poluentes orgânicos em meio aquoso. A reação de formação desse radical é demonstrada na Equação 1. E, a partir desta, uma série de reações em cadeia passam a ocorrer, demonstradas nas Equações de 2 a 5, havendo, por exemplo, a regeneração de íons Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> e a produção de outros radicais, como o hidroperóxido (HO<sub>2</sub>·), que são agentes oxidantes mais fracos quando comparados ao HO·. Com essas reações, é possível promover a oxidação de compostos orgânicos, podendo resultar na formação de moléculas menores e biodegradáveis e, quando ocorre a mineralização, tem-se a conversão em dióxido de carbono e água (DA SILVA; TAFFAREL; DA SILVEIRA; SÁ *et al.*, 2018; ZHANG; ZHOU, 2019).





Originalmente, as reações Fenton foram promovidas a partir de uma mistura de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meio ácido, numa faixa de pH entre 2,8 e 3,0. Apesar da simplicidade de execução desse processo, a necessidade de ajustes de pH e a geração de lodos de ferro constituem uma grande desvantagem dessa técnica. Sendo assim, algumas variações do processo Fenton foram desenvolvidas, nas quais são utilizados catalisadores sólidos contendo ferro a fim de reduzir a geração de lodo. Dentre essas variações está o processo Fenton heterogêneo, o qual possibilita a degradação de poluentes em uma ampla faixa de pH e visa a máxima atividade catalítica a partir de fontes de ferro sólidas com a mínima de lixiviação desse metal para o meio aquoso. Nesse sentido, diferentes óxidos de ferro têm sido estudados visando empregá-los como catalisadores em reações Fenton heterogêneas (JAIN; SINGH; KIM; LICHTFOUSE *et al.*, 2018).

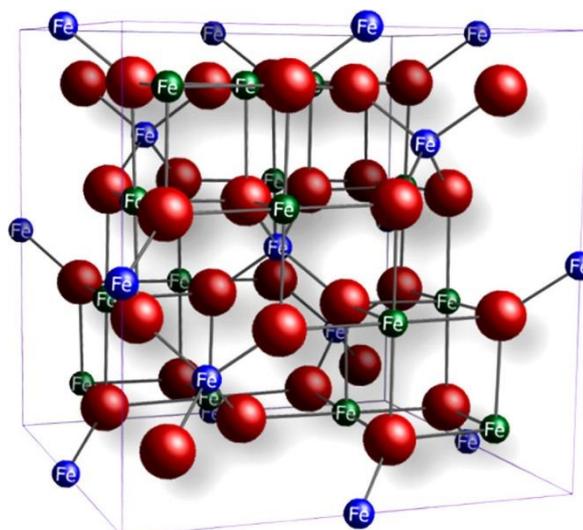
### 2.3 Óxidos de ferro: magnetita

Materiais que possuem ferro em sua constituição apresentam grande potencial de atuarem como catalisadores em reações de oxidação de compostos orgânicos. O ferro é o quarto elemento com maior abundância natural, sendo o segundo metal mais abundante, abaixo apenas do alumínio. Além disso, apresenta menor toxicidade quando comparado a outros metais de transição. Em quase todos os ambientes, seja aquático ou terrestre, o ferro pode estar presente, comumente encontrado ligado ao oxigênio formando óxidos, hidróxidos ou óxidos hidróxidos. As estruturas cristalinas e composições químicas desses compostos são diversas, nas quais o ferro pode estar presente em diferentes estados de valência. Conforme o estado de oxidação desse metal os óxidos de ferro podem ser classificados como óxidos que contém apenas ferro trivalente, como a goethita ( $\alpha\text{FeOOH}$ ) e a hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); óxidos formados apenas por ferro divalente, sendo eles  $\text{FeO}$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ; e óxidos que apresentam em sua constituição o ferro em seus estados divalente e trivalente, simultaneamente, como a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Esses óxidos são conhecidos por apresentarem alta reatividade, sendo considerados não tóxicos e ambientalmente corretos, além do fato de que alguns deles apresentam propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas que são de grande interesse científico e tecnológico. Diante de suas propriedades, em especial a capacidade redox e as características

texturais, os óxidos de ferro têm sido aplicados em processos de adsorção e catalíticos (BANDAL; REDDY; CHAUGULE; KIM, 2018; OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; RUALES-LONFAT; BARONA; SIENKIEWICZ; BENSIMON *et al.*, 2015; USMAN; BYRNE; CHAUDHARY; ORSETTI *et al.*, 2018).

Dentre os óxidos mencionados, a magnetita é conhecida por ser um dos materiais magnéticos existentes mais importantes. É caracterizada por ser um óxido de ferro misto, constituídos por FeO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em uma estrutura de espinélio invertida. Na estrutura de espinélio, os cátions divalentes compõem sítios tetraédricos, enquanto os cátions trivalentes ocupam sítios de coordenação octaédricos. Em estruturas espinélicas invertidas, como é um caso da magnetita, os cátions divalentes Fe<sup>2+</sup> estão dispostos em sítios octaédricos e os cátions trivalentes Fe<sup>3+</sup> se encontram distribuídos tanto em sítios octaédricos quanto em sítios tetraédricos (Figura 1). Com essa estrutura, na magnetita a razão entre Fe<sup>3+</sup> e Fe<sup>2+</sup> é 2:1, de forma que a neutralidade de cargas seja mantida em combinação com ânions O<sup>2-</sup>. A característica magnética desse óxido é resultado de trocas magnéticas entre cátions de ferro vizinhos. Como os cátions Fe<sup>3+</sup> se dividem igualmente entre sítios tetraédricos e octaédricos, e tais sítios apresentam *spins* com orientações paralelas e opostas entre si, esses cátions não apresentam momento magnético resultante. Assim, a magnetização desse óxido se dá pela presença dos cátions Fe<sup>2+</sup>, sendo esses localizados nos sítios octaédricos (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; USMAN; BYRNE; CHAUDHARY; ORSETTI *et al.*, 2018).

Figura 1 – Modelo de célula unitária da magnetita.



Legenda: Íons ferro octaédricos em verde, tetraédricos em azul e oxigênio em vermelho.  
 Fonte: USMAN; BYRNE; CHAUDHARY; ORSETTI *et al.* (2018).

Diante dessa propriedade, alterações na razão entre os cátions de ferro podem afetar as propriedades magnéticas da magnetita, sendo diretamente influenciada pela quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$  presente na estrutura. Além disso, a temperatura, o tamanho das partículas e a inclusão de metais de transição na estrutura da magnetita também são alguns dos fatores que podem afetar essa característica (KLENCŠÁR; ÁBRAHÁM; SZABÓ; SZABÓ *et al.*, 2019; USMAN; BYRNE; CHAUDHARY; ORSETTI *et al.*, 2018). A possibilidade de transferência de elétrons entre os cátions  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , o que possibilita oxidações e reduções reversíveis das espécies de ferro sem que haja alterações estruturais, também é outra característica desse material (LIANG; HE; WEI; LIU *et al.*, 2014; OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; SAFFARI; MIR; GHANBARI; KHANDAN-BARANI *et al.*, 2015).

Devido a suas características, a magnetita tem atraído grande interesse para diversas aplicações, dentre elas em baterias, sensores, armazenamento de dados e catalisadores (WANG; LIAO; ZHANG; WEN *et al.*, 2018). Quando aplicados como catalisadores, uma vantagem oferecida por esses óxidos é referente a suas propriedades magnéticas que facilitam sua separação do meio reacional através da aplicação de um campo magnético apropriado (SYED NABEEL AHMED AND WASEEM, 2018).

Em aplicações como catalisador em reações de oxidação de contaminantes orgânicos, a magnetita desempenha um papel importante, uma vez que os cátions  $\text{Fe}^{2+}$ , presentes na estrutura desse óxido, atuam como doadores de elétrons para iniciar POAs, dentre eles, as reações Fenton heterogênea. Isso acontece devido a presença dos cátions  $\text{Fe}^{2+}$  ativos na estrutura da magnetita, o que faz com que esse óxido apresente alta eficiência na geração de radicais para catálise de reações Fenton heterogênea. Com isso, a magnetita apresenta o potencial de promover altas taxas de oxidação, de forma não-seletiva, de compostos orgânicos em água (FONTECHA-CÁMARA; MORENO-CASTILLA; LÓPEZ-RAMÓN; ÁLVAREZ, 2016; LIANG; HE; WEI; LIU *et al.*, 2014).

### **2.3.1 Substituições isomórficas com cobre**

Os processos de dopagem para catalisadores são realizados a fim de melhorar o desempenho destes, sendo realizadas substituições isomórficas de determinados átomos que constituem a estrutura do material. Com isso, pode haver a modificação da intensidade eletrônica superficial, de forma a tornar o catalisador mais eficiente para promover reações redox. A dopagem também pode levar a uma adaptação das propriedades eletrônicas, podendo induzir a distribuição de elétrons e a criação de pontos de doação ou aceitação de elétrons,

contribuindo para as propriedades ácidas e básicas do material (HAN; NIE; LONG; LI *et al.*, 2017; HU; LI; LIU, 2018; LIN; KAISER; HAUERT; PEREZ-RAMIREZ, 2018).

Nesse sentido, como uma alternativa a magnetitas puras, podem ser realizadas substituições isomórficas de cátions ferro por cátions divalentes, trivalentes e tetravalentes de outros metais. Com isso, ocorrem mudanças na microestrutura, nas propriedades físico-químicas e, também, no sistema eletrônico e nas propriedades magnéticas, o que resulta em alterações na reatividade da magnetita para adsorção e para catálise em POAs (LIANG; HE; WEI; LIU *et al.*, 2014; VARSHNEY; YOGI, 2010).

Para aplicações em reações Fenton heterogêneas, a introdução de determinados metais na estrutura da magnetita, com o processo de dopagem, pode contribuir para a produção de radicais HO· a partir do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e também para regeneração de espécies Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>, sendo essa a espécie cineticamente mais ativa para reações Fenton. Assim, substituições realizadas na magnetita por metais que apresentem pares redox termodinamicamente estáveis e cineticamente viáveis contribuem para potencializar a atividade catalítica a partir da decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o que é ainda mais evidenciado quando esses metais ocupam sítios octaédricos expostos na superfície do óxido. Além disso, tais substituições podem alterar as propriedades de superfície da magnetita, causando mudanças, por exemplo, no número de hidroxilas na superfície e na área superficial. Como consequência, ocorrem variações na interação entre a magnetita e os poluentes orgânicos, o que influencia diretamente na eficiência de degradação por reações Fenton (LIANG; HE; ZHONG; TAN *et al.*, 2013).

A fim de aumentar a atividade desse óxido de ferro, têm sido realizadas dopagens com metais de transição, dentre eles o cobre, como cátion Cu<sup>2+</sup>. Esse metal apresenta elevada abundância, sendo de fácil acesso, tem baixo custo e demonstra elevado potencial para ativação catalítica de peróxidos e de outras reações catalíticas. Além disso, a dopagem de magnetita com Cu<sup>2+</sup> é favorecida pelo fato deste cátion apresentar raio iônico semelhante ao do Fe<sup>2+</sup>, o que facilita a substituição isomórfica. Para aplicações em tratamento de efluentes, a dopagem de magnetita com cobre também tem chamado atenção, uma vez que o material apresenta excelentes propriedades catalíticas, capacidade de recuperação através de campo magnético e estabilidade mecânica. Para ativação de reações Fenton, essa modificação é capaz de elevar a reatividade, uma vez que tanto o ferro quanto o cobre apresentam dois estados de valência e propriedades redox similares, o que contribui para ativação sinérgica do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (AMIR; SERTKOL; BAYKAL; SÖZERI, 2015; FONTECHA-CÁMARA; MORENO-CASTILLA; LÓPEZ-RAMÓN; ÁLVAREZ, 2016; HUANG; XU; MA; CHEN, 2018; LI; LYU; GE, 2018).

## 2.4 Métodos de síntese

Para a síntese de magnetita, seja pura ou dopada, diferentes metodologias podem ser mencionadas, dentre elas, métodos coloidais, micro emulsão, processos sol-gel, liofilização, rotas de precipitação parcialmente reduzidas e coprecipitação. Diante desses métodos, tem-se como desafio a obtenção de uma faixa de distribuição estreita de tamanho de partículas e a uniformidade composicional, estrutural e cristalina do material (DUBEY; KAIN, 2018).

Entre as técnicas utilizadas para obtenção de magnetita, a coprecipitação tem recebido maior destaque, o que se deve a facilidade e a simplicidade que essa técnica confere ao processo. O método de coprecipitação, também conhecido como precipitação química, é realizado a partir de uma mistura homogênea de reagentes da qual ocorre a precipitação (RAHMAN; RADHAKRISHNAN; GOPALAKRISHNAN, 2018). Esse método, em geral, é seguido pela decomposição térmica ou pode ser empregado de forma combinada com o método hidrotérmico ou solvotérmico. Dentre as vantagens da coprecipitação está o fato de que os materiais a serem sintetizados podem ser ajustados da forma como convém através de modificações nas condições experimentais. Isso se torna possível uma vez que a coprecipitação é influenciada por algumas condições, como, por exemplo, temperatura, pH e a quantidade dos reagentes. Apesar disso, alguns problemas podem ser observados nesse tipo de síntese. Um deles é referente à uniformidade das partículas obtidas, sendo difícil obter uma distribuição invariável de tamanho, resultando em uma ampla variação de dimensões, o que pode influenciar nas propriedades do material obtido. Com a intenção de solucionar esse problema, torna-se de extrema importância o controle da nucleação e do crescimento das partículas. Outro ponto desvantajoso do método de síntese em questão é que requer, ao fim desta metodologia, alguns processos extras, como lavagem, filtração, centrifugação e secagem, o que eleva o custo do método e torna a síntese mais demorada (WANG; LIU, 2015).

A síntese clássica de magnetita empregando a coprecipitação envolve a reação entre uma solução de base e uma solução contendo espécies  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  dissolvidas (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; USMAN; BYRNE; CHAUDHARY; ORSETTI *et al.*, 2018). Ao longo da síntese, na solução contendo os cátions,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , a solução de base é adicionada como agente precipitante (IWASAKI; SATO; NAKAMURA; WATANO, 2013). Nesse processo, parâmetros experimentais, como pH, velocidade de mistura das soluções e temperatura, são rigorosamente controlados, uma vez que podem interferir diretamente no resultado final (PINNA; GRANCHAROV; BEATO; BONVILLE *et al.*, 2005).

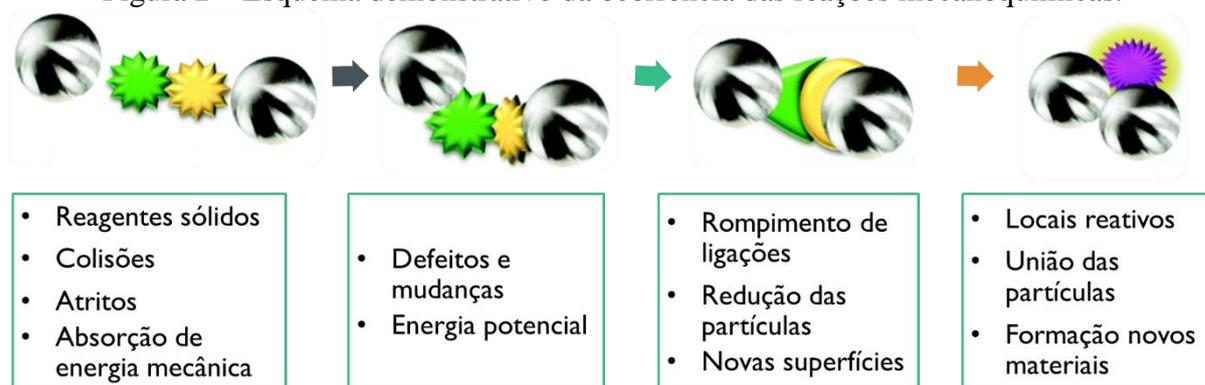
### 2.4.1 Mecanoquímica

Contrapondo as metodologias comumente empregadas, o uso de metodologias mecanoquímicas tem sido relatado como uma alternativa emergente para síntese de óxidos de ferro, dentre eles a magnetita (BELLUSCI; GUGLIELMI; MASI; PADELLA *et al.*, 2018; SAFARIK; BALDIKOVA; PROCHAZKOVA; SAFARIKOVA *et al.*, 2018; SAFARIK; HORSKA; POSPISKOVA; FILIP *et al.*, 2014). A premissa básica da mecanoquímica fundamenta-se na ocorrência de uma reação química através da absorção direta de energia mecânica. Tem-se, assim, uma abordagem para sínteses químicas no estado sólido, apresentando conformidade com a química verde. A mecanoquímica é um método que surgiu diante de necessidades de indústrias químicas e farmacêuticas para rotas de transformações químicas mais limpas, seguras e eficientes. A partir desse método, torna-se possível realizar sínteses por meio de moagem, tornando desnecessário o uso de solventes (DO; FRIŠČIĆ, 2017; HOWARD; CAO; BROWNE, 2018).

Os processos mecanoquímicos não são recentes, sendo bem conhecidos em áreas da engenharia para síntese de materiais estruturais. Entretanto, atualmente, vêm ressurgindo e evoluindo como técnica de síntese, na promoção de reações catalisadas, entre outras aplicações. O desenvolvimento da mecanoquímica tem sido impulsionado por apresentar condições mais sustentáveis para a realização de reações químicas, além de possibilitar a execução das reações em escalas maiores. Aliado a isso, a mecanoquímica traz ainda as vantagens de ser um método de baixo custo, suas etapas são simples e possibilita a economia de energia em diversas reações (CHEN; REGAN; MACK, 2016; HOWARD; CAO; BROWNE, 2018; JANBUA; BONGKARN; VITTAYAKORN; VITTAYAKORN, 2017).

Nas sínteses mecanoquímicas, os reagentes de partida são sólidos e são induzidos a reagir pela absorção direta de energia mecânica, o que acontece através de moagens. Dessa forma, a energia mecânica da moagem é transportada para a superfície das partículas sólidas dos reagentes, gerando locais reativos, a partir dos quais ocorrem as reações (JANBUA; BONGKARN; VITTAYAKORN; VITTAYAKORN, 2017). Isso acontece pelo fato de que, com a energia recebida, a partícula sólida tem o rompimento de sua estrutura, o que resulta no surgimento de rachaduras e de superfícies novas na partícula (VARMA, 2016). A ocorrência das reações mecanoquímicas pode ser observada conforme o esquema apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Esquema demonstrativo da ocorrência das reações mecanoquímicas.



Fonte: Adaptado de XU; DE; BALU; OJEDA *et al.* (2015).

Assim, as sínteses mecanoquímicas ocorrem com baixo desperdício e sem o uso de solventes, podendo resultar em produtos exclusivos que podem ser inacessíveis por outras rotas sintéticas. Diante desses atrativos, o uso dessa técnica tem sido ampliado para diversos processos. Apesar disso, as reações que ocorrem através da mecanoquímica não são amplamente compreendidas, dessa forma, boa parte dos avanços nessa área ocorre a partir de tentativa e erro. Além disso, as reações mecanoquímicas passíveis de ocorrer são diversas, o que se deve, em partes, as alterações que podem ocorrer nas misturas ao longo das reações (HOWARD; CAO; BROWNE, 2018; HUTCHINGS; CRAWFORD; GAO; HU *et al.*, 2017).

Além do atrativo de que a mecanoquímica se adequar a premissas da química verde, a possibilidade que essa técnica oferece para a descoberta de produtos ou processos que não ocorrem em solução, também chama a atenção para esse método de síntese. Para a produção de nanopartículas metálicas, por exemplo, a síntese por moagem se torna interessante quando contrastada com a síntese em solução, uma vez que nesta última as reações são conduzidas em alta diluição para que se possa controlar o crescimento e a agregação das partículas. Já a síntese no estado sólido por moagem possibilitou a obtenção de nanopartículas monodispersas com tamanhos entre 1 e 2 nm em um ambiente livre de solventes. Assim, tem-se uma demonstração das possibilidades sintéticas que são oferecidas por técnicas mecanoquímicas (DO; FRIŠČIĆ, 2017).

Pilão e almofariz foram os primeiros instrumentos usados para a realização de dessas reações. Entretanto, esses métodos tornavam a síntese variável, uma vez que a ocorrência das reações é dependente do operador e a transmissão de energia ao sistema varia de pessoa para pessoa. Além disso, o tempo moagem se tornava dependente da resistência do operador. Assim, as reações mecanoquímicas passaram a ser executadas a partir de dispositivos eletrônicos, sendo o moinho de bolas um dispositivo muito utilizado para esse fim, no qual o movimento de

esferas é capaz de transferir energia mecânica aos reagentes, sendo possível controlar a frequência de agitação das esferas (HOWARD; CAO; BROWNE, 2018). Nesse processo, os reagentes são introduzidos em proporções definidas no frasco do moinho, onde também é colocado um determinado número de bolas, geralmente feitas de aço. Através de altas frequências de agitação e movimentos rotacionais, ocorrem colisões entre as bolas e a parede do frasco, o que possibilita a transferência de energia aos reagentes (HADEF, 2017).

