



**SÁVIA DEL VALE TERRA**

**MATERIAIS HÍBRIDOS APLICADOS NA QUÍMICA  
FENTON**

**LAVRAS – MG  
2021**

**SÁVIA DEL VALE TERRA**

**MATERIAS HÍBRIDOS APLICADOS NA QUÍMICA FENTON**

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

Dr. Mário César Guerreiro  
Orientador

Dr. Jonas Leal Neto  
Dra. Iara do Rosário Guimarães Carvalho  
Coorientadores

**LAVRAS – MG  
2021**

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

Terra, Sávvia Del Vale.

Materiais híbridos aplicados na química Fenton / Sávvia Del  
Vale Terra. - 2021.

97 p.

Orientador(a): Mário César Guerreiro.

Coorientador(a): Jonas Leal Neto, Iara do Rosário Guimarães  
Carvalho.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de  
Lavras, 2021.

Bibliografia.

1. Catálise. 2. Dopagem de óxidos. 3. Oxidação de compostos  
orgânicos. I. Guerreiro, Mário César. II. Neto, Jonas Leal. III.  
Carvalho, Iara do Rosário Guimarães. IV. Título.

**SÁVIA DEL VALE TERRA**

**MATERIAS HÍBRIDOS APLICADOS NA QUÍMICA FENTON  
HYBRID MATERIALS APPLIED IN FENTON CHEMISTRTY**

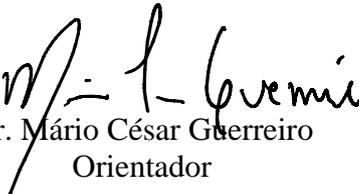
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química Ambiental, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 15 de abril de 2021.

Dr. Mário César Guerreiro

Dra. Eliane Cristina de Resende

Dra. Maria Lúcia Bianchi



Dr. Mário César Guerreiro  
Orientador

Dr. Jonas Leal Neto

Dra. Iara do Rosário Guimarães Carvalho

Coorientadores

**LAVRAS – MG  
2021**

*Aos meus pais, João e Antônia e as minhas irmãs  
Tatiane e Gláucia por todo apoio e por terem  
acreditado em mim.*

**DEDICO**

*Ao meu noivo, Denis Henrique por todo apoio,  
amor, carinho, confiança e compreensão.*

**OFEREÇO**

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, por toda a força de vontade e saúde que me deu , fazendo com que fosse possível chegar até aqui e alcançar meus objetivos.

À Universidade Federal de Lavras, especialmente ao Departamento de Química (DQI), ao Programa de Pós-graduação em Agroquímica e a todo corpo docente, pela oportunidade e por proporcionar a obtenção do título de mestra.

Ao meu orientador, Dr. Mário César Guerreiro, pela oportunidade e por todos os ensinamentos que me fizeram crescer profissionalmente.

Ao coorientador Dr. Jonas Leal Neto, por todo apoio oferecido e por nunca medir esforços em transmitir seus conhecimentos.

A coorientadora Dr. Iara do Rosário Guimarães Carvalho, por toda a disposição e os conhecimentos transmitidos.

A todos os funcionários do DQI/UFLA, principalmente à Lidiany (CAPQ), Franciane (CAPQ) e Joalis (LABORATÓRIO DE NOVOS MATERIAIS) por toda a ajuda nos experimentos e caracterizações realizadas e por todo conhecimento e conselhos transmitidos.

A todos os colegas de departamento, pois muitos se tornaram amigos e alguns até padrinhos!

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).

**MUITO OBRIGADA!**

*“Plante seu jardim e decore sua alma, ao invés de esperar que alguém lhe traga flores. E você aprende que realmente pode suportar, que realmente é forte, e que pode ir muito mais longe depois de pensar que não se pode mais. E que realmente a vida tem valor e que você tem valor diante da vida!” (William Shakespeare).*