As reações realizadas a partir de um moinho de bolas tornam difícil o controle e a medição de variáveis de forma individual. Entretanto, existem três variáveis que são capazes de influenciar nas reações mecanoquímicas, são elas: (i) a energia cinética das esferas antes da colisão; (ii) a forma como essa energia é transferida aos reagentes e (iii) a frequência das colisões. A energia cinética está relacionada à quantidade de energia máxima que pode ser transferida aos reagentes na colisão. A forma de transferência de energia está diretamente relacionada ao resultado obtido, uma vez que diferentes tipos de absorção de energia podem levar a resultados diferentes. Isso faz com que diferentes tipos de moinho de bolas levem a resultados diferentes. Nesse sentido, o tipo de moinho de bolas a ser utilizado é uma das primeiras variáveis a ser decidida para uma reação mecanoquímica, existindo três tipos principais: o moinho misturador, o planetário e o de meios agitados. A frequência de colisões é um fator de fácil controle nas reações, podendo ser facilmente ajustada através das configurações do moinho. É um fator que traz influências a reação pelo fato de que, quando a frequência é aumentada, aumenta também a velocidade das bolas, resultando na elevação da energia cinética. Entretanto, se a velocidade for muito alta, as bolas se fixam nas paredes internas do frasco, não exercendo forças de impacto nos reagentes (HOWARD; CAO; BROWNE, 2018).

Além disso, outros fatores capazes de influenciar nas reações são as diferenças na mistura ou na transferência de massa, o que está relacionado à homogeneidade e a mistura dos reagentes. Este é um fator difícil de controlar em reações mecanoquímicas, mas que seria de fácil controle em reações em solução, através de agitação. A este fator, está relacionado o grau de preenchimento do moinho, considerando a razão entre o volume ocupado pelos reagentes e as bolas e o volume total da cavidade onde ocorre a reação, o que está diretamente ligado à trajetória que as bolas realizam e, com isso, a transferência de energia e a mistura (HADEF, 2017; HOWARD; CAO; BROWNE, 2018).

Diante dessas variáveis, capazes de influenciar nas reações, têm-se aquelas que geralmente são alteradas quando se deseja fazer a otimização de uma reação mecanoquímica, são elas a estequiometria, o tempo de reação e a temperatura. Dentre elas, a temperatura é de

difícil controle, uma vez que, com as colisões, o recipiente de reação se aquece, tendo influências também do volume das esferas, da amostra, do tamanho do próprio recipiente e da frequência de oscilações (HOWARD; CAO; BROWNE, 2018). O tempo de reação, que se refere ao tempo de moagem, apresenta extrema importância à reação, já que é necessário que se atinja um estado estacionário entre a fratura e a soldagem das partículas para que a formação dos produtos ocorra mais facilmente (HADEF, 2017).

A cinética de uma reação que acontece a partir da moagem se difere de forma significativa da cinética de uma mesma reação que acontece na fase de solução. A partir da moagem dos sólidos, o tamanho das partículas tende a diminuir. Dessa maneira, a área superficial, disponível para reação, aumenta, de forma que um rápido aumento da taxa de reação pode ocorrer, atingindo um valor crítico. Nesse sentido, a partir de observações pode-se constatar que a progressão de reações mecanoquímicas é resultado de interações entre fatores químicos e mecânicos. Isso acontece porque, conforme a reação avança, a mistura da reação passa por mudanças e sofre compactações devido a moagem, isso faz com que a mistura adquira uma consistência coesiva, similar a uma borracha. Dessa forma, a cinética da reação é alterada, havendo uma aceleração do processo. Com essas observações, foi possível constatar que as reações mecanoquímicas se apresentam de forma similar a reações autocatalisadas no sentido da mudança da velocidade de reação (HUTCHINGS; CRAWFORD; GAO; HU *et al.*, 2017).

Uma vantagem energética relacionada à reatividade pode ser observada quando se compara as reações mecanoquímicas com reações que ocorrem em solução. Para algumas reações, foi observado que a eficiência energética de reações que ocorrem a partir da moagem é maior quando comparada a reações que ocorrem por métodos convencionais. Entretanto, a mecanoquímica apresenta como um de seus grandes desafios a interpretação qualitativa do que ocorre quimicamente nas reações e o entendimento de como as condições de reação afetam na reatividade. Assim, apesar de muitas áreas da mecanoquímica ainda serem desconhecidas, essa técnica tem expandido rapidamente em diversas áreas da química e da ciência de materiais, dentre elas a catálise (DO; FRIŠČIĆ, 2017).

Diversas aplicações da mecanoquímica na síntese de catalisadores e outros materiais e em reações catalisadas podem ser encontradas na literatura. Nesse sentido, observou-se a realização de uma síntese mecanoquímica seguida da caracterização de sulfetos de cobre, CuS e Cu<sub>2</sub>S, os quais foram aplicados como fotocatalisadores (BALÁŽ; DUTKOVÁ; BUJŇÁKOVÁ; TÓTHOVÁ *et al.*, 2018). Sulfuretos de cobalto (Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>), que apresentam aplicações catalíticas, também foram sintetizados usando a mecanoquímica a partir de cobalto metálico e enxofre elementar, em um moinho de bolas, apresentando uma síntese mais rápida,

de 120 minutos, e com menor consumo de energia, quando comparada a trabalhos anteriores (DUTKOVÁ; ČAPLOVIČOVÁ; ŠKORVÁNEK; BALÁŽ *et al.*, 2018).

No campo dos fertilizantes, foi realizada a síntese mecanoquímica de um cristal iônico de ureia com sais inorgânicos de magnésio e cálcio, processo que, além de ser mais sustentável quando comparado aquele realizado a partir de solução, pode ser aplicado em maior escala pelas indústrias (HONER; KALFAOGLU; PICO; MCCANN *et al.*, 2017). Na síntese de adsorventes a mecanoquímica também foi aplicada, sendo produzido óxido de grafite, em um moinho de bolas planetário, o qual foi aplicado para remoção de corante azul de metileno (MAHMOUD; STOLLE; STELTER, 2018). Outra aplicação observada foi a formação de uma liga metálica de alumínio, cobre e ferro, o que aconteceu a partir de uma sequência de reações em estado sólido em um moinho de bolas (TIKHOV; VALEEV; SALANOV; CHEREPANOVA *et al.*, 2018).

Empregando a mecanoquímica, também foram relatados processos de síntese de magnetita. Dentre eles, a conversão de goethita a magnetita através do processo de moagem a seco em um moinho de bolas (PARK; PARK, 2017). Além disso, a combinação entre a coprecipitação e a mecanoquímica também foi observada para síntese da magnetita. Nesse processo, a partir da coprecipitação é obtida uma suspensão de hidróxidos férricos amorfos, a qual passa por um processo de moagem em via úmida através de um moinho de bolas para obtenção da magnetita cristalina. A combinação entre esses métodos é aplicada como uma forma de conseguir um produto final com alta cristalinidade e melhores propriedades magnéticas quando comparada a síntese realizada estritamente por coprecipitação (IWASAKI; KOSAKA; MIZUTANI; WATANO *et al.*, 2008; IWASAKI; SATO; KOSAKA; WATANO *et al.*, 2011; IWASAKI; SATO; NAKAMURA; WATANO, 2013).

Processos de sínteses totalmente mecanoquímicos, realizados diretamente a partir de sais precursores e agentes dispersantes, também foram empregados para obtenção de magnetita. Para isso, foi feita a moagem simultânea, em um moinho de bolas de alta energia por 60 minutos, de cloretos de ferro hidratados ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) e hidróxido de sódio, com a adição de cloreto de sódio como agente dispersante, para evitar aglomeração dos reagentes e como limitador do crescimento dos cristais. Após o processo de moagem, o material obtido foi lavado e seco a  $70^\circ\text{C}$  (BELLUSCI; GUGLIELMI; MASI; PADELLA *et al.*, 2018). Uma metodologia semelhante também foi aplicada, entretanto, com menor tempo de moagem. Primeiramente foi realizada a moagem dos sais de ferro e do cloreto de sódio por 10 minutos, sendo então adicionada a base, no caso hidróxido de potássio, prosseguindo com o processo de moagem por mais 10 min para obtenção do produto. Este foi então lavado para remoção de

impurezas solúveis e ferro livre e seco (SAFARIK; HORSKA; POSPISKOVA; FILIP *et al.*, 2014). Assim sendo, nota-se a possibilidade fornecida pela mecanoquímica de se obter magnetita de forma simples e rápida, sendo um método que possibilita a produção de maiores quantidades de materiais, podendo ser facilmente ampliado (BELLUSCI; GUGLIELMI; MASI; PADELLA *et al.*, 2018).

Assim, diante dos fatos apresentados, nota-se a viabilidade de aplicar a mecanoquímica para obtenção da magnetita, de forma que possa ser avaliada também o uso dessa técnica para obtenção de magnetitas substituídas com cobre. Com isso, tais materiais podem ser aplicados em reações catalíticas do tipo Fenton heterogêneo de modo a ser verificada suas atividades para oxidação de compostos orgânicos. Nesse sentido, tem-se a utilização de uma técnica em expansão para aplicações que ainda são pouco relatadas na literatura.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Síntese dos materiais

##### 3.1.1 Mecanoquímica

As sínteses dos óxidos por mecanoquímica ocorreram em um Moinho de Bola com Câmara Fechada, da marca Marconi. Para os óxidos puros foi realizada a moagem de 2,700 g de cloreto de ferro (III) ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e 1,000 g de cloreto de ferro (II) ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), juntamente 3,0 g de cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ). Com relação a massa de reagentes, a razão em mol de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  seguiu a proporção de 2:1, e o  $\text{NaCl}$  foi adicionado de forma a atuar na dispersão dos reagentes. Após a moagem desses sais por 10 minutos, o moinho foi desligado e a câmara de moagem aberta, sendo adicionado 4,880 g de hidróxido de potássio ( $\text{KOH}$ ) e a mistura foi submetida novamente a moagem. A fim de verificar a influência do tempo de moagem nas propriedades do material obtido, esse procedimento foi realizado por três vezes variando tempo de moagem após adição da base, sendo realizadas sínteses em que a segunda etapa de moagem ocorreu por 10, 20 e 30 minutos. Os materiais obtidos foram então lavados até pH 7 e colocados na estufa a  $60^\circ\text{C}$  por 18h. Essa metodologia foi fundamentada naquela proposta por SAFARIK; HORSKA; POSPISKOVA; FILIP *et al.*, (2014), sendo realizadas adaptações relacionadas ao tempo de moagem e a quantidade de base utilizada.

Para a síntese do óxido modificado com cobre realizaram-se procedimentos similares a síntese realizada para o óxido puro. Entretanto, na primeira etapa em que se coloca os sais de ferro e o  $\text{NaCl}$ , foi adicionado também 0,7258 g de nitrato de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), de forma que o cobre correspondesse a 20% da quantidade total de ferro. Posteriormente, foi feita a adição de base e os processos de lavagem e secagem, assim como foi descrito para a magnetita pura.

A escolha dos sais de ferro e cobre empregados nas sínteses foram baseadas na disponibilidade em laboratório e na solubilidade dos mesmos, visando a facilidade de remoção dos ânions a partir dos processos de lavagem.

##### 3.1.2 Coprecipitação

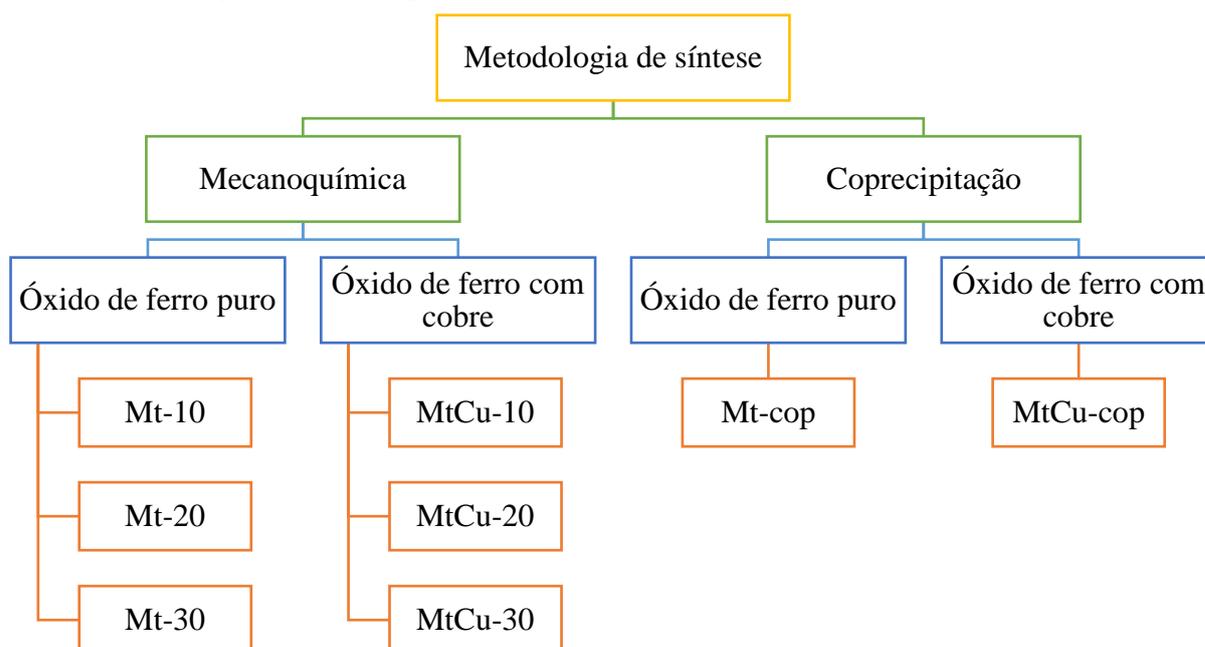
Como padrão de comparação, também foram realizadas sínteses através do método de coprecipitação, sendo a metodologia fundamentada na proposta por Cornell e Schwertmann

(2003), com algumas modificações. Assim, a síntese do óxido de ferro puro consistiu na adição lenta de 30 mL de solução de hidróxido de amônio 28% (m/m) em uma solução contendo uma mistura de 5,175 g de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e 3,519 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , mantida em agitação vigorosa a  $50^\circ\text{C}$ . Em seguida, o material obtido foi lavado até pH 7 e seco por 48h em estufa a  $60^\circ\text{C}$ , sendo obtida a magnetita por coprecipitação (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

A partir desta mesma metodologia, outro óxido foi obtido, sendo feita a adição de cobre na síntese visando a obtenção da magnetita dopada com cobre. Para isso, na solução de sais de ferro foi adicionado também 1,8869 g de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , quantidade que corresponde a 20% em mol de cobre em relação a todo ferro empregado para síntese.

A relação de todos os materiais sintetizados, incluindo aqueles descritos no item 3.1.1, é mostrada na Figura 3, bem como as siglas pelas quais os óxidos serão chamados ao longo desse trabalho. Para as siglas foi considerada “Mt” para se referir a magnetita e “Cu” para se referir a presença de cobre, além dos detalhes referente a síntese. Assim, óxidos puros, que devem ser magnetita, considerou-se a sigla “Mt” para nomeá-los, já para os óxidos com cobre foram definidas a sigla “MtCu”, considerando a presença de magnetita e cobre nos mesmos. Com relação aos termos que seguem as iniciais, foi considerado o tempo de moagem na segunda etapa para aqueles sintetizados por mecanoquímica – 10, 20 e 30 – e o termo “cop” para aqueles sintetizados por coprecipitação.

Figura 3 – Fluxograma referente aos óxidos de ferro sintetizados.



Fonte: Do autor (2020).

## **3.2 Caracterização**

### **3.2.1 Análise elementar por Espectrometria Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)**

Para quantificação de ferro e cobre nos óxidos sintetizados, foram promovidas análises por ICP-OES, as quais foram realizadas no Laboratório de Análise de Solo, localizado no Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras (UFLA). Para realização das análises, 20 mg de material foi solubilizado com 1,0 mL de ácido clorídrico concentrado a temperatura ambiente, sendo esse volume diluído para 20 mL com água. A solução contendo os materiais solubilizados foram então submetidas a análise em um ICP-OES da marca Spectro, modelo Blue. As análises se procederam com potência de 1400 W com vazão de gás de argônio de 12 L min<sup>-1</sup>, e vazões de 0,80 L min<sup>-1</sup> e 0,85 L min<sup>-1</sup> para o gás auxiliar e de nebulização, respectivamente. Para determinação de ferro e cobre foram utilizados os comprimentos de onda de 373,486 nm e 324,754 nm, respectivamente.

### **3.2.2 Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier no modo refletância total atenuada (FTIR-ATR)**

Buscando a investigação dos grupos funcionais e estruturais das ligações presentes nos materiais sintetizados foram realizadas análises a partir de um espectrômetro FTIR com acessório ATR do Centro de Prospecção e Análises Químicas (CAPQ) da UFLA. Os espectros foram registrados na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, sendo realizadas medidas com resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup> e 32 varreduras para compor cada espectro.

### **3.2.3 Ponto de carga zero (PCZ)**

Para determinar o pH em que a superfície dos óxidos apresentava carga neutra foi realizado o PCZ dos mesmos. Para isso, a partir de uma solução 0,1 molL<sup>-1</sup> de KCl ajustou-se o valor do pH utilizando soluções de NaOH e HCl, ambas na concentração de 0,1 molL<sup>-1</sup>, sendo obtidas 12 soluções com valores de pH entre 1 e 12. Após a etapa de ajuste de pH, foi adicionado à 10 mL das soluções com as condições de pH ajustadas, 10 mg dos óxidos, sendo a mistura mantida em agitação por 24h. Com esse tempo, espera-se que seja estabelecido o equilíbrio entre as cargas superficiais do material e a solução, sendo então medido o valor do pH final.

Para obtenção dos valores de PCZ foram plotados gráficos dos valores de pH inicial *versus* pH final das soluções, sendo o valor do PCZ calculado através da média dos pontos em que os valores pH de se mantiveram próximos (MIMURA; VIEIRA; MARTELLI; GORGULHO, 2010).

#### **3.2.4 Análises térmicas**

O comportamento dos óxidos quando submetidos a um tratamento térmico foi avaliado através das análises termogravimétricas (TGA) e análises térmicas diferenciais (DTA), as quais foram realizadas a partir de um equipamento Mettler Toledo TG/DSC1 Shimadzu disponível no Centro de Prospecção e Análises Químicas (CAPQ) da UFLA. Para as análises foram empregadas cerca de 10,0 mg de amostra, passando por um aquecimento de 42 a 900 °C a uma taxa de 10°C min<sup>-1</sup> em atmosfera de ar sintético.

#### **3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)**

A partir dos testes catalíticos e adsorptivos verificou-se baixa influência do tempo de moagem para os materiais obtidos através da metodologia mecanoquímica, diante disso, para as análises de SEM o óxido puro e o óxido com cobre obtidos pelo menor tempo de moagem foram selecionados (Mt-10 e MtCu-10), bem como os dois materiais obtidos por coprecipitação (Mt-cop e MtCu-cop). Sendo assim, a análise por SEM foi realizada na UNESP de Araraquara – SP para os materiais Mt-10, Mt-cop, MtCu-10 e MtCu-cop, visando avaliar as características morfológicas dos mesmos. Para isso, empregou-se um microscópio eletrônico de varredura MEV-FEG, JEOL-7500F, usando uma tensão de 2,0 kV.

#### **3.2.6 Isotermas de fisissorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>)**

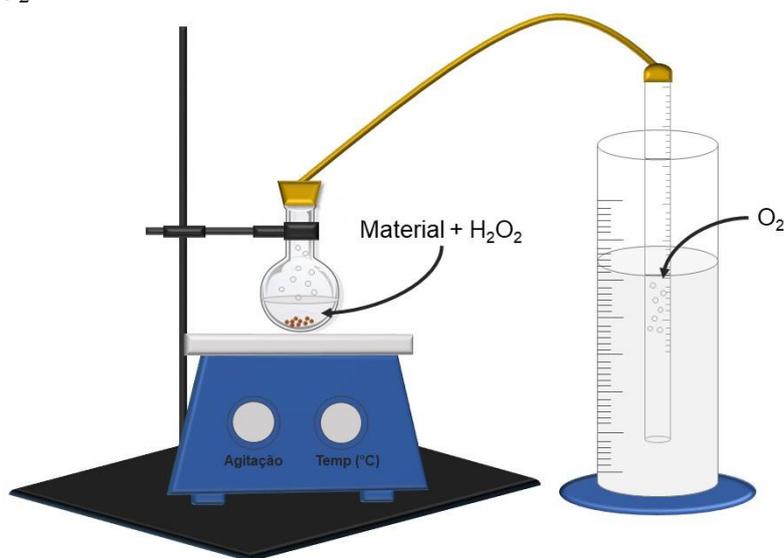
Para avaliar a área superficial e características referentes a porosidade dos óxidos Mt-10, MtCu-10, Mt-cop e MtCu-cop também foram selecionados, sendo as análises realizadas na UNESP de Araraquara – SP utilizando um equipamento ASAP 2010 Micromeritics. As isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> foram obtidas a 77 K, sendo a amostra previamente tratada com sob vácuo a 150°C por 12h. Assim, pode-se obter a área superficial dos óxidos a partir da equação BET e a distribuição de diâmetro de poros através do método BJH.

### 3.3 Testes catalíticos e adsortivos

#### 3.3.1 Decomposição de $\text{H}_2\text{O}_2$

Para o teste de decomposição de peróxido de hidrogênio foi utilizado um sistema equalizador de pressão conforme ilustrado na Figura 4. Assim, 30,0 mg de material foram adicionados a 2,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  50% e 5,0 mL de água destilada, sendo a mistura levada a um sistema fechado e submetida a agitação magnética constante a temperatura de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . A partir do deslocamento de água em um sistema equalizador de pressão, o volume de  $\text{O}_{2(\text{g})}$  liberado a partir da reação entre o catalisador e o peróxido foi acompanhado, sendo feito o monitoramento em intervalos de 30 segundos durante 30 minutos.

Figura 4 – Esquema do sistema equalizador de pressão utilizado para os testes de decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



Fonte: Do autor (2020).

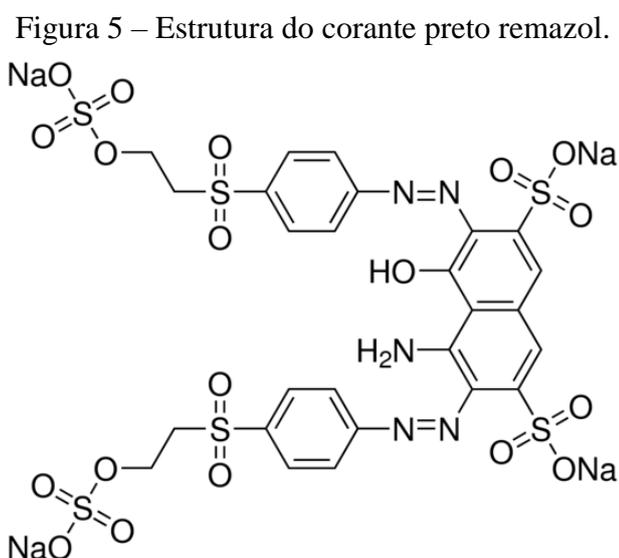
Após esse tempo, a fim de verificar a possível lixiviação do catalisador, a mistura da reação anterior foi centrifugada, 5,0 mL do sobrenadante foi recolhido, e em seguida foi adicionado a este 2,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  50%, sendo a mistura levada novamente ao sistema fechado para monitoramento da produção de  $\text{O}_{2(\text{g})}$ . O acompanhamento da formação do gás também foi realizado em intervalos de 30 segundos durante 30 minutos.

Buscando elucidar os mecanismos de reação, o teste de evolução de  $\text{O}_{2(\text{g})}$  também foi realizado em meio orgânico, empregando 5,0 mL de solução de azul de metileno na concentração de  $50,0 \text{ mgL}^{-1}$  ao invés de água, seguindo os mesmos procedimentos descritos

anteriormente. O corante azul de metileno foi escolhido como um meio orgânico de modo que atue como um sequestrador de radicais, possibilitando elucidação do mecanismo de decomposição.

### 3.3.2 Testes adsortivos

Os testes adsortivos foram avaliados a partir de reações com o corante preto remazol (PR), cuja estrutura é ilustrada na Figura 5. Para avaliar a capacidade adsortiva dos óxidos foi feita a adição de 50,0 mg de cada material em 50,0 mL de solução de PR  $100,0 \text{ mgL}^{-1}$ , sendo a suspensão mantida em agitação constante em banho termostático a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . Em determinados intervalos de tempo, uma alíquota da suspensão foi recolhida, centrifugada, diluída e analisada no espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV-1800 em 598 nm. As alíquotas recolhidas apresentaram volumes pequenos de forma a não causar ao sistema alterações significativas relativas ao transporte de massas e a dispersão.



Fonte: Do autor (2020).

### 3.3.3 Testes catalíticos

Assim como os testes adsortivos, os testes catalíticos também foram realizados empregando o corante PR, sob agitação constante em banho termostático a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . Desse modo, a atividade catalítica dos materiais foi avaliada em reações Fenton heterogênea realizadas com 50,0 mg dos óxidos, 49,5 mL de PR  $100,0 \text{ mgL}^{-1}$  e 0,5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  50%,

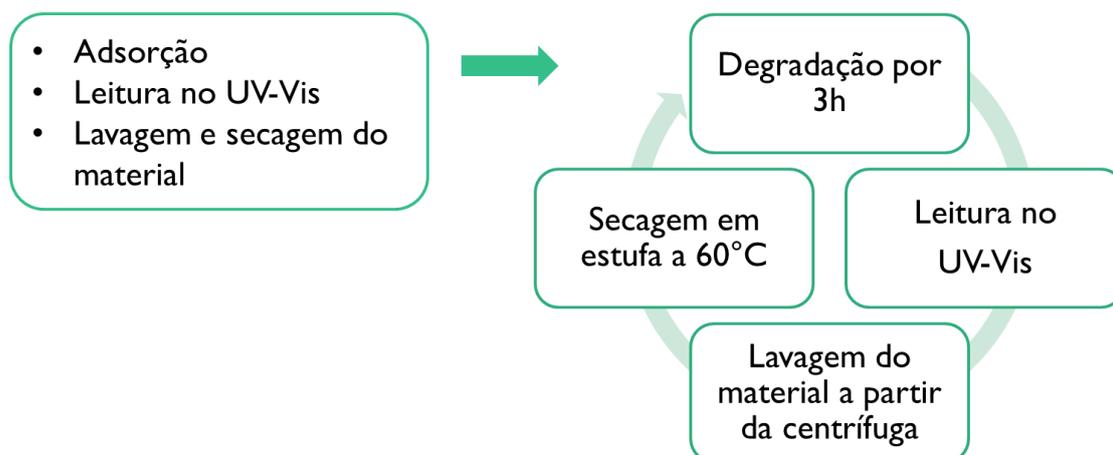
considerando as proporções de 10,0 mg de catalisador para 9,9 mL de solução de corante e 100,0  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (DOS SANTOS; GUIMARÃES; MESQUITA; GUERREIRO, 2016). A remoção do corante foi acompanhada a partir de um espectrofotômetro UV-VIS, assim como foi realizado para os testes adsortivos. O mesmo procedimento foi realizado na ausência do material a fim de se fazer o controle da remoção pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### **3.3.4 Reuso dos materiais**

Após os testes catalíticos e adsortivos os materiais MtCu-10 e MtCu-cop foram selecionados para os testes de reuso, nos quais foi utilizada solução de PR na concentração de 250,0  $\text{mgL}^{-1}$ . O aumento na concentração do corante em relação aos testes iniciais foi realizado visando reduzir a taxa de adsorção de modo a se avaliar melhor a capacidade catalítica dos materiais.

Uma etapa de adsorção seguida de dez ciclos de degradações consistiu no primeiro teste de reuso dos óxidos MtCu-10 e MtCu-cop, sendo avaliada a atividade catalítica dos materiais após a adsorção do corante, conforme esquema demonstrado na Figura 6. Assim, para cada um dos materiais, a etapa de adsorção foi realizada a partir de 100,0 mg do sólido e 100,0 mL da solução de corante, sendo a mistura mantida em agitação, a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  por três horas. Após esse período, uma alíquota da mistura foi coletada, centrifugada, o sobrenadante foi diluído e lido em espectrofotômetro UV-VIS. Após essa etapa, o sólido foi lavado, seco a  $60^\circ\text{C}$  e utilizado em ciclos consecutivos de degradação, nos quais utilizou-se o material resultante do ciclo anterior, a solução de corante e  $\text{H}_2\text{O}_2$  50%, sendo a reação realizada sob as mesmas condições e tempo da adsorção, seguindo as proporções mencionadas no item 3.3.3. Ao final de cada ciclo, a remoção do corante foi avaliada em espectrofotômetro UV-VIS, sendo o sólido lavado, seco e utilizado no ciclo seguinte.

Figura 6 – Adsorção seguida de ciclos consecutivos de degradação.



Fonte: Do autor (2020).

O segundo teste de reuso buscou verificar a capacidade adsorptiva de MtCu-10 e MtCu-cop após uma etapa de degradação. Para isso, foi realizada uma etapa de degradação seguida de uma etapa de adsorção, conforme esquema ilustrado na Figura 7. Para isso, a etapa de adsorção e a de degradação ocorreram conforme mencionado anteriormente, por 3h de reação, sendo o material lavado e seco após o ciclo de degradação para reutilização no ciclo de adsorção.

Figura 7 – Ciclo de degradação seguido de um ciclo de adsorção.



Fonte: Do autor (2020).

### 3.3.5 Carbono orgânico total (TOC)

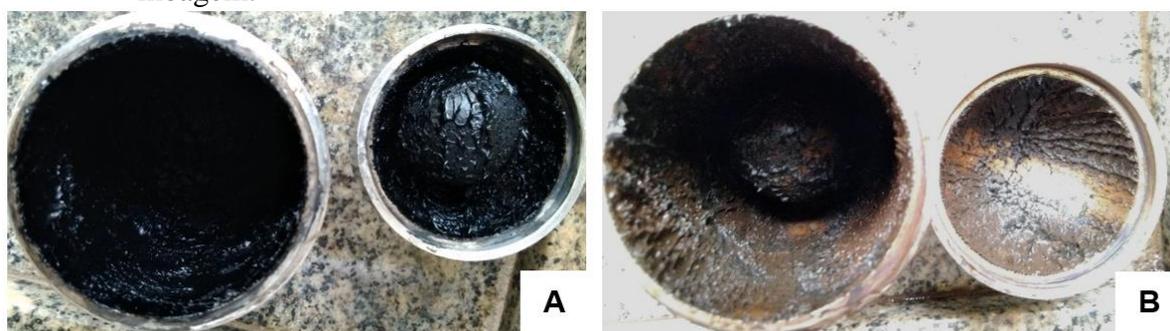
A avaliação da taxa de degradação e adsorção do corante PR também foi realizada a partir da taxa de mineralização, a qual foi obtida a partir da análise do TOC inicial das soluções do corante e após passarem pelos processos catalíticos e adsorptivos, para isso foi utilizado um equipamento Shimadzu 5000 A.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Síntese e obtenção dos materiais

A partir da etapa de síntese foram obtidos oito materiais, dois por coprecipitação e seis por mecanoquímica. Com relação aos materiais sintetizados por mecanoquímica, independentemente do tempo de moagem, foi verificado que os materiais puros preparados sem a adição de cobre (Mt-10, Mt-20 e Mt-30), apresentaram a cor preta após a segunda etapa de moagem (Figura 8 A), característica de magnetita (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Já para os materiais em que se adicionou cobre (MtCu-10, MtCu-20 e MtCu-30) uma coloração marrom escura foi observada (Figura 8 B). A alteração nas propriedades dos óxidos de ferro parcialmente substituídos pode ter relação direta com a presença do segundo elemento metálico e sua incorporação na estrutura cristalina do sólido. Nesse sentido, dois comportamentos podem ser esperados: (i) a presença do cobre na rede cristalina do óxido de ferro em fase magnetita, que pode ser responsável direto pela alteração na percepção de cor, sendo um forte indício do processo de substituição isomórfica (JIN; TIAN; NIE; ZHOU *et al.*, 2017; KREHULA; RISTIĆ; PETROVIĆ; KRATOFIL KREHULA *et al.*, 2019). Por outro lado, (ii) a presença de cobre pode ter conduzido à formação de uma mistura de óxidos de ferro, o que resultaria na alteração da coloração (KOMOVA; ODEGOVA; GORLOVA; BULAVCHENKO *et al.*, 2019).

Figura 8 – Materiais sintetizados por mecanoquímica no moinho após a segunda etapa de moagem.

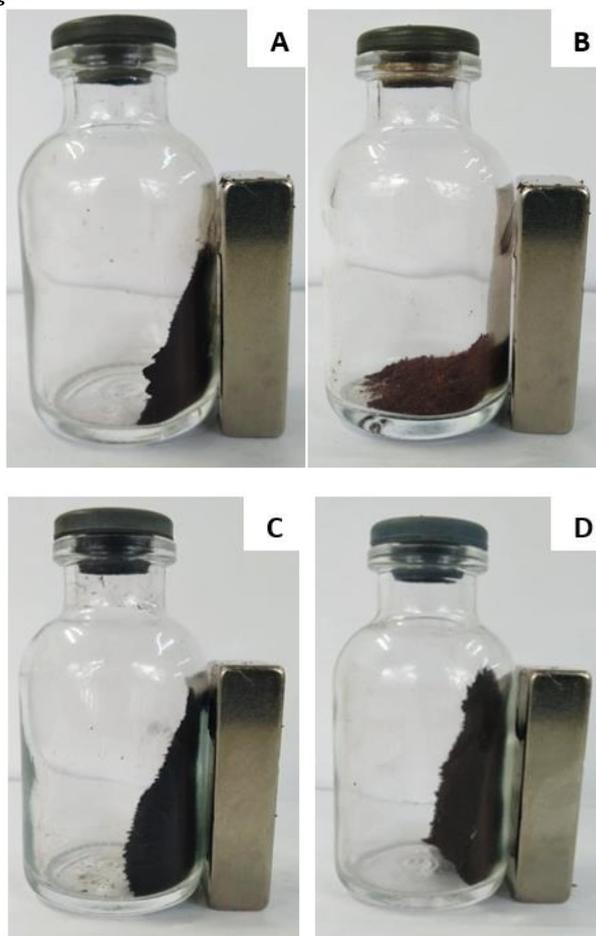


Legenda: (A) material sem adição de cobre; (B) material com cobre.  
Fonte: Do autor (2020).

Para todos materiais mencionados e também os óxidos obtidos pelo método de coprecipitação, a coloração e as características magnéticas podem ser visualizadas na Figura 9. Após os materiais obtidos *via* mecanoquímica passarem pelos processos posteriores de lavagem

e secagem, as diferenças entre as colorações se mantiveram, sendo a magnetita pura bem mais escura que a dopada. Quanto as características magnéticas, observou-se também que, na presença de um magneto permanente, uma maior quantidade dos óxidos de ferro puro é atraída em relação aos óxidos com cobre (Figura 9 A e B). A diminuição das propriedades magnéticas resultantes da adição de cobre, neste caso, pode estar associada a uma estrutura desordenada que pode ser causada pela inserção do íon  $\text{Cu}^{2+}$  (WANG; YANG; SONG; LI *et al.*, 2015). Além disso, o processo de síntese utilizado pode estar diretamente relacionado a essa alteração, sendo responsável por alterações estruturais que resultaram na redução da capacidade magnética desses materiais.

Figura 9 – Óxidos de ferro puros e com adição de cobre sintetizados *via* mecanoquímica e coprecipitação.



Legenda: (A) material sintetizado *via* mecanoquímica sem adição de cobre; (B) material sintetizado *via* mecanoquímica com cobre; (C) material sintetizado por coprecipitação sem adição de cobre; (D) material sintetizado por coprecipitação com cobre.

Fonte: Do autor (2020).

Com relação aos materiais obtidos por coprecipitação, o óxido de ferro puro (Figura 9 C) apresenta coloração escura semelhante a magnetita pura obtida por mecanoquímica (Figura 9 A). Já o óxido de ferro sintetizado com íons cobre (Figura 9 D) apresentou coloração mais escura quando comparado aos materiais dopados sintetizados *via* mecanoquímica (Figura 9 B), além de apresentar características magnéticas semelhantes aos óxidos de ferro puros. Sendo assim, as diferenças entre as propriedades magnéticas e a coloração dos óxidos de ferro com íons cobre apresentam um forte indício da formação de fases de óxido de ferro distintas entre esses materiais.

## 4.2 Caracterizações

### 4.2.1 Análise elementar por ICP-OES

Os resultados obtidos por ICP-OES para todos os materiais sintetizados estão apresentados na Tabela 1. Observa-se que a quantidade molar de ferro para os materiais puros obtidos *via* mecanoquímica em todos os tempos de moagem apresenta grande similaridade, entretanto verifica-se que essa quantidade de ferro é reduzida nos materiais em que se teve a adição de cobre, o que indica possível substituição do ferro pelos íons de cobre na rede cristalina dos óxidos. Além disso, pode-se calcular porcentagem de cobre em relação ao número de mols de ferro total. Com isso, nota-se que os resultados experimentais apontam coerência com o que foi proposto nas sínteses realizadas tanto por mecanoquímica quanto por coprecipitação, nas quais foram inseridos na síntese 20% de  $\text{Cu}^{2+}$  em relação ao número de mols total de ferro visando a substituição isomórfica. Assim, verifica-se que para os quatro materiais dopados o valor encontrado para a razão Cu/Fe se encontra muito próximo a 20%, indicando que quantidade de cobre inserida nos óxidos estão em conformidade com o que foi proposto.

Tabela 1 – Composição elementar de todos os materiais sintetizados via mecanoquímica e coprecipitação.

Materiais	Elementos (mol)		Cu/Fe (%)
	Fe	Cu	
Mt-10	0,2324	-	-
Mt-20	0,2480	-	-
Mt-30	0,2413	-	-
Mt-cop	0,2620	-	-
MtCu-10	0,1788	0,0330	18,47
MtCu-20	0,1760	0,0361	20,50
MtCu-30	0,1796	0,0378	21,02
MtCu-cop	0,2227	0,0420	18,85

Fonte: Do autor (2020).

Com esses resultados pode-se afirmar que as diferenças observadas nas propriedades magnéticas e na coloração dos óxidos com cobre sintetizados por coprecipitação e mecanoquímica não estão relacionadas à quantidade de cobre inserida na rede cristalina dos mesmos. Entretanto, nota-se que o número de mols de ferro e de cobre obtidos para o óxido MtCu-cop é um pouco superior aos valores encontrados para os óxidos MtCu-10, MtCu-20 e MtCu-30, os quais apresentaram valores semelhantes. Como o preparo das amostras para a análise foi realizado sob as mesmas condições para todos os materiais, acredita-se que a diferença nesses valores pode estar associada a presença de mais oxigênio e hidrogênio na estrutura dos materiais com cobre obtidos por mecanoquímica, resultando na menor concentração de ferro e cobre nas amostras analisadas. Com isso e com as características observadas para esses óxidos quanto a coloração e as propriedades magnéticas, pode-se esperar uma possível formação de fases de ferro hidroxiladas. Já para os óxidos puros essa diferença não foi observada, sendo que a quantidade de ferro nos materiais sintetizados pelas duas metodologias se encontram bem próximos.

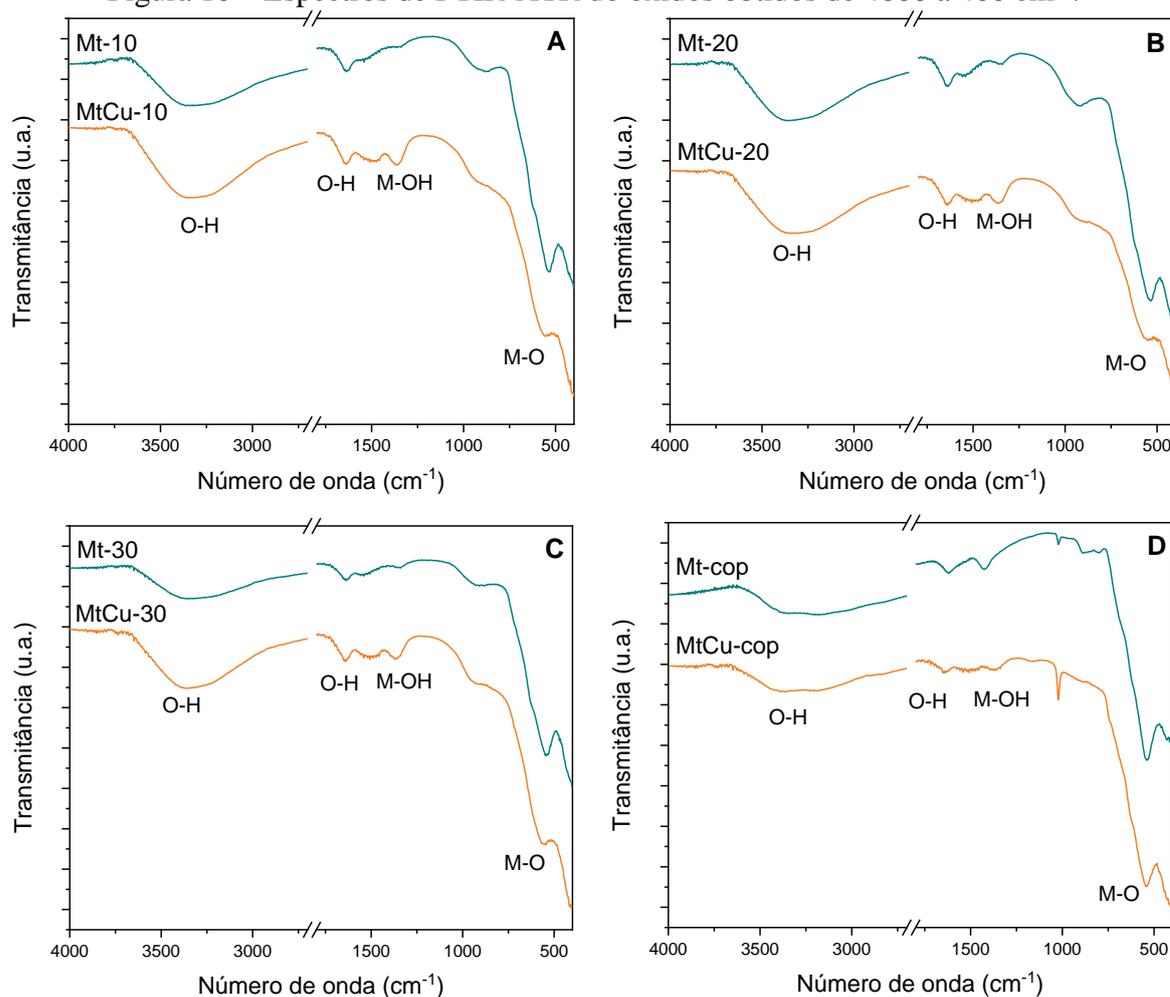
#### 4.2.2 FTIR-ATR

A avaliação dos grupos funcionais dos materiais foi realizada por FTIR-ATR, os resultados estão apresentados na Figura 10 (A-D). Os espectros dos óxidos sintetizados por mecanoquímica estão agrupados de acordo com o tempo de moagem (Figura 10 A-C) e, para comparação, as magnetitas obtidas pelo método de coprecipitação são apresentados na Figura

10 D. Para todos os materiais observa-se a presença das bandas entre  $3600-3000\text{ cm}^{-1}$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$  que podem ser atribuídas a vibrações de estiramento O-H presentes na superfície do óxido. A presença dessas bandas pode estar relacionada a presença de água adsorvida na superfície dos materiais, sendo também características de algumas fases de óxidos de ferro, tais como a goethita. Para os materiais com cobre sintetizados *via* mecanoquímica essas bandas são mais intensas, podendo ser um indício da presença de outras fases de ferro, sobretudo aquelas hidroxiladas, o que também foi suposto a partir dos resultados da análise elementar. Além disso, pode ser observada, para esses materiais, a presença de uma banda em  $1400\text{ cm}^{-1}$ , a qual pode ser associada tanto a vibrações de M-OH (M- Metal) quanto a presença de nitrato, o que seria resultado do uso de nitrato de cobre nas sínteses. Nas regiões de baixa frequência, entre  $750$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ , em todos os materiais são observadas bandas que são compatíveis com vibrações M-O (M-Metal). Nessa mesma região, para os materiais contendo cobre nota-se um deslocamento dessas bandas para menores frequências e a deformação das mesmas, o que pode indicar a presença de cobre (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Com a observação dos espectros, verifica-se grande similaridade entre os óxidos puros sintetizados *via* mecanoquímica, o que também pode ser notado para os óxidos com cobre sintetizados pelo mesmo método. Com isso, nota-se que o tempo de moagem não resultou em diferenças significativas com relação aos grupos funcionais superficiais desses materiais. Já quando se compara esses óxidos com aqueles obtidos por coprecipitação, pode-se perceber a presença das mesmas bandas, embora algumas diferenças possam ser notadas com relação ao perfil do espectro. Dentre essas diferenças, pode-se mencionar a redução da banda entre  $3600-3000\text{ cm}^{-1}$ , associada a ligações O-H, e a presença de uma banda próxima a  $1000\text{ cm}^{-1}$  que pode ser associada a vibrações de M-OH da fase goethita, sendo esta mais intensa para o material MtCu-cop.

Figura 10 – Espectros de FTIR-ATR do óxidos obtidos de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .



Legenda: (A, B e C): óxidos de ferro puros e com cobre obtidos a partir da metodologia mecanoquímica, (D): óxido de ferro puro e com cobre obtidos por coprecipitação.  
 Fonte: Do autor (2020).

### 4.2.3 Ponto de carga zero

Buscando elucidar as propriedades dos óxidos relativas a suas cargas superficiais provenientes de suas características ácidas ou básicas, determinou-se o PCZ, sendo os resultados obtidos ilustrados na Figura 11 (A-H). Com isso, tem-se a determinação do pH no qual o número de cargas superficiais positivas e negativas são iguais, resultando em uma carga superficial neutra. Diante do valor de PCZ, sabe-se que abaixo desse valor as cargas superficiais positivas são predominantes, e em valores acima do PCZ tem-se o predomínio de cargas negativas (SAEIDI; KOPINKE; GEORGI, 2020; ZHENG; LI; LIU; XU, 2020).

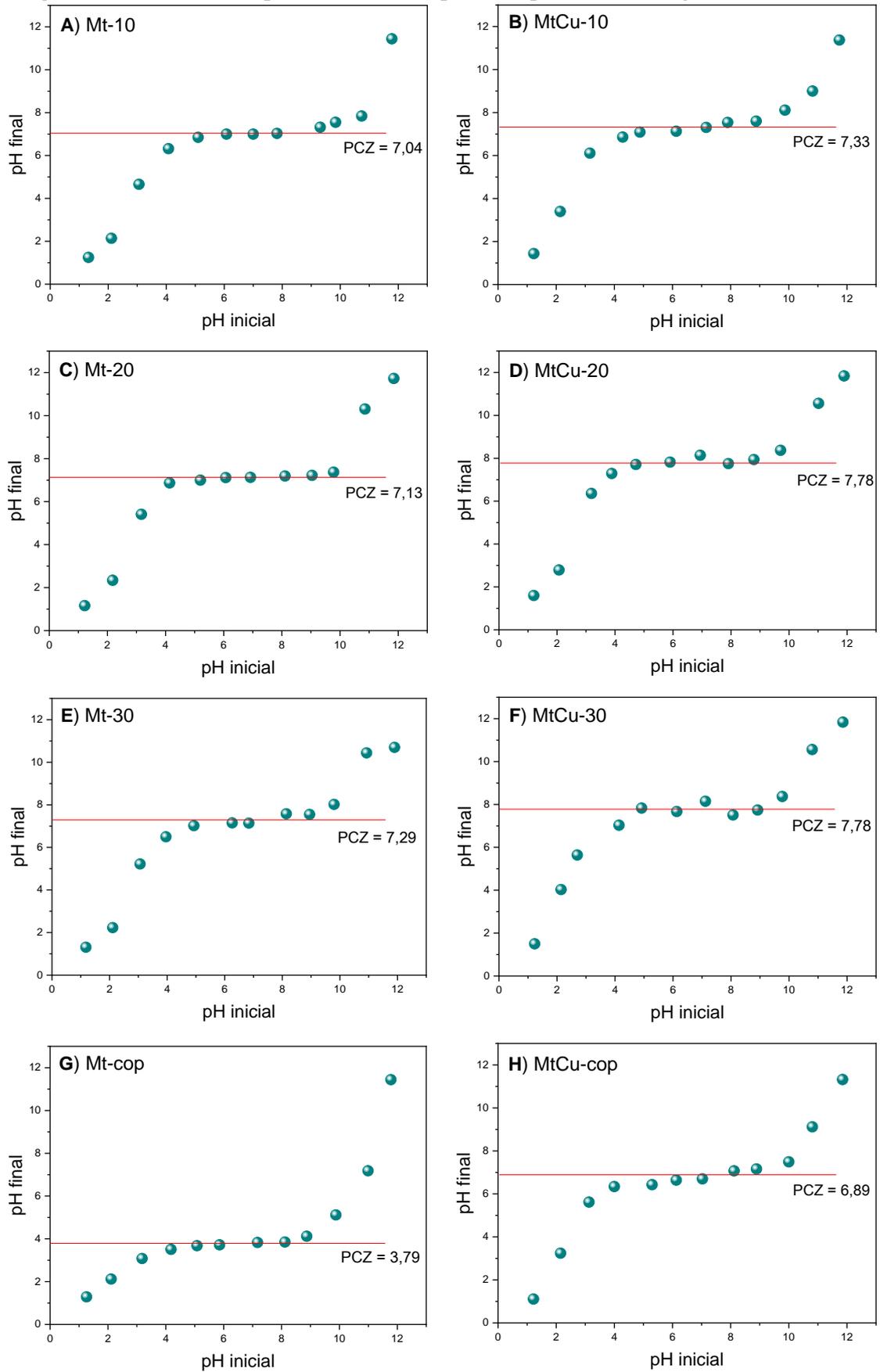
Para óxidos de ferro, tais como a magnetita, a carga superficial afeta diretamente em seu desempenho, uma vez que podem influenciar nas condições de agregação, interação com moléculas alvo e reatividade. Os óxidos de ferro são sólidos anfóteros, nos quais as variações

em suas cargas superficiais ocorrem em sítios Fe-OH, a partir de reações de protonação (Equação 6) ou desprotonação (Equações 7 e 8) da hidroxila. Com isso, podem haver a presença de grupos ácidos, os quais podem doar prótons, ou grupos básicos, que podem aceitar prótons (DAVODI; JAHANGIRI; GHORBANI, 2019; DEMANGEAT; PÉDROT; DIA; BOUHNIK-LE-COZ *et al.*, 2018; HSU; LEE; HSU; WANG *et al.*, 2014; TOMBÁ CZ; FARKAS; FÖLDESI; SZEKERES *et al.*, 2016).



Conforme os resultados ilustrados na Figura 11, verifica-se um patamar nas curvas de pH inicial por pH final, o qual demonstra um efeito tamponante causado pelas cargas superficiais dos materiais. A partir da média dos pontos que constitui cada patamar obtém-se o PCZ dos óxidos (MIMURA; VIEIRA; MARTELLI; GORGULHO, 2010). Assim, verificou-se que os materiais sintetizados *via* mecanoquímica e o óxido com cobre sintetizado por coprecipitação apresentam PCZ próximos de 7,00, enquanto o óxido Mt-cop apresentou PCZ de 3,79. Com exceção de Mt-cop, os demais resultados encontrados se mostram em conformidade com o que é apresentado na literatura, onde verifica-se que, em geral, o PCZ para óxidos de ferro se encontra numa faixa entre 6,0 e 10,0 (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). De forma específica, para magnetitas são verificados valores de PCZ comumente entre 6,4 e 8,0 (KOSMULSKI, 2016). Entretanto, foi relatada a possibilidade de ocorrer algumas exceções, como pode ter ocorrido para Mt-cop, sendo mencionados valores entre 3,8 e 9,9 para PCZ desses óxidos, sendo a variação desse valor resultante do modo de preparação do óxido, bem como das suas condições de dispersão (HSU; LEE; HSU; WANG *et al.*, 2014).

Figura 11 – Gráficos de pH inicial versus pH final para determinação do PCZ dos óxidos.



Fonte: Do autor (2020).

Se tratando do menor valor de PCZ do óxido Mt-cop, uma possível explicação seria a presença de íons  $\text{Cl}^-$ , provenientes do processo de síntese, que permaneceram em sua estrutura e em sua superfície. Com relação a isso, foi verificado que a presença de íons é capaz de alterar o PCZ de óxidos de ferro, sendo relatado que um determinado óxido obtido a partir de cloreto de ferro (III) apresentava PCZ de 5,5 e após ser lavado com NaOH para remoção dos íons  $\text{Cl}^-$  seu PCZ passou a ser 7,2. Entretanto, mesmo com a remoção dos ânions superficiais a partir da lavagem, com o tempo, os  $\text{Cl}^-$  presentes no interior do óxido se difundiram novamente para a superfície reduzindo o valor do PCZ (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Apesar de todos os demais óxidos terem sido obtidos a partir de sais de cloreto de ferro, somente Mt-cop apresentou um menor valor de PCZ, o que pode ter ocorrido devido a estrutura do óxido em questão, a qual foi capaz de reter maior quantidade de ânions, os quais foram resistentes ao processo de lavagem.

Além disso, outra explicação seria o óxido Mt-cop ter adquirido mais defeitos superficiais a partir de seu modo de síntese. Com isso, deve apresentar mais átomos de ferro insaturados na superfície, os quais puderam se coordenar a hidroxilas, que se apresentam predominantemente na forma protonada, resultando em um menor valor de PCZ quando comparados aos demais óxidos.

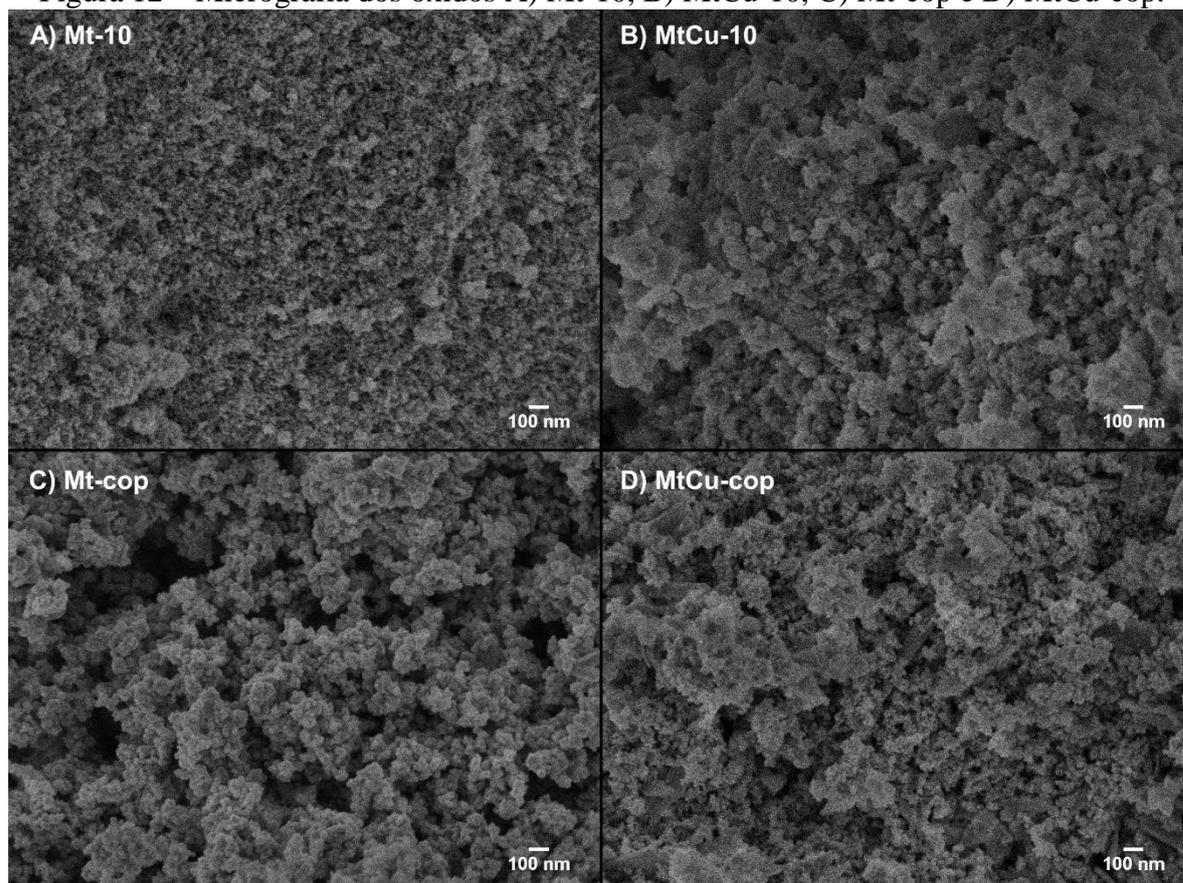
Outro ponto que se pode observar com relação aos resultados obtidos é referente ao maior valor de PCZ dos óxidos contendo cobre, uma vez que, quando se compara os óxidos obtidos por meio da mesma metodologia de síntese, para todos os casos, o que contém cobre apresenta um maior valor de PCZ do que o óxido puro. Se tratando desse aspecto, para os óxidos sintetizados por mecanoquímica essa diferença é pouco acentuada, já para os óxidos obtidos por coprecipitação, o óxido puro apresentou um PCZ de 3,79 enquanto para o dopado o PCZ foi de 6,89, ficando mais evidente tal diferença. Com relação a isso, verificou-se que diversos óxidos de cobre apresentam valores de PCZ mais elevados do que os óxidos de ferro (KOSMULSKI, 2009). Assim, acredita-se que a inserção de cobre na estrutura dos óxidos de ferro pode levar a um maior PCZ, o que seria característico dos óxidos de cobre puro (KOSMULSKI, 2012).

#### **4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)**

Com as imagens obtidas a partir da SEM, ilustradas nas Figura 12, pode-se avaliar algumas propriedades morfológicas dos materiais. Assim, nota-se que os óxidos puros, Mt-10 e Mt-cop, apresentam superfície irregular com formação de aglomerados com forma

predominantemente esférica, o que é característico de magnetita (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Com relação a formação dos cristais, percebe-se a partir das micrografias que o óxido de ferro puro obtido por mecanoquímica apresenta cristais de menor tamanho quando comparado ao óxido sintetizado *via* coprecipitação, o que pode ser um resultado direto do processo de síntese.

Figura 12 – Micrografia dos óxidos A) Mt-10, B) MtCu-10, C) Mt-cop e D) MtCu-cop.



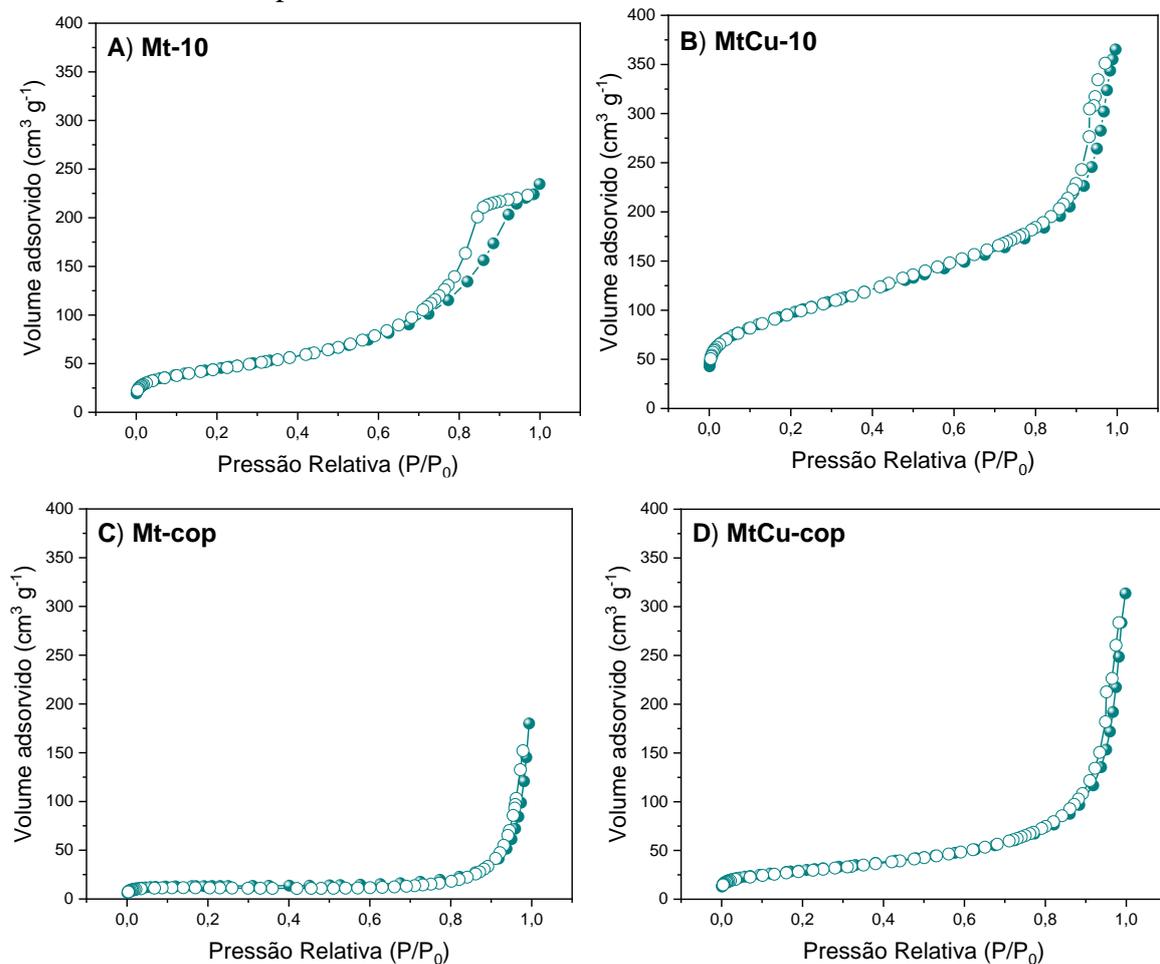
Fonte: Do autor (2020).

Se tratando dos materiais com cobre, MtCu-10 e MtCu-cop, um perfil semelhante aos óxidos mássicos é observado, entretanto o formato esférico dos aglomerados não é bem definido, apresentando algumas estruturas em forma de placas, em especial para MtCu-10. Esse comportamento para óxidos de ferro com cobre também foi observado por outros autores, sendo verificada a ausência de uma forma bem definida para óxidos dopados cobre em que a alta energia superficial é relatada como fator responsável pela aglomeração das partículas desse tipo de óxido (EMÍDIO; HAMMER; NOGUEIRA, 2020; MORALES; VELÁSQUEZ; URQUIJO; BAGGIO, 2011).

#### 4.2.5 Isotherma de fisissorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>)

As isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> foram realizadas para os materiais Mt-10, MtCu-10, Mt-cop e MtCu-cop, sendo apresentadas na Figura 13. Comparando os dois materiais obtidos por mecanoquímica, Mt-10 e MtCu-10, observa-se um aumento mais intensificado de adsorção de N<sub>2</sub> em regiões de alta pressão relativa, sendo o volume de gás adsorvido significativamente maior para o óxido contendo cobre em sua estrutura. Para óxido Mt-10 um loop de histerese do tipo H2 pode ser observado, o que caracteriza materiais com estrutura de poros mais complexa, não bem definidos. Diante disso, nota-se que, para esse material, a isoterma é compatível o perfil tipo IV segundo a IUPAC, o que caracteriza sólidos com a presença de mesoporos. Já para o material MtCu-10 não é observada a presença de uma histerese de forma evidente, o que faz com que sua isoterma seja mais semelhante ao perfil tipo II. Para os materiais obtidos por coprecipitação, Mt-cop e MtCu-cop, também se observa uma intensificação do volume de N<sub>2</sub> adsorvido em regiões de alta pressão relativa, o que ocorre de forma mais acentuada para o óxido com cobre, assim como ocorreu para os materiais obtidos por mecanoquímica. A presença de histerese também não é verificada para os óxidos Mt-cop e MtCu-cop. Assim, é possível constatar que esses materiais também apresentam isoterma com perfil semelhante ao tipo II (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; HUANG; XU; MA; CHEN, 2018; THOMMES; KANEKO; NEIMARK; OLIVIER *et al.*, 2015).

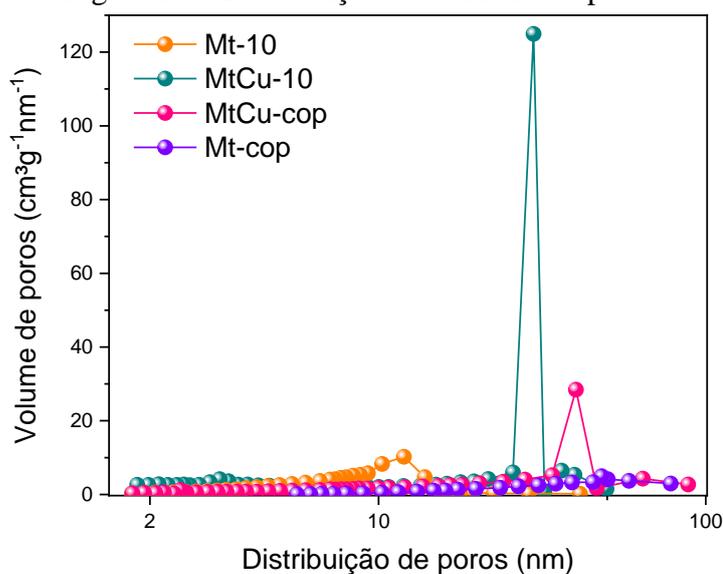
Figura 13 – Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> de A) Mt-10, B) MtCu-10, C) Mt-cop e D) MtCu-cop.



Fonte: Do autor (2020).

Através do método BJH pode-se obter a distribuição de diâmetro dos poros, ilustrada na Figura 14. Por meio da distribuição pode-se confirmar, para o material Mt-10 a presença de mesoporosidade indicada pela isoterma, uma vez que este apresenta maior número de poros próximos a 11,96 nm. Para os materiais MtCu-10 e MtCu-cop também foi observado um maior número de poros na região de mesoporosidade, sendo que para MtCu-10 um maior número de poros em torno de 29,78 nm é observada e para MtCu-cop os poros se encontram próximos a 40,17 nm. Já para Mt-cop não é observada uma distribuição uniforme dos poros.

Figura 14 – Distribuição de diâmetro de poros.



Fonte: Do autor (2020).

Na Tabela 2 são apresentados os dados referentes a área superficial obtida a partir da equação BET e volume de poros para os materiais. A partir dos dados é possível notar, comparando materiais obtidos pela mesma metodologia, um aumento significativo na área superficial daqueles contendo cobre, MtCu-10 e MtCu-cop, em relação aos óxidos de ferro puros, Mt-10 e Mt-cop, sendo verificado também o aumento do volume de poros dos óxidos com cobre em relação aos puros. Com isso, pode-se dizer que, para as duas metodologias, a inserção de cobre pode ter ocasionado durante o processo de síntese a redução do tamanho de partículas e uma maior porosidade, resultando na maior área superficial do óxido contendo cobre (WANG; YANG; SONG; LI *et al.*, 2015).

Tabela 2 – Áreas superficiais específicas e volume de poros dos materiais Mt-10, MtCu-10, Mt-cop e MtCu-cop.

Material	Área superficial ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	Volume de poros ( $\text{m}^3\text{g}^{-1}\text{Å}^{-1}$ )
Mt-10	161,5174	0,126080
MtCu-10	350,3159	0,230835
Mt-cop	43,1089	0,023497
MtCu-cop	106,4252	0,078756

Fonte: Do autor (2020).

Ao comparar materiais obtidos pelas duas metodologias, nota-se que aqueles obtidos por mecanoquímica apresentam área superficial e volume de poros significativamente maiores que aqueles obtidos por coprecipitação. Os maiores valores de área superficial também podem

ser notados quando se compara ao que normalmente é encontrado para esse tipo de material na literatura. Para magnetitas são relatadas áreas superficiais entre 4 e 100 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, sendo essa variação diretamente influenciada pelo processo de síntese, sendo verificadas áreas superficiais de 15,90 e 45,00 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> para magnetitas puras. Diante disso, nota-se que o óxido Mt-10 apresenta valor de área superficial relativamente maior, de 161,5174 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, enquanto o óxido Mt-cop apresenta uma área em conformidade com aquilo que é relatado, de 43,1089 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Para os óxidos com cobre o mesmo pode ser observado, sendo que para MtCu-10 também é observada uma área superficial significativamente maior quando se compara com valores de magnetitas com cobre encontrados na literatura, sendo encontrados valores de 58,00; 89,40 e 116,50 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, enquanto para MtCu-10 a área obtida foi de 350,3159 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Já o óxido MtCu-cop apresenta uma área de 106,4252 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, estando em conformidade com os valores relatados (ANDRADE NETO; NASCIMENTO; CORREA; BOHN *et al.*, 2020; CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; EMÍDIO; HAMMER; NOGUEIRA, 2020; HUANG; XU; MA; CHEN, 2018; KHALAF; AL-AMER; ABD EL-LATEEF, 2019).

Diante disso, pode-se verificar que as sínteses realizadas através da mecanoquímica podem ter conferido aos materiais maior área superficial, o que pode ser resultado do menor tamanho de partículas causado pelos processos de moagem a partir dos quais os óxidos são sintetizados. Esses resultados demonstram uma grande vantagem da metodologia mecanoquímica, uma vez que tanto para a catálise quanto para processos adsorptivos a área superficial é um fator de extrema importância, o qual pode ser capaz de potencializar os resultados a serem obtidos.

#### 4.2.6 Análises térmicas

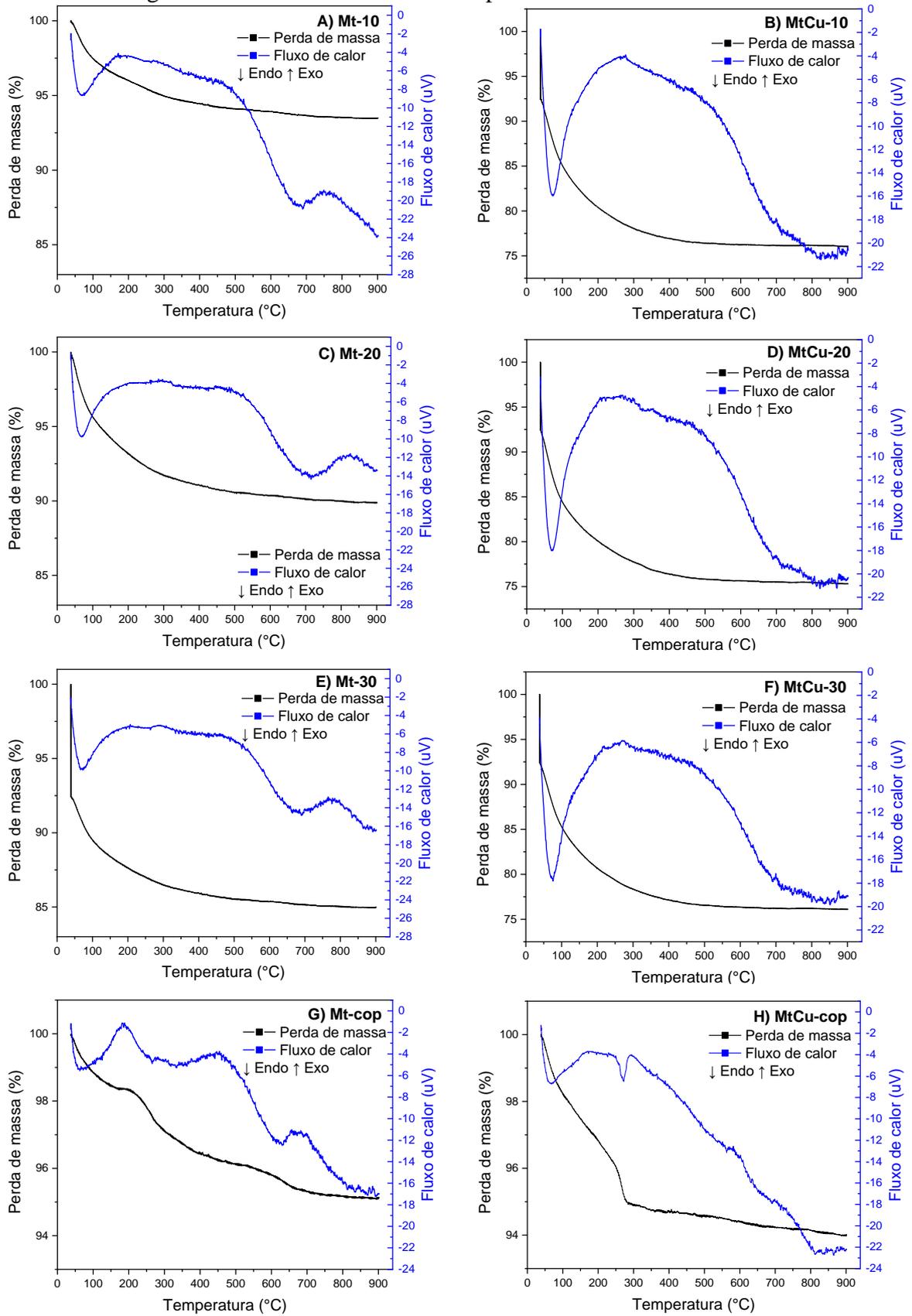
A partir das curvas de TGA e DTA obtidas para os materiais, ilustradas na Figura 15, é possível notar algumas regiões de perdas de massa associadas a eventos térmicos observados através do DTA. Com relação a isso, sabe-se que para regiões entre 100 e 200°C a redução da massa pode estar associada a perda de água residual e outras moléculas que podem estar fisicamente adsorvidas ao material. Em regiões entre 250 e 400°C as perdas de massas estão associadas a desidroxilação, para óxidos que contêm OH estrutural. Já em regiões de maiores temperaturas, as perdas de massa são características de transformações de fase (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; LESIAK; RANGAM; JIRICEK; GORDEEV *et al.*, 2019).

Com relação as perdas de massa observadas para os materiais, de forma geral, todos apresentaram uma perda de massa inicial, próxima a 100°C, acompanhada de um evento

endotérmico observado no perfil das curvas de DTA, sendo correspondente a água adsorvida nos mesmos. Para os óxidos puros, Mt-10, Mt-20 e Mt-30, obtidos *via* mecanoquímica essa perda de massa se manteve entre 10 e 15%, já para os óxidos com cobre sintetizados através dessa mesma metodologia, MtCu-10, MtCu-20 e MtCu-30, essa perda de massa inicial foi mais acentuada, estando próxima a 25%. Considerando ainda a metodologia mecanoquímica, próximo a 700°C, observa-se nas curvas de DTA dos óxidos puros um evento endotérmico que pode ser associado a conversão do  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ . Para os três óxidos com cobre sintetizados através dessa mesma metodologia esse evento não é observado, diante disso, pode-se supor que os íons  $\text{Fe}^{2+}$  utilizados na síntese desses óxidos podem ter oxidado ao longo do processo de síntese resultando na formação predominante de uma fase de ferro distinta da magnetita, o que pode estar relacionado também a maior perda de massa inicial dos óxidos dopados quando comparado os óxidos puros.

Se tratando dos óxidos obtidos por coprecipitação, tanto o óxido puro Mt-cop quanto o óxido dopado MtCu-cop apresentaram uma perda de massa inicial de 2%. Posteriormente, entre 250 e 300°C, pode-se notar para esses óxidos uma segunda perda de massa associada a um evento endotérmico, o que pode estar relacionado a possíveis grupos OH estruturais. Por fim, observa-se para o óxido Mt-cop, próximo a 700°C, uma perda de massa na curva de TGA também associada a um evento endotérmico na curva de DTA, estando relacionado a conversão do  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ . Para o óxido MtCu-cop uma discreta perda de massa é observada nessa região, juntamente com um evento endotérmico também pouco acentuado na curva de DTA, o que pode estar relacionado a uma menor quantidade de íons  $\text{Fe}^{2+}$  presente nesse óxido quando comparado aos óxidos puros.

Figura 15 – Curvas de TGA e DTA para os materiais sintetizados.



Fonte: Do autor (2020).

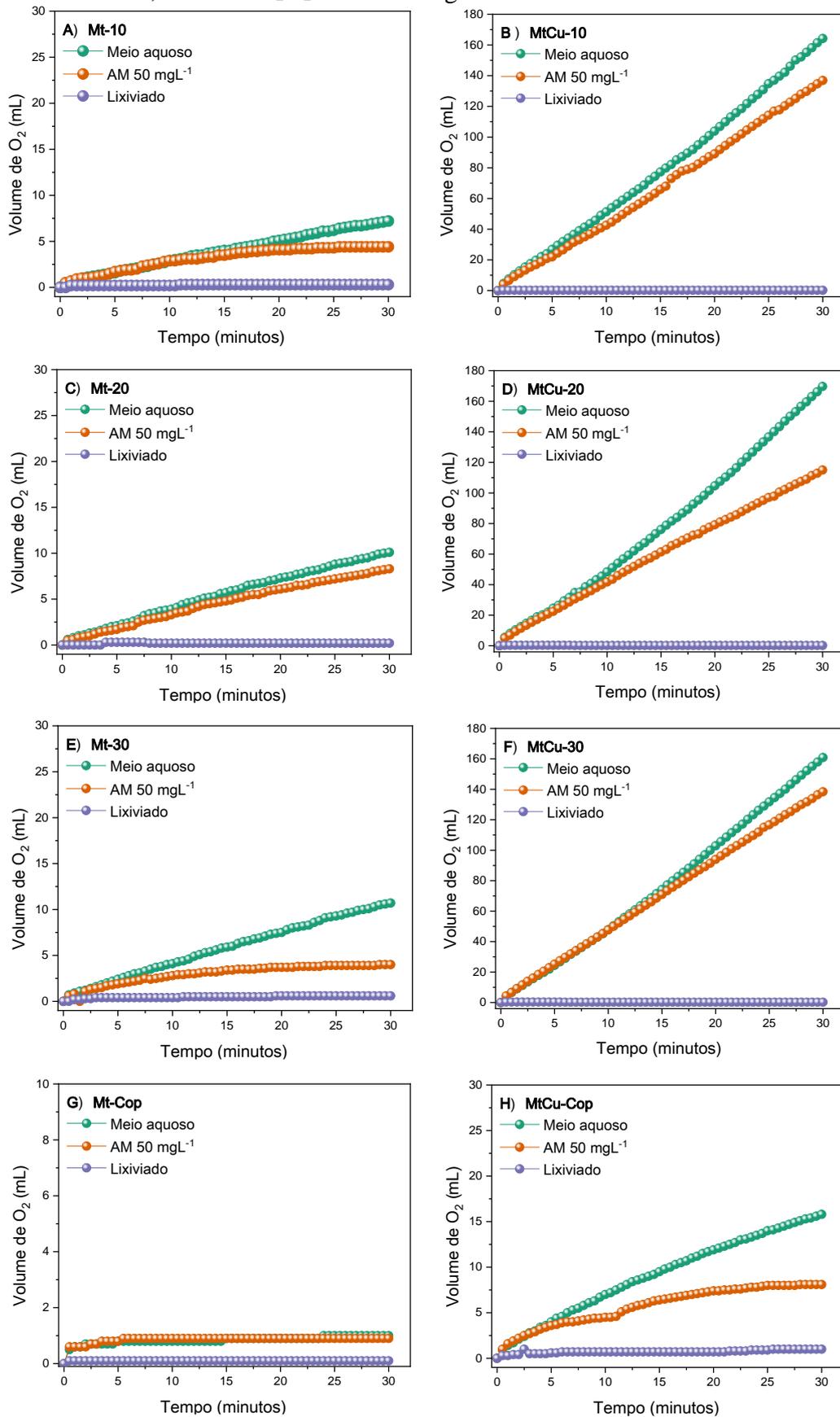
### 4.3 Testes catalíticos

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

Buscando uma investigação inicial a respeito da atividade catalítica dos materiais, uma possível proposta de mecanismo de decomposição do peróxido de hidrogênio e da ocorrência da catálise de forma heterogênea, foram realizados os testes de decomposição de peróxido de hidrogênio. Para isso, os oito óxidos sintetizados foram submetidos em testes realizados em meio aquoso e meio orgânico de azul de metileno, além da avaliação do lixiviado resultante da decomposição em meio aquoso, sendo monitorado em cada caso a formação de O<sub>2(g)</sub>. Os resultados são ilustrados na Figura 16 (A-H).

Considerando a proporcionalidade entre a atividade catalítica e a taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio, nota-se que os materiais contendo cobre (Figura 16 B, D, F e H) apresentaram atividade catalítica significativamente mais elevada quando comparada a atividade dos óxidos de ferro puro (Figura 16 A, C, E e G), o que é indicado pelo maior volume de O<sub>2(g)</sub> formado em meio aquoso (ISHTCHENKO; HUDDERSMAN; VITKOVSKAYA, 2003). Para os óxidos de ferro puro, um fator limitante na decomposição do peróxido de hidrogênio seria a regeneração de espécies Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>, sendo esta última a espécie atuante na decomposição. Dessa forma, a maior eficiência de redução de espécies de ferro seria primordial para aumentar a taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio (YOO; JANG; JOH; LEE, 2017). Nesse sentido, a maior atividade resultante da inserção de cobre nos óxidos de ferro pode ser explicada pela transferência de cargas entre os íons de ferro e cobre e pelos duplos estados de oxidação desses metais, o que contribui para redução de espécies de Fe<sup>3+</sup>. Assim, esses dois metais apresentam um efeito sinérgico na ativação do peróxido de hidrogênio, sendo os íons metálicos locais ativos para decomposição do peróxido de hidrogênio na superfície dos materiais (DOS SANTOS; GUIMARÃES; MESQUITA; GUERREIRO, 2016; LIANG; XIAO; WEI; YANG *et al.*, 2019).

Figura 16 – Decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com 5 mL de meio aquoso, azul de metileno ( $50 \text{ mgL}^{-1}$ ) ou lixiviado; 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  50% e 30 mg dos materiais.



Fonte: Do autor (2020).

Fazendo uma comparação individual entre os óxidos puros, observa-se que os obtidos por síntese mecanoquímica, Mt-10, Mt-20 e Mt-30, resultaram em 7,2; 10,1 e 10,7 mL de  $O_{2(g)}$  formados, respectivamente (Figura 16 A, C e E). Enquanto o volume de gás formado a partir do óxido Mt-cop foi 1,0 mL (Figura 16 G). Diante disso, é observada certa similaridade entre as magnetitas puras obtidas por mecanoquímica conforme o volume de oxigênio formado, enquanto a magnetita obtida por coprecipitação resultou na formação de um volume cerca de dez vezes menor. Dessa forma, constata-se que as metodologias de síntese empregadas certamente resultaram na formação de óxidos de ferro com propriedades diferentes, de forma que na metodologia mecanoquímica o tempo de moagem não resultou em diferenças tão acentuadas quanto se trata da atividade dos óxidos na decomposição do peróxido de hidrogênio em meio aquoso. Entretanto, quando comparada a metodologia de coprecipitação, as diferenças quanto a esse parâmetro de decomposição do peróxido e formação de  $O_{2(g)}$  foram mais evidentes, o que deve ser diretamente influenciado pela área superficial desses óxidos.

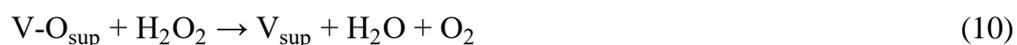
Com relação aos óxidos com cobre, verifica-se que os sintetizados via mecanoquímica, MtCu-10, MtCu-20 e MtCu-30, resultaram na formação de 164,2; 169,7 e 160,9 mL de  $O_{2(g)}$  (Figura 16 B, D e F), respectivamente, para as reações realizadas em água. A partir de tais valores nota-se a semelhança entre os volumes de gás formados com esses três materiais, o que demonstra certa equivalência entre as atividades catalítica dos mesmos em meio aquoso. Com isso, tem-se um indício da baixa influência do tempo de moagem em suas atividades, uma vez que essa mesma semelhança também foi observada para os óxidos puros. Diante disso, tem-se uma evidência da eficiência de um menor tempo de síntese para obtenção desses óxidos, uma vez que, quando se avalia a decomposição de  $H_2O_2$  em meio aquoso, o menor tempo de moagem se mostrou equivalente ao maior tempo de moagem, de forma que se possa realizar sínteses mais rápidas. Com isso, tem-se no tempo de síntese uma vantagem da metodologia mecanoquímica.

Comparando o volume de gás formado pelos óxidos com cobre obtidos por mecanoquímica com o volume resultante do óxido MtCu-cop (Figura 16 H), verifica-se que este último resultou na formação de 15,8 mL de  $O_{2(g)}$ , mais de dez vezes menos que os demais óxidos contendo cobre. A diferença entre a atividade dos óxidos dopados sintetizados por mecanoquímica e coprecipitação pode ser explicada a partir da área superficial dos mesmos, uma vez que a partir da análise de área superficial verificou-se que o óxido dopado obtido *via* mecanoquímica apresenta elevada área superficial, significativamente maior que a área encontrada para MtCu-cop. Isso sugere que muitos sítios ativos para decomposição do  $H_2O_2$

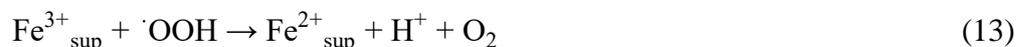
podem estar disponíveis na superfície desses materiais, resultando no elevado volume de  $O_{2(g)}$  formado.

Para avaliar a lixiviação dos metais provenientes dos catalisadores, o que resultaria em possíveis reações em fase homogênea, após os 30 minutos de reação em meio aquoso, a suspensão resultante do meio reacional foi recolhida, separada do sólido e submetida ao mesmo processo de decomposição de  $H_2O_2$ . A partir disso, os dados demonstram que a formação de  $O_{2(g)}$  foi insignificante para todos os materiais. Dessa forma, pode-se constatar que não há transferência da fase ativa dos catalisadores para o meio reacional, mesmo diante das condições de alta concentração de peróxido de hidrogênio na qual os óxidos de ferro são submetidos. Desta forma, é possível inferir que a catálise ocorre exclusivamente de forma heterogênea (COSTA; LELIS; OLIVEIRA; FABRIS *et al.*, 2003).

Por fim, os testes de decomposição de  $H_2O_2$  também foram realizados em solução contendo o corante orgânico azul de metileno na concentração de  $50 \text{ mgL}^{-1}$ , o que foi realizado buscando elucidar o mecanismo de decomposição. Dentre os mecanismos, a decomposição do  $H_2O_2$  pode ocorrer *via* (i) mecanismo de vacância e/ou (ii) mecanismo radicalar. No primeiro caso, vacâncias de oxigênio presentes na superfície do óxido atuam na ativação do  $H_2O_2$  resultando na formação de  $O_{2(g)}$  (Equações 9 e 10) (COSTA; LELIS; OLIVEIRA; FABRIS *et al.*, 2003):



Em contrapartida, no mecanismo radicalar, a presença de espécies parcialmente reduzidas na superfície do óxido, tais como o íon  $Fe^{2+}$ , irão atuar na ativação do  $H_2O_2$ , resultando na formação de radicais que podem vir a formar o  $O_{2(g)}$  (COSTA; LELIS; OLIVEIRA; FABRIS *et al.*, 2003). Esse processo pode ocorrer conforme proposto pelas Equações de 11 a 13:



Nesse sentido, se tratando de um mecanismo radicalar, quando se usa uma solução de um composto orgânico, tal como o azul de metileno, este pode atuar como um aceptor de radicais, sendo oxidado e inibindo a formação de  $O_{2(g)}$ . Dessa forma, a oxidação do composto orgânico e a decomposição do  $H_2O_2$  a  $O_{2(g)}$  serão processos competitivos, de modo que as espécies reativas formadas na superfície do óxidos podem atuar na formação de  $O_{2(g)}$  ou na oxidação da molécula orgânica. Sendo assim, na presença do composto orgânico, o volume de gás oxigênio formado deve ser menor quando comparada a reação em meio aquoso, em que não há a presença de compostos orgânicos para ocorrer tal competição (OLIVEIRA; RAMALHO; SOUZA; GONÇALVES *et al.*, 2008).

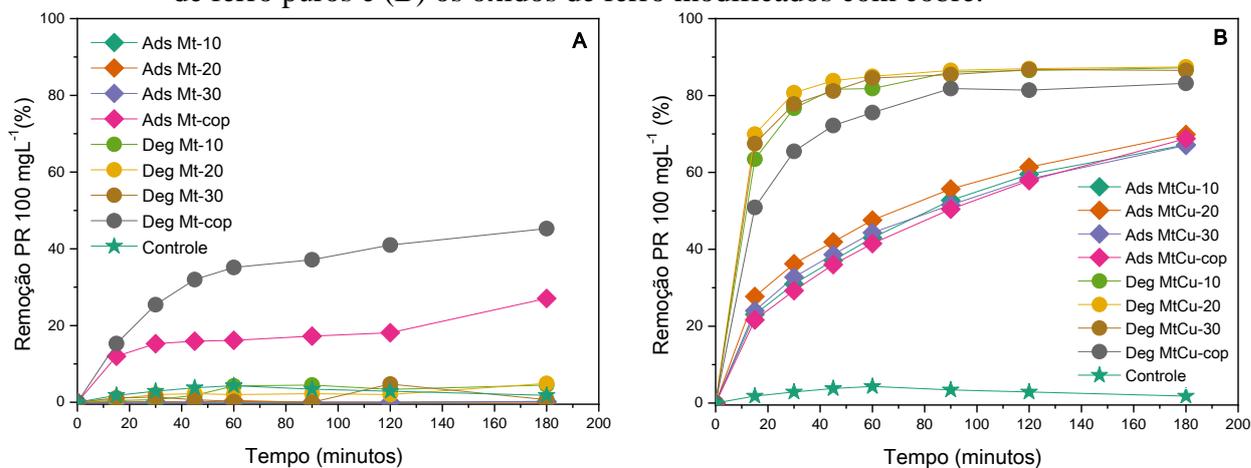
Diante disso, verifica-se que, com exceção do óxido Mt-cop, todos os demais catalisadores apresentaram uma redução na decomposição do  $H_2O_2$  em meio orgânico, o que é evidenciado pelo menor volume de  $O_{2(g)}$  formado (Figura 16). Assim, é sugerido que o mecanismo radicalar deve governar a reação de decomposição do  $H_2O_2$  para tais materiais.

Quanto ao óxido denominado Mt-cop, não foi observada a inibição significativa na decomposição do  $H_2O_2$  em meio orgânico. Enquanto em água a evolução foi de 1,0 mL, em meio orgânico o volume de  $O_{2(g)}$  formado foi de 0,9 mL. Portanto, a partir do que foi dito, pode-se dizer que o mecanismo que governa a decomposição nesse caso é *via* vacância. Nesse caso, não ocorre a inibição significativa da produção de  $O_{2(g)}$ , uma vez que este é formado diretamente a partir da conversão de oxigênios adsorvidos na superfície do óxido, não envolvendo a formação de radicais, mas sim a transferência de elétrons (Equações 9 e 10).

#### **4.3.2 Avaliação da atividade dos materiais para degradação e adsorção do corante preto remazol**

A fim de avaliar o potencial dos materiais na remoção de compostos orgânicos, testes catalíticos e adsorptivos foram realizados utilizando o corante PR na concentração de  $100\text{ mgL}^{-1}$  e os resultados estão apresentados na Figura 17.

Figura 17 – Cinéticas de adsorção e degradação do corante PR  $100 \text{ mgL}^{-1}$  com (A) os óxidos de ferro puros e (B) os óxidos de ferro modificados com cobre.



Fonte: Do autor (2020).

Para os óxidos puros (Figura 17 A), aqueles sintetizados via mecanoquímica não apresentaram atividades catalíticas e adsorptivas significativas para remoção do corante. Em contrapartida, o óxido sintetizado por coprecipitação, Mt-cop, foi capaz de adsorver 27% do corante em 3h de reação e degradar cerca de 45% no mesmo tempo.

Com relação aos óxidos de ferro substituídos com íons cobre (Figura 17 B), pode-se observar que todos apresentaram atividade na remoção do PR, tanto por adsorção quanto por degradação, sendo verificada certa similaridade entre os materiais nos dois processos. Se tratando da adsorção, os três óxidos sintetizados através da metodologia mecanoquímica e aquele sintetizado por coprecipitação apresentaram taxas de remoção bem próximas, entre 67 e 70%. Com isso, observa-se que, nesse aspecto, o tempo de moagem não resultou em diferenças significativas entre os óxidos MtCu-10, MtCu-20 e MtCu-30. Além disso, percebe-se que a metodologia de síntese também não implicou em diferenças significativas na capacidade adsorptiva dos materiais. Quanto a degradação, mais uma vez, os óxidos sintetizados *via* mecanoquímica apresentaram valores de remoção bem próximos, cerca de 87%, já o material MtCu-cop apresentou uma taxa de remoção de 83%. Diante disso, é constatado que os materiais modificados com íons cobre apresentam potencial tanto catalítico como propriedades adsorptivas para remoção do corante PR. Entretanto, percebe-se que o processo de degradação atinge seus valores máximos de remoção antes dos 90 min, sendo mais rápido que o processo de adsorção, além de promover uma maior taxa de remoção e causar a degradação do composto orgânico, enquanto na adsorção o que ocorre é apenas a transferência do corante da solução para a superfície dos materiais. Nesse sentido, a degradação se apresenta como um processo mais vantajoso quando comparado a adsorção.

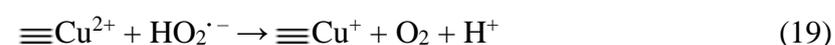
Com relação aos óxidos puros (Figura 17 A), o maior potencial na remoção do PR foi obtido pela magnetita sintetizada por coprecipitação (Mt-cop), essa melhor atividade pode estar associada a características superficiais. Nesse sentido, fatores como o grau de cristalinidade e os defeitos e vacâncias presentes na superfície desses óxidos podem estar diretamente relacionados a atividade dos mesmos. Se tratando desses fatores, a presença de átomos de arestas, cantos ou planares está diretamente relacionada, o que envolve espécies não saturadas presentes na superfície as quais podem se coordenar a espécies da vizinhança (BUTT, 2012). Assim, defeitos presentes na superfície do óxido Mt-cop podem favorecer sua coordenação a espécies do corante, o que contribui para a adsorção do mesmo além de sua degradação na presença de  $H_2O_2$ . No caso da degradação, o corante pode ter sido primeiramente adsorvido e, posteriormente degradado na superfície do óxido e então dessorvido, o que justifica uma maior taxa de remoção da degradação em relação a adsorção. Diante disso, se tratando da melhor atividade de Mt-cop dentre as magnetitas puras, pode-se citar o mecanismo observado a partir da decomposição de  $H_2O_2$ , para o qual o óxido Mt-cop exibiu mecanismo predominantemente por vacâncias, enquanto as magnetitas puras obtidas por mecanoquímica exibiram mecanismo radicalar.

Para os materiais modificados com cobre foi verificada melhores atividades catalíticas e adsorptivas (Figura 17 B) em relação às magnetitas puras. Referente a isso, pode-se mencionar as mudanças físico-químicas causadas com a introdução de um segundo metal à estrutura do óxido, o que pode resultar em alterações no tamanho do cristal, na carga e na área superficial (DOS SANTOS; GUIMARÃES; MESQUITA; GUERREIRO, 2016). Diante disso, o aumento da área superficial com a substituição isomórfica foi um fator observado com a análise de área superficial quando se compara os óxidos Mt-10 e MtCu-10.

Considerando os processos adsorptivos, para os óxidos dopados obtidos por mecanoquímica, além da elevada área superficial, as cargas de superfície também é um fator que pode estar relacionado aos resultados obtidos. Com relação a isso, observou-se a partir das análises que os três óxidos em questão, MtCu-10, MtCu-20 e MtCu-30, apresentam PCZ de 7,33, 7,78 e 7,78, respectivamente. Além disso, sabe-se que o corante PR é um corante aniônico, apresentando cargas negativas em solução. Nesse sentido, quando estão em solução do corante, que apresenta pH de 5,9, os materiais devem apresentar carga superficial positiva, uma vez que o pH da solução se encontra abaixo do PCZ dos mesmos, conforme ocorre na reação de protonação demonstrada na Equação 6. Assim, por atração eletrostática, sendo o corante negativo e a superfície dos materiais apresentando carga líquida positiva, pode ocorrer a adsorção. Essa atração também deve ser observada para o óxido MtCu-cop, o qual apresenta

PCZ de 6,89 e também deve apresentar cargas superficiais positivas na solução do corante. Já para o óxido Mt-cop, que também apresentou certa capacidade adsortiva, as relações de atração eletrostática a partir do PCZ não podem ser aplicadas, uma vez que apresenta PCZ de 3,79 e quando em solução do corante deve apresentar cargas superficiais negativas, não havendo a atração do corante. Sendo assim, para esse óxido, as características referentes a sua área superficial e porosidade devem estar melhor relacionadas a sua capacidade adsortiva.

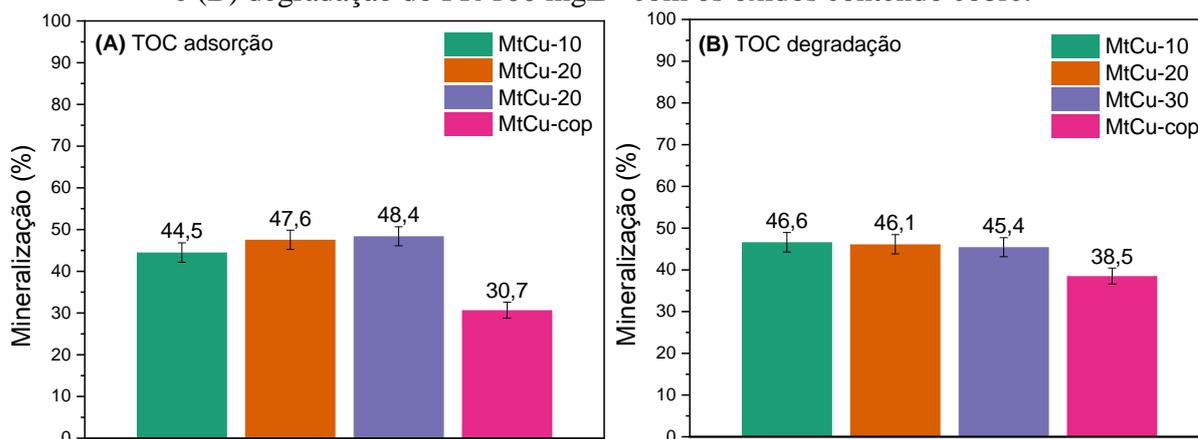
Quanto a menor atividade catalítica dos óxidos puros frente aos óxidos em que se introduziu cobre, uma explicação seria a taxa de ativação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> relativamente baixa dos óxidos de ferro puro, como pôde ser verificado nos testes de decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> relatados anteriormente. Além disso, os óxidos puros podem sofrer a perda da atividade catalítica ao longo da reação (Equações 14 e 15). Em contrapartida, é relatada maior reatividade para óxidos substituídos isomorficamente com metais, tais como o cobre. Isso acontece devido ao menor potencial redox do par Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> quando comparado ao par Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>, o que favorece uma maior taxa de ativação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para geração de radicais (Equações 16 e 17). Além disso, a atuação dos íons Cu<sup>+</sup> na regeneração de espécies Fe<sup>3+</sup> (Equações 18 e 19) também é um fator que contribui para a melhor atividade de óxidos contendo esses dois metais. Nesse sentido, catalisadores contendo ferro e cobre podem apresentar diferentes sítios catalíticos e um efeito sinérgico entre eles para ativação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, contribuindo para uma melhor atividade (YANG; HE; YANG; JIAO *et al.*, 2019).



Diante da melhor atividade proporcionada pelos óxidos de ferro com cobre, a remoção do PR a partir dos processos de degradação e adsorção empregando esses materiais também foi avaliada com a análise do carbono orgânico total (TOC) presente em solução após 3 horas de reação, a qual foi comparada com a análise do TOC das soluções padrões, sendo calculada a porcentagem de remoção de compostos orgânicos da solução. Considerando esses processos, sabe-se que a remoção do TOC após a degradação deve ocorrer devido ao processo de mineralização do composto orgânico. Já no caso da adsorção, como a oxidação do composto

orgânico não deve ocorrer e a redução do TOC deve se dar a partir da transferência do composto orgânico do meio reacional para a superfície do catalisador. Assim, na Figura 18 são mostradas as reduções do TOC, em comparação a solução padrão inicial de PR 100 mgL<sup>-1</sup>, para os materiais com cobre.

Figura 18 – Redução do teor de carbono orgânico total a partir dos processos de (A) adsorção e (B) degradação do PR 100 mgL<sup>-1</sup> com os óxidos contendo cobre.



Fonte: Do autor (2020).

Os óxidos sintetizados via mecanoquímica apresentaram maior remoção do carbono orgânico quando comparado ao óxido MtCu-cop tanto para adsorção quanto para a degradação. Além disso, observa-se que os valores de remoção para MtCu-10, MtCu-20 e MtCu-30 são bem próximos, demonstrando mais uma vez a similaridade entre a atividade dos mesmos e a baixa influência do tempo de moagem. Quando se compara a porcentagem de remoção do TOC nos processos de adsorção e degradação com a remoção do corante acompanhada por UV-Vis ilustrada na Figura 17, percebe-se que os valores não são equivalentes. Considerando os quatro materiais de forma geral, por UV-Vis foram observadas remoções próximas a 90% para degradação e próximas a 70% para adsorção, enquanto que as análises de TOC indicaram taxas de mineralização entre 30 e 47%, considerando tanto a adsorção quanto a degradação. Sendo assim, os valores de remoção obtidos por UV-Vis são maiores que os valores obtidos por TOC, o que indica que na degradação, nem todo corante degradado foi mineralizado, ou seja, convertido a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, podendo ter ocorrido a formação de intermediários. Já para adsorção, não se pode falar em mineralização, uma vez que o que ocorre é a transferência do corante da solução para a superfície dos catalisadores, resultando na redução do carbono orgânico total da solução analisada. Entretanto, com UV-Vis pode-se perceber que os dois processos foram eficientes na remoção da cor da solução, sendo a degradação superior a adsorção, o que

apresenta grandes vantagens em questões ambientais, mesmo que não ocorra a completa mineralização.

Outro ponto que pode ser avaliado com os valores obtidos a partir do TOC para os óxidos com cobre é a respeito da similaridade entre os valores para a adsorção e degradação. Desta forma, durante o processo de degradação pode estar ocorrendo tanto a mineralização, como também a transferência de massa com o processo de adsorção do corante. Apesar disso, como já mencionado, a cinética do processo de degradação do corante é significativamente mais rápida que o processo de adsorção, de forma que o primeiro processo seja mais vantajoso, ainda que a mineralização não tenha ocorrido de forma completa. Além disso, pode-se considerar ainda uma possível contribuição do processo de adsorção para que a degradação ocorra, de modo que, uma vez adsorvido, o corante possa ser degradado mais facilmente, resultando em melhores resultados de remoção para degradação quando comparado a adsorção.

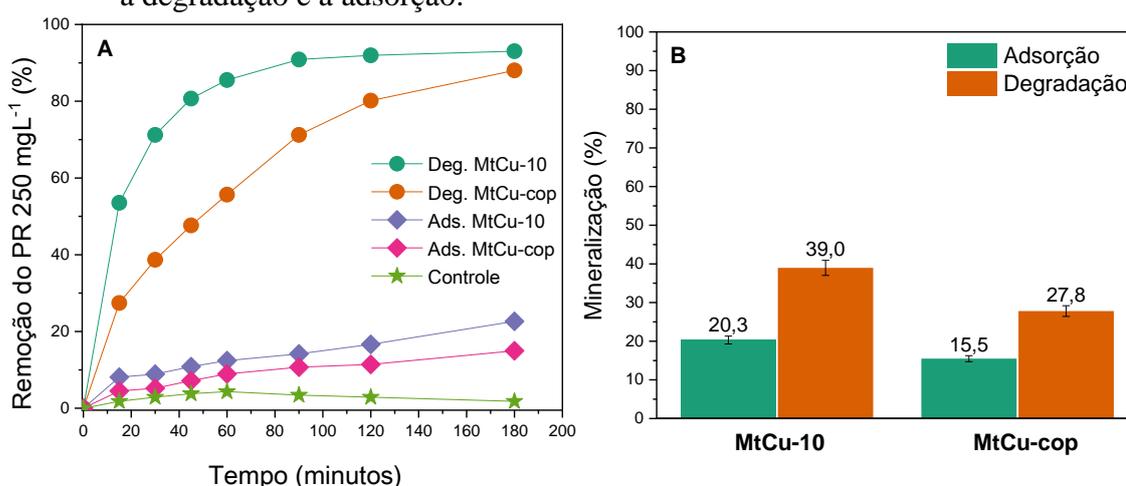
Portanto, com os resultados apresentados, os materiais sintetizados por mecanoquímica, tanto os óxidos de ferro puros como os modificados com cobre, tiveram atividades equivalentes independente do tempo de moagem na segunda etapa de síntese (Figura 17). Esta relação também foi demonstrado a partir dos resultados de TOC após as reações de degradação e adsorção (Figura 18), uma vez que os valores de redução do TOC para MtCu-10, MtCu-20 e MtCu-30 são bem próximos. Diante disso, fica constatado que, para adsorção e degradação do preto remazol, o tempo de moagem não resultou em alterações significativas na atividade dos materiais, possibilitando a redução do tempo de síntese com o menor tempo de moagem na segunda etapa. Além disso, observou-se que, tanto para os óxidos sintetizados por mecanoquímica quanto para os sintetizados por coprecipitação, a adição de cobre resultou em relevantes melhorias na atividade catalítica de todos os óxidos. Assim, diante da maior eficiência dos óxidos com cobre e da equivalência entre os materiais com diferentes tempos de moagem, foram selecionados o óxido de ferro com cobre sintetizados com menor tempo de moagem por mecanoquímica (MtCu-10) e o óxido dopado sintetizado por coprecipitação (MtCu-cop), os quais foram testados em ciclos a fim de avaliar a capacidade de reutilização dos mesmos.

### **4.3.3 Ciclos de reuso dos materiais**

Para realização dos ciclos, novas concentrações de corante foram avaliadas visando reduzir a taxa de adsorção dos materiais e avaliar melhor o potencial catalítico dos óxidos na degradação do corante PR. Dessa forma, optou-se pela concentração de  $250 \text{ mgL}^{-1}$ , na qual os

óxidos selecionados mantiveram sua atividade na degradação do corante, e a taxa de adsorção foi reduzida (Figura 19 A). Verifica-se assim, que as taxas de degradação foram de 93,03% e 88,02% para MtCu-10 e MtCu-cop, respectivamente, bem superiores a remoção do controle, a qual foi menor que 2%. Já as taxas de adsorção estiveram próximas a 20% para os dois óxidos, ocorrendo uma redução significativa quando comparada a adsorção dos mesmos materiais para o PR 100 mgL<sup>-1</sup>, o qual foi adsorvido cerca de 60% pelos mesmos materiais. Diante disso, observa-se que o aumento da concentração do corante pode ter resultado na saturação dos sítios de adsorção, o que resultou na redução da taxa de adsorção quando comparado ao PR 100 mgL<sup>-1</sup>, apesar disso, a remoção a partir da degradação não foi comprometida. Assim, fica evidenciado que os sítios de adsorção e degradação são distintos, já que, caso fossem os mesmos, a degradação também seria comprometida a partir da saturação dos sítios catalíticos.

Figura 19 – A) Cinéticas de degradação e adsorção do PR 250 mgL<sup>-1</sup> com os óxidos MtCu-10 e MtCu-cop e controle de degradação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50% e, B) redução do TOC após a degradação e a adsorção.



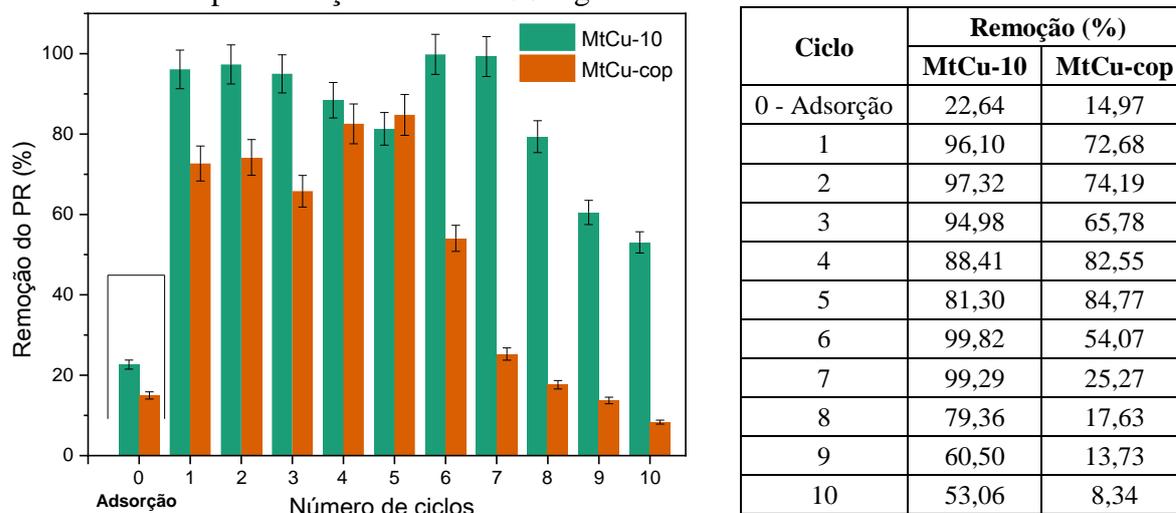
Fonte: Do autor (2020).

Nessas condições, também foram realizadas as análises de TOC e os resultados da degradação e da adsorção do corante estão apresentados na Figura 19 B. Nota-se novamente que, para as reações de degradação nem todo corante degradado foi mineralizado, com valor de TOC de 39,0% para MtCu-10 e 27,8% para MtCu-cop, sendo o óxido MtCu-10 um pouco superior a MtCu-cop tanto na taxa de remoção quanto na de mineralização. Quanto aos processos de adsorção, os valores de TOC foram inferiores aos observados após os processos de degradação, sendo esses bem próximos a remoção do corante verificada com as cinéticas de adsorção. Com isso, podem ser feitas algumas considerações, a primeira é que os processos de degradação propiciam a mineralização do corante e não somente transferência de massa do

composto orgânico, uma vez que, a remoção de carbono orgânico total foi maior para os processos de degradação do que para os processos de adsorção. Outra consideração relevante é que a remoção de carbono orgânico nos processos de adsorção ocorre certamente apenas com a transferência do corante da solução para a superfície do material, uma vez que estes valores de TOC coincidem com a porcentagem de adsorção verificada para esses mesmos materiais.

Assim, utilizando o corante PR 250 mgL<sup>-1</sup>, avaliou-se a capacidade de reutilização dos materiais. Inicialmente os materiais foram empregados em um ciclo de adsorção (ciclo 0), que corresponde ao ciclo zero, e, posteriormente, submetidos a dez ciclos consecutivos de degradação (ciclos de 1 a 10). Os resultados podem ser visualizados na Figura 20. Com isso, observa-se que ambos os materiais apresentaram capacidade adsorptiva no primeiro ciclo, assim como foi observada para cinética ilustrada na Figura 19. Entretanto, com a primeira degradação realizada, verifica-se que tal adsorção não comprometeu a atividade catalítica do óxido MtCu-10, o que evidencia a distinção entre os sítios de adsorção e degradação. Assim, para os ciclos de degradação, MtCu-10 manteve remoções do corante próximas a 90% até o oitavo ciclo de degradação. A partir deste foram observadas reduções na atividade do material, o qual promoveu remoções de, aproximadamente, 60 e 50% para os últimos ciclos de degradação. Diante disso, verifica-se que, mesmo havendo uma redução da atividade, até o décimo ciclo de degradação ainda foi observada uma remoção significativa do corante. Em contrapartida, para MtCu-cop observou-se que, após o material ser submetido ao ciclo de adsorção, sua capacidade na remoção do corante por degradação teve uma redução quando comparada a remoção observada para a cinética ilustrada no Figura 19, na qual o material foi submetido diretamente a degradação. Assim, até o quinto ciclo de degradação, o óxido MtCu-cop manteve remoções entre 65 e 85%. Após o quinto ciclo observa-se a redução gradativa da capacidade catalítica deste óxido, o qual chega ao último ciclo com uma remoção de apenas 8,3% do corante.

Figura 20 – Adsorção de 3h seguida de dez ciclos consecutivos de degradação pelo mesmo tempo de reação com PR 250 mgL<sup>-1</sup>.



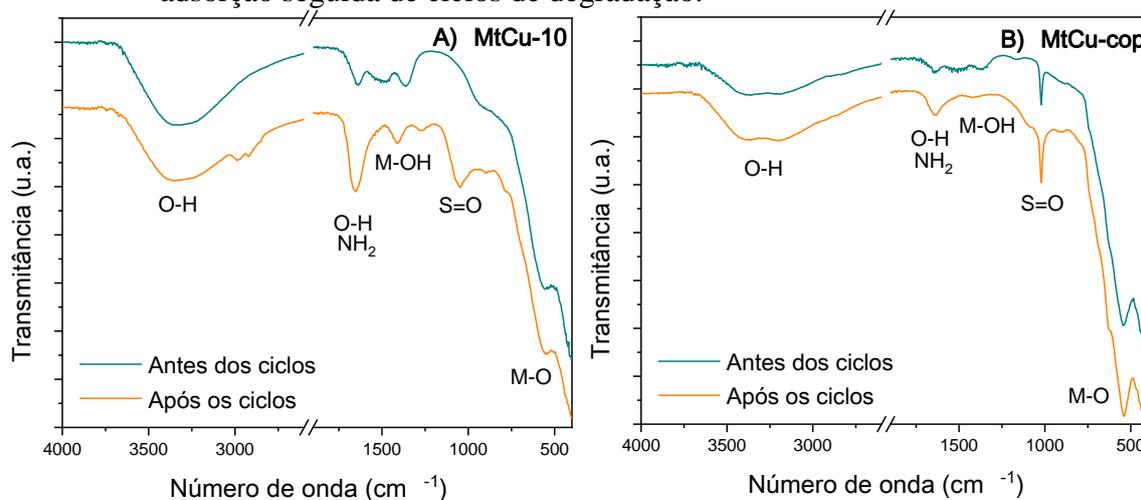
Fonte: Do autor (2020).

A redução da atividade catalítica dos óxidos está associada a desativação catalítica, em especial de MtCu-cop, o qual teve uma redução mais acentuada de sua atividade ao longo dos ciclos. Com isso, há uma redução na disponibilidade dos sítios ativos presentes na superfície resultando na perda da atividade, o que pode estar relacionado tanto a fenômenos químicos quanto físicos. Nesse sentido, o fenômeno de envenenamento pode ser responsável pela desativação catalítica, o que acontece devido a forte quimissorção de impurezas na superfície dos catalisadores, bloqueando os sítios ativos (BUTT, 2012). Sendo assim, uma possibilidade para redução da atividade seria a forte adsorção do corante ou de seus intermediários (produtos da degradação) na superfície dos materiais, não sendo removidos entre um ciclo e outro, resultando no bloqueio gradativo dos sítios ativos para degradação e, conseqüentemente, na redução da atividade catalítica. Isso é coerente uma vez que os processos de degradação não propicia a mineralização completa do corante PR em dióxido de carbono e água.

Buscando avaliar possíveis alterações nos grupos funcionais da superfície dos materiais após os ciclos, foram realizadas análises por FTIR-ATR, sendo os espectros comparados com aqueles obtidos inicialmente. Os espectros dos óxidos MtCu-10 e MtCu-cop antes e após os ciclos podem ser observados na Figura 21, podendo ser verificadas algumas alterações. Para o MtCu-10 (Figura 21 A), verifica-se a intensificação da banda em 1600 cm<sup>-1</sup> referente a vibrações de estiramento O-H, o que pode ser resultado da adsorção de água na superfície do óxido a partir das reações dos ciclos. Além disso, a intensificação dessa banda pode estar também relacionada a adsorção de grupo NH<sub>2</sub> provenientes do corante. Para MtCu-cop (Figura 21 B) a intensificação da banda em 1600 cm<sup>-1</sup> também é observada, além disso, pode-se notar

uma discreta redução da banda em  $1400\text{ cm}^{-1}$ , referente a vibrações de M-OH (M – Metal), o que pode ser um indício do bloqueio de sítios ativos. Para os dois materiais pode ser notada também a intensificação de uma banda entre  $1000$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$ , a qual pode estar associada a ligações S=O provenientes do corante adsorvido na superfície do óxidos e a possíveis transformações de fase, dois fatores que podem ser associados a redução da atividade catalítica desses materiais ao longo dos ciclos.

Figura 21 – Espectros de FTIR-ATR para os materiais A) MtCu-10 e B) MtCu-cop antes e após adsorção seguida de ciclos de degradação.



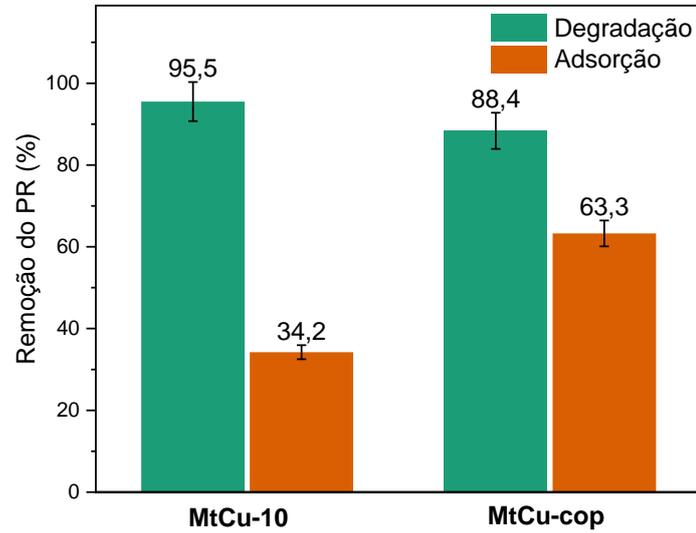
Fonte: Do autor (2020).

A atividade catalítica dos óxidos também foi avaliada em dois ciclos consecutivos, sendo o primeiro de degradação e o segundo de adsorção, conforme pode ser verificado na Figura 22. Para MtCu-10 a adsorção realizada após a degradação ocorreu conforme os resultados que já foram observados anteriormente, havendo uma remoção de 34,2%. Entretanto, para MtCu-cop a adsorção promoveu uma remoção de 63,3%, sendo superior quando comparada a adsorção realizada de forma direta, a qual promoveu remoções próximas a 30%. Nesse sentido, observa-se que a aplicação de MtCu-cop para degradação otimizou o processo de adsorção que ocorreu posteriormente, o que pode estar relacionado a uma possível ativação dos sítios de adsorção após o material ser aplicado no processo de degradação utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Assim, para os dois óxidos, nota-se que o processo de degradação não resultou em prejuízos a capacidade adsortiva dos mesmos. Com isso, nota-se mais uma vez que os sítios de adsorção e degradação são distintos, de forma que um processo não interfira no outro, havendo a possibilidade de, em alguns casos, atuarem de forma simultânea na remoção do corante. Com

relação a isso, pode ocorrer a degradação do corante que é primeiramente adsorvido a superfície do material.

Figura 22 – Aplicação dos materiais MtCu-10 e MtCu-cop na degradação seguida da adsorção de PR 250 mgL<sup>-1</sup>.



Fonte: Do autor (2020).

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A proposta de síntese dos materiais pelo método mecanoquímico possibilitou a síntese de óxidos de ferro como a magnetita, assim como a modificação isomórfica desses óxidos com 20% em mol de cobre. Os óxidos sintetizados *via* mecanoquímica foram ainda avaliados em três tempos de moagem diferentes possibilitando a otimização do processo de síntese. Com o método de síntese clássico, a coprecipitação, obtiveram-se um óxido de ferro puro e outro modificado com cobre, possibilitando a comparação entre as metodologias. Com relação as características físicas e magnéticas os óxidos puros, tanto aqueles obtidos por mecanoquímica quanto aquele obtido por coprecipitação, apresentaram características correspondentes a magnetita. Já em relação aos óxidos de ferro modificados com íons cobre pode-se perceber diferenças significativas, ficando evidente que aqueles obtidos a partir dos processos de moagem não apresentaram características coerentes com magnetita, podendo ser um forte indício da presença de outras fases de óxidos de ferro. A presença de cobre foi constatada em ambos os métodos de síntese pela presença da quantidade de cobre a partir da análise por ICP-OES. Todos os materiais apresentaram uma morfologia semelhante com formação de aglomerados, entretanto algumas irregularidades foram observadas sendo característica diferencial ao método de obtenção dos óxidos de ferro. Com as análises de infravermelho foi possível verificar grupos funcionais característicos dos óxidos de ferro, sendo observados nos espectros dos materiais com cobre deslocamentos e deformação das bandas referentes a ligações entre metal e oxigênio, sendo um indício da presença de cobre na estrutura dos óxidos de ferro. Para os óxidos obtidos por mecanoquímica, notou-se com a análise de área superficial que a presença do cobre resultou em um aumento significativo da área, que pode ser resultado do menor tamanho de partículas e aumento da porosidade quando comparado aos óxidos puros.

Com os testes relativos a catálise heterogênea, tais como atividade dos óxidos na decomposição do  $H_2O_2$  e as atividades catalíticas e adsorptivas com relação ao corante PR, foi verificado que a presença do cobre na estrutura dos óxidos de ferro foi um fator extremamente importante para melhor atividade dos materiais. Com isso, verificou-se que para as duas metodologias os óxidos com cobre apresentaram melhor atividade catalítica e adsorptiva quando comparados aos óxidos puros. Diante disso, as alterações nas propriedades morfológicas e estruturais dos óxidos com a inserção do cobre, além da contribuição do cobre para ativação do  $H_2O_2$  e regeneração dos íons  $Fe^{2+}$ , são explicações para melhor atividade dos óxidos dopados.

Ao aplicar os óxidos com cobre em processos de reutilização, o óxido obtido *via* mecanoquímica, apresentou melhor atividade ao longo dos ciclos de degradação. A atividade

dos materiais com cobre também foi avaliada a partir da mineralização do corante, por análise de TOC. Com isso, notou-se que nos processos de degradação nem todo corante degradado foi mineralizado, entretanto os resultados se mostraram satisfatórios diante da remoção da coloração da solução. Comparando os resultados da análise de TOC para degradação e para adsorção do PR, notou-se que a degradação promoveu uma maior taxa de mineralização, evidenciando as vantagens do processo de degradação quando comparado a adsorção.

Quanto aos óxidos obtidos via mecanoquímica em que se variou o tempo de moagem na segunda etapa da síntese, não foram notadas alterações significativas nas atuações catalíticas e adsorptivas dos mesmos em função do tempo de moagem, o que sugere que esse parâmetro não resultou em alterações significativas na estrutura dos mesmos, de forma que o menor tempo de moagem na segunda etapa da síntese seja adotado. Dessa forma, a partir dessa metodologia tem-se a síntese dos óxidos com pouco mais de 20 minutos, consistindo de duas etapas de moagem de 10 minutos cada.

Assim, a partir dos resultados apresentados, verifica-se a viabilidade da metodologia mecanoquímica desenvolvida para síntese de óxidos de ferro, sendo uma alternativa mais rápida e ambientalmente mais amigável para síntese de materiais visando aplicações catalíticas em processos Fenton e, também, em processos adsorptivos. Além disso, destaca-se a simplicidade dessa metodologia, a partir da qual são empregados apenas os reagentes no estado sólido para a síntese, tornando desnecessário o preparo de soluções e o uso de solventes. Ainda assim, os resultados catalíticos obtidos para síntese mecanoquímica foram satisfatórios, sendo equivalentes e, até mesmo, superiores, aos resultados obtidos pela metodologia de coprecipitação, que é comumente aplicada.

## REFERÊNCIAS

- AMIR, M.; SERTKOL, M.; BAYKAL, A.; SÖZERI, H. Magnetic and Catalytic Properties of  $\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, 28, n. 8, p. 2447-2454, 2015.
- ANDRADE NETO, N. F.; NASCIMENTO, L. E.; CORREA, M.; BOHN, F. *et al.* Characterization and photocatalytic application of  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  doped  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles obtained by the co-precipitation method. **Materials Chemistry and Physics**, 242, p. 122489, 2020.
- BALÁŽ, M.; DUTKOVÁ, E.; BUJŇÁKOVÁ, Z.; TÓTHOVÁ, E. *et al.* Mechanochemistry of copper sulfides: Characterization, surface oxidation and photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, 746, p. 576-582, 2018.
- BANDAL, H.; REDDY, K. K.; CHAUGULE, A.; KIM, H. Iron-based heterogeneous catalysts for oxygen evolution reaction; change in perspective from activity promoter to active catalyst. **Journal of Power Sources**, 395, p. 106-127, 2018.
- BELLUSCI, M.; GUGLIELMI, P.; MASI, A.; PADELLA, F. *et al.* Magnetic Metal–Organic Framework Composite by Fast and Facile Mechanochemical Process. **Inorganic Chemistry**, 57, n. 4, p. 1806-1814, 2018.
- BUTT, J. **Activation, deactivation, and poisoning of catalysts**. Elsevier, 2012.
- CHEN, L. R.; REGAN, M.; MACK, J. The Choice Is Yours: Using Liquid-Assisted Grinding To Choose between Products in the Palladium-Catalyzed Dimerization of Terminal Alkynes. **Acs Catalysis**, 6, n. 2, p. 868-872, 2016.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. Wiley, 2003.
- COSTA, R. C. C.; LELIS, M. D. F. F.; OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D. *et al.* Remarkable effect of Co and Mn on the activity of  $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$  promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with  $\text{H}_2\text{O}_2$ . **Catalysis Communications**, 4, n. 10, p. 525-529, 2003.
- DA SILVA, L. P.; TAFFAREL, S. R.; DA SILVEIRA, F. R.; SÁ, F. T. C. *et al.* Treatment of effluent from re-refined lubricating oils by combined processes of coagulation, flocculation, and Fenton process. **Environmental Quality Management**, 27, n. 4, p. 135-141, 2018.
- DAVODI, B.; JAHANGIRI, M.; GHORBANI, M. Magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @polydopamine biopolymer: Synthesis, characterization and fabrication of promising nanocomposite. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, 25, n. 1, p. 41-47, 2019.

DEMANGEAT, E.; PÉDROT, M.; DIA, A.; BOUHNİK-LE-COZ, M. *et al.* Colloidal and chemical stabilities of iron oxide nanoparticles in aqueous solutions: the interplay of structural, chemical and environmental drivers. **Environmental Science: Nano**, 5, n. 4, p. 992-1001, 2018.

DO, J. L.; FRIŠČIĆ, T. Mechanochemistry: A Force of Synthesis. **ACS Central Science**, 3, n. 1, p. 13-19, 2017.

DOS SANTOS, P. L.; GUIMARÃES, I. R.; MESQUITA, A. M.; GUERREIRO, M. C. Copper-doped akaganeite: Application in catalytic Cupro-Fenton reactions for oxidation of methylene blue. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 424, p. 194-202, 2016.

DUBEY, V.; KAIN, V. Synthesis of magnetite by coprecipitation and sintering and its characterization. **Materials and Manufacturing Processes**, 33, n. 8, p. 835-839, 2018.

DUTKOVÁ, E.; ČAPLOVIČOVÁ, M.; ŠKORVÁNEK, I.; BALÁŽ, M. *et al.* Structural, surface and magnetic properties of chalcogenide Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> nanoparticles prepared by mechanochemical synthesis. **Journal of Alloys and Compounds**, 745, p. 863-867, 2018.

EMÍDIO, E. S.; HAMMER, P.; NOGUEIRA, R. F. P. Simultaneous degradation of the anticancer drugs 5-fluorouracil and cyclophosphamide using a heterogeneous photo-Fenton process based on copper-containing magnetites (Fe<sub>3-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>4</sub>). **Chemosphere**, 241, p. 124990, 2020.

ESTEVEZ, B. M.; RODRIGUES, C. S. D.; MADEIRA, L. M. Wastewater Treatment by Heterogeneous Fenton-Like Processes in Continuous Reactors. *In*: GIL, A.; GALEANO, L. A., *et al.* (Ed.). **Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment**. Cham: Springer International Publishing, 2019. p. 211-255.

FONTECHA-CÁMARA, M. A.; MORENO-CASTILLA, C.; LÓPEZ-RAMÓN, M. V.; ÁLVAREZ, M. A. Mixed iron oxides as Fenton catalysts for gallic acid removal from aqueous solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, 196, p. 207-215, 2016.

GANI, K. M.; KAZMI, A. A. Phthalate contamination in aquatic environment: A critical review of the process factors that influence their removal in conventional and advanced wastewater treatment. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 46, n. 17, p. 1402-1439, 2016.

HADEF, F. Synthesis and disordering of B2 TM-Al (TM=Fe, Ni, Co) intermetallic alloys by high energy ball milling: A review. **Powder Technology**, 311, p. 556-578, 2017.

HAN, W.; NIE, H.; LONG, X.; LI, M. *et al.* Effects of the support Brønsted acidity on the hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation activity of sulfided NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Catalysis Today**, 292, p. 58-66, 2017.

HONER, K.; KALFAOGLU, E.; PICO, C.; MCCANN, J. *et al.* Mechanochemical synthesis of Magnesium and Calcium Salt Urea Ionic Cocrystal Fertilizer Materials for Improved Nitrogen Management. **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, 5, n. 10, p. 8546-8550, 2017.

HOWARD, J. L.; CAO, Q.; BROWNE, D. L. Mechanochemistry as an emerging tool for molecular synthesis: What can it offer? **Chemical Science**, 9, n. 12, p. 3080-3094, 2018.

HSU, C.; LEE, D.-J.; HSU, J.-P.; WANG, N. *et al.* Electrophoresis of pH-regulated particles in the presence of multiple ionic species. **AIChE Journal**, 60, n. 2, p. 451-458, 2014.

HU, J.; LI, W. B.; LIU, R. F. Highly efficient copper-doped manganese oxide nanorod catalysts derived from CuMnO hierarchical nanowire for catalytic combustion of VOCs. **Catalysis Today**, 2018.

HUANG, X.; XU, C.; MA, J.; CHEN, F. Ionothermal synthesis of Cu-doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles with enhanced peroxidase-like activity for organic wastewater treatment. **Advanced Powder Technology**, 29, n. 3, p. 796-803, 2018.

HUTCHINGS, B. P.; CRAWFORD, D. E.; GAO, L.; HU, P. *et al.* Feedback Kinetics in Mechanochemistry: The Importance of Cohesive States. **Angewandte Chemie - International Edition**, 56, n. 48, p. 15252-15256, 2017.

ISHTCHENKO, V. V.; HUDDERSMAN, K. D.; VITKOVSKAYA, R. F. Part 1. Production of a modified PAN fibrous catalyst and its optimisation towards the decomposition of hydrogen peroxide. **Applied Catalysis A: General**, 242, n. 1, p. 123-137, 2003.

IWASAKI, T.; KOSAKA, K.; MIZUTANI, N.; WATANO, S. *et al.* Mechanochemical preparation of magnetite nanoparticles by coprecipitation. **Materials Letters**, 62, n. 25, p. 4155-4157, 2008.

IWASAKI, T.; SATO, N.; KOSAKA, K.; WATANO, S. *et al.* Direct transformation from goethite to magnetite nanoparticles by mechanochemical reduction. **Journal of Alloys and Compounds**, 509, n. 4, p. L34-L37, 2011.

IWASAKI, T.; SATO, N.; NAKAMURA, H.; WATANO, S. Mechanochemical formation of superparamagnetic magnetite nanoparticles from ferrihydrite over a wide range of pH environments. **Materials Chemistry and Physics**, 140, n. 2, p. 596-601, 2013.

JAIN, B.; SINGH, A. K.; KIM, H.; LICHTFOUSE, E. *et al.* Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes. **Environmental Chemistry Letters**, 16, n. 3, p. 947-967, 2018.

JANBUA, W.; BONGKARN, T.; VITTAYAKORN, W.; VITTAYAKORN, N. Direct synthesis and growth mechanism of metal molybdate ( $AMoO_4$ ; A = Ca and Ba) fine particles via the mechanochemical method. **Ceramics International**, 43, p. S435-S443, 2017.

JIA, Y.; HAMMERS-WIRTZ, M.; CRAWFORD, S. E.; CHEN, Q. *et al.* Effect-based and chemical analyses of agonistic and antagonistic endocrine disruptors in multiple matrices of eutrophic freshwaters. **Science of The Total Environment**, 651, p. 1096-1104, 2019.

JIN, H.; TIAN, X.; NIE, Y.; ZHOU, Z. *et al.* Oxygen Vacancy Promoted Heterogeneous Fenton-like Degradation of Ofloxacin at pH 3.2–9.0 by Cu Substituted Magnetic  $Fe_3O_4@FeOOH$  Nanocomposite. **Environmental Science & Technology**, 51, n. 21, p. 12699-12706, 2017.

KHALAF, M. M.; AL-AMER, K.; ABD EL-LATEEF, H. M. Magnetic  $Fe_3O_4$  nanocubes coated by  $SiO_2$  and  $TiO_2$  layers as nanocomposites for Cr (VI) up taking from wastewater. **Ceramics International**, 45, n. 17, Part B, p. 23548-23560, 2019.

KLENCŠÁR, Z.; ÁBRAHÁM, A.; SZABÓ, L.; SZABÓ, E. G. *et al.* The effect of preparation conditions on magnetite nanoparticles obtained via chemical co-precipitation. **Materials Chemistry and Physics**, 223, p. 122-132, 2019.

KOMOVA, O. V.; ODEGOVA, G. V.; GORLOVA, A. M.; BULAVCHENKO, O. A. *et al.* Copper–iron mixed oxide catalyst precursors prepared by glycine-nitrate combustion method for ammonia borane dehydrogenation processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, 44, n. 44, p. 24277-24291, 2019.

KOSMULSKI, M. Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature. **Advances in Colloid and Interface Science**, 152, n. 1, p. 14-25, 2009.

KOSMULSKI, M. IEP as a parameter characterizing the pH-dependent surface charging of materials other than metal oxides. **Advances in Colloid and Interface Science**, 171-172, p. 77-86, 2012.

KOSMULSKI, M. Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr)oxides: 50years after Parks' review. **Advances in Colloid and Interface Science**, 238, p. 1-61, 2016.

KREHULA, S.; RISTIĆ, M.; PETROVIĆ, Ž.; KRATOFIL KREHULA, L. *et al.* Effects of Cu doping on the microstructural, thermal, optical and photocatalytic properties of  $\alpha$ - $FeOOH$  and  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  1D nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, 802, p. 290-300, 2019.

LESLIAK, B.; RANGAM, N.; JIRICEK, P.; GORDEEV, I. *et al.* Surface Study of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Functionalized With Biocompatible Adsorbed Molecules. **Frontiers in Chemistry**, 7, n. 642, 2019.

LI, Z.; LYU, J.; GE, M. Synthesis of magnetic Cu/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite as a highly efficient Fenton-like catalyst for methylene blue degradation. **Journal of Materials Science**, 53, n. 21, p. 15081-15095, 2018.

LIANG, H.; XIAO, K.; WEI, L.; YANG, B. *et al.* Decomplexation removal of Ni(II)-citrate complexes through heterogeneous Fenton-like process using novel CuO-CeO<sub>2</sub>-CoO<sub>x</sub> composite nanocatalyst. **Journal of Hazardous Materials**, 374, p. 167-176, 2019.

LIANG, X.; HE, Z.; WEI, G.; LIU, P. *et al.* The distinct effects of Mn substitution on the reactivity of magnetite in heterogeneous Fenton reaction and Pb(II) adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, 426, p. 181-189, 2014.

LIANG, X.; HE, Z.; ZHONG, Y.; TAN, W. *et al.* The effect of transition metal substitution on the catalytic activity of magnetite in heterogeneous Fenton reaction: In interfacial view. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 435, p. 28-35, 2013.

LIN, R. H.; KAISER, S. K.; HAUERT, R.; PEREZ-RAMIREZ, J. Descriptors for High-Performance Nitrogen-Doped Carbon Catalysts in Acetylene Hydrochlorination. **ACS Catalysis**, 8, n. 2, p. 1114-1121, 2018.

LUO, J.; BO, S.; AN, Q.; XIAO, Z. *et al.* Designing ordered composites with confined Co-N/C layers for efficient pollutant degradation: Structure-dependent performance and PMS activation mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, 293, p. 109810, 2020.

MAHMOUD, A. E.; STOLLE, A.; STELTER, M. Sustainable Synthesis of High-Surface-Area Graphite Oxide via Dry Ball Milling. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 6, n. 5, p. 6358-6369, 2018.

MANSOURI, L.; TIZAOU, C.; GEISSEN, S.-U.; BOUSSELM, L. A comparative study on ozone, hydrogen peroxide and UV based advanced oxidation processes for efficient removal of diethyl phthalate in water. **Journal of Hazardous Materials**, 363, p. 401-411, 2019.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. D. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. D. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>. **Química Nova**, 33, p. 1279-1284, 2010.

MORALES, A. L.; VELÁSQUEZ, A. A.; URQUIJO, J. P.; BAGGIO, E. Synthesis and characterization of Cu<sup>2+</sup> substituted magnetite. **Hyperfine Interactions**, 203, n. 1, p. 75-84, 2011.

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

OLIVEIRA, L. C. A.; RAMALHO, T. C.; SOUZA, E. F.; GONÇALVES, M. *et al.* Catalytic properties of goethite prepared in the presence of Nb on oxidation reactions in water: Computational and experimental studies. **Applied Catalysis B: Environmental**, 83, n. 3, p. 169-176, 2008.

PARK, J.-W.; PARK, C.-M. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles produced by mechanochemical transformation: A highly reversible electrode material for Li-ion batteries. **Materials Letters**, 199, p. 131-134, 2017.

PINNA, N.; GRANCHAROV, S.; BEATO, P.; BONVILLE, P. *et al.* Magnetite nanocrystals: Nonaqueous synthesis, characterization, and solubility. **Chemistry of Materials**, 17, n. 11, p. 3044-3049, 2005.

RAHMAN, M. A.; RADHAKRISHNAN, R.; GOPALAKRISHNAN, R. Structural, optical, magnetic and antibacterial properties of Nd doped NiO nanoparticles prepared by co-precipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**, 742, p. 421-429, 2018.

RUALES-LONFAT, C.; BARONA, J. F.; SIENKIEWICZ, A.; BENSIMON, M. *et al.* Iron oxides semiconductors are efficient for solar water disinfection: A comparison with photo-Fenton processes at neutral pH. **Applied Catalysis B: Environmental**, 166-167, p. 497-508, 2015.

SAEIDI, N.; KOPINKE, F.-D.; GEORGI, A. Understanding the effect of carbon surface chemistry on adsorption of perfluorinated alkyl substances. **Chemical Engineering Journal**, 381, p. 122689, 2020.

SAFARIK, I.; BALDIKOVA, E.; PROCHAZKOVA, J.; SAFARIKOVA, M. *et al.* Magnetically Modified Agricultural and Food Waste: Preparation and Application. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 66, n. 11, p. 2538-2552, 2018.

SAFARIK, I.; HORSKA, K.; POSPISKOVA, K.; FILIP, J. *et al.* Mechanochemical synthesis of magnetically responsive materials from non-magnetic precursors. **Materials Letters**, 126, p. 202-206, 2014.

SAFFARI, J.; MIR, N.; GHANBARI, D.; KHANDAN-BARANI, K. *et al.* Sonochemical synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO magnetic nanocomposites and their application in photo-catalytic degradation of various organic dyes. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 26, n. 12, p. 9591-9599, 2015.

SAINI, A.; BEKELE, D. N.; CHADALAVADA, S.; FANG, C. *et al.* A review of electrokinetically enhanced bioremediation technologies for PHs. **Journal of Environmental Sciences**, 88, p. 31-45, 2020.

SHAHIDI, D.; ROY, R.; AZZOUZ, A. Advances in catalytic oxidation of organic pollutants – Prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, 174-175, p. 277-292, 2015.

SILLANPÄÄ, M.; NCIBI, M. C.; MATILAINEN, A. Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review. **Journal of Environmental Management**, 208, p. 56-76, 2018.

SYED NABEEL AHMED AND WASEEM, H. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. **Nanotechnology**, 29, n. 34, p. 342001, 2018.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P. *et al.* **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)**. IUPAC and De Gruyter. Pure Appl. Chem, p. 1-19. 2015.

TIKHOV, S. F.; VALEEV, K. R.; SALANOV, A. N.; CHEREPANOVA, S. V. *et al.* Phase formation during high-energy ball milling of the 33Al-45Cu-22Fe (at.%) powder mixture. **Journal of Alloys and Compounds**, 736, p. 289-296, 2018.

TOMBÁ CZ, E.; FARKAS, K.; FÖLDESI, I.; SZEKERES, M. *et al.* Polyelectrolyte coating on superparamagnetic iron oxide nanoparticles as interface between magnetic core and biorelevant media. **Interface Focus**, 6, n. 6, p. 20160068, 2016.

USMAN, M.; BYRNE, J. M.; CHAUDHARY, A.; ORSETTI, S. *et al.* Magnetite and Green Rust: Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Mixed-Valent Iron Minerals. **Chemical Reviews**, 118, n. 7, p. 3251-3304, 2018.

VARMA, R. S. Greener and Sustainable Trends in Synthesis of Organics and Nanomaterials. **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, 4, n. 11, p. 5866-5878, 2016.

VARSHNEY, D.; YOGI, A. Structural and transport properties of stoichiometric and Cu<sup>2+</sup>-doped magnetite: Fe<sub>3-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>4</sub>. **Materials Chemistry and Physics**, 123, n. 2, p. 434-438, 2010.

WANG, T.; YANG, W.; SONG, T.; LI, C. *et al.* Cu doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic adsorbent for arsenic: synthesis, property, and sorption application. **RSC Advances**, 5, n. 62, p. 50011-50018, 2015.

WANG, X.; LIAO, Y.; ZHANG, D.; WEN, T. *et al.* A review of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films: Synthesis, modification and applications. **Journal of Materials Science & Technology**, 34, n. 8, p. 1259-1272, 2018.

WANG, Z. Y.; LIU, C. J. Preparation and application of iron oxide/graphene based composites for electrochemical energy storage and energy conversion devices: Current status and perspective. **Nano Energy**, 11, p. 277-293, 2015.

XU, C.; DE, S.; BALU, A. M.; OJEDA, M. *et al.* Mechanochemical synthesis of advanced nanomaterials for catalytic applications. **Chemical Communications**, 51, n. 31, p. 6698-6713, 2015.

YANG, Q.; MA, Y.; CHEN, F.; YAO, F. *et al.* Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water. **Chemical Engineering Journal**, 378, p. 122149, 2019.

YANG, X.; HE, J.; YANG, Q.; JIAO, R. *et al.* Cu(I)-doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles/porous C composite for enhanced H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of carbamazepine. **Journal of Colloid and Interface Science**, 551, p. 16-25, 2019.

YE, Z.; YANG, J.; ZHONG, N.; TU, X. *et al.* Tackling environmental challenges in pollution controls using artificial intelligence: A review. **Science of The Total Environment**, 699, p. 134279, 2020.

YOO, S. H.; JANG, D.; JOH, H.-I.; LEE, S. Iron oxide/porous carbon as a heterogeneous Fenton catalyst for fast decomposition of hydrogen peroxide and efficient removal of methylene blue. **Journal of Materials Chemistry A**, 5, n. 2, p. 748-755, 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.

ZHENG, C.; LI, M.; LIU, H.; XU, Z. Complete dehalogenation of bromochloroacetic acid by liquid phase catalytic hydrogenation over Pd/CeO<sub>2</sub> catalysts. **Chemosphere**, 239, p. 124740, 2020.