## RESUMO

A escassez dos recursos hídricos alinhado à poluição ambiental, atualmente, são temas de constante discussão. A busca por materiais cataliticamente ativos que visam a remoção de contaminantes orgânicos de águas residuais tem sido alvo de várias pesquisas. Neste sentido, óxidos de ferro são sem dúvidas os mais estudados, visto que, esses óxidos representam uma família de materiais com notável diversidade de propriedades e uma química muito interessante. Dentre os óxidos de ferro, a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) apresenta elevada importância, devido a sua estrutura diferenciada e ao seu magnetismo. Além disso, sua estrutura permite modificações tanto estruturais quanto superficiais que auxiliam grandemente em seu potencial catalítico. Com isso, este trabalho teve por objetivo a síntese de nanopartículas de magnetita modificadas isomorficamente por cobalto e suportadas em grafite, com aplicação na química Fenton heterogêneo, visando a remoção de dois compostos modelo, azul de metileno (AM) e preto remazol (PR). A síntese dos materiais se deu por meio do método de coprecipitação inversa, onde foram feitas substituições isomórficas do ferro usando 5 mol% e 10 mol% de cobalto e modificação superficial com 10 mol% de grafite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_{2,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_4$ , GF- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , GF- $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$ , GF- $\text{Fe}_{2,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_4$ ). Todos os materiais foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR). Entretanto, devido às dificuldades de trabalho enfrentadas em função da pandemia da COVID-19 somente os materiais  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$  foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura com mapeamento por espectroscopia dispersiva de energia (EDS-MEV), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difratometria de raio-X (XRD). Da mesma forma, os testes catalíticos de decomposição de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), adsorção e degradação usando Fenton heterogêneo (catalisador/ $\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{CH}_2\text{O}_2$ ), também foram realizados somente para estes materiais. Os resultados de FTIR-ATR indicaram bandas características da formação da magnetita e para os materiais contendo grafite, algumas bandas podem ser atribuídas ao carbono. A análise por EDS-MEV mostrou grande aglomeração superficial, sendo que a análise semi-quantitativa do metal dopante cobalto, não foi possível de ser realizada, devido a proximidade entre as energias de emissão de raios-X do ferro e do cobalto. A análise por DSC apresentou eventos endotérmicos e exotérmicos característicos da magnetita, de evaporação de água e transições de fase. O DRX indicou concordância com a carta padrão da magnetita, uma evidência da pureza do óxido obtido. E nenhuma mudança nos picos de difração foram evidenciados para o material dopado, o que resulta da baixa porcentagem de cobalto utilizada. O tamanho de cristalito foi calculado pela equação de Debye-Scherrer, que revelou cristalitos na ordem de nanômetros. No teste catalítico de decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , as evidências mostram que o mecanismo de vacância deve governar a reação. Ademais, o teste de lixiviação aponta que a reação catalítica é heterogênea. Para a degradação, os resultados foram mais promissores para o corante PR (aniônico), obtendo-se uma degradação de 91% e 28% em 30 minutos ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$ ) para esse corante e 0% e 46% em 120 minutos ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$ ) para o AM (catiônico). Isso é um indicativo de que o material desenvolvido apresenta maior afinidade por corantes aniônicos, o que provavelmente deve ser em decorrência do mecanismo de vacância. Os testes de adsorção mostraram baixa adsorção, indicando que os materiais não são capazes de adsorver os corantes. Por meio de todos os resultados obtidos, é possível concluir que embora as caracterizações não deixem evidências claras de que o material realmente tenha sido dopado, os testes catalíticos podem ser um indício disso, devido às melhorias obtidas em sua atividade catalítica. A fim de complementar a pesquisa, no segundo capítulo é apresentado um cronograma de trabalho futuro e um manuscrito de revisão.

**Palavras-chave:** Catálise. Dopagem de óxidos. Oxidação de compostos orgânicos.

## ABSTRACT

The scarcity of water resources in line with environmental pollution today are topics of constant discussion. The search for catalytically active materials that aim to remove organic contaminants from wastewater has been the subject of several researches. In this sense, iron oxides are undoubtedly the most studied, since, these oxides represent a family of materials with remarkable diversity of properties and very interesting chemistry. Among iron oxides, magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) is highly important, due to its differentiated structure and magnetism. In addition, its structure allows both structural and superficial modifications that greatly assist in its catalytic potential. With this, this work aimed at the synthesis of magnetite nanoparticles modified isomorphically by cobalt and supported in graphite, with application in the heterogeneous Fenton chemistry, aiming at the removal of two model compounds, methylene blue (MB) and remazol black (RB). The materials were synthesized using the inverse coprecipitation method, where isomorphous iron substitutions were made using 5 mol% and 10 mol% of cobalt and surface modification with 10 mol% of graphite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_{2.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_{2.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_4$ , GF- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , GF- $\text{Fe}_{2.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_4$ , GF- $\text{Fe}_{2.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_4$ ). All materials were characterized by infrared spectroscopy (FTIR-ATR). However, due to the work difficulties faced due to the COVID-19 pandemic, only  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_{2.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_4$  materials were characterized by scanning electron microscopy with mapping by energy dispersive spectroscopy (EDS-SEM), differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffractometry (XRD). Likewise, catalytic tests for hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) decomposition, adsorption and degradation using heterogeneous Fenton (catalyst/ $\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{CH}_2\text{O}_2$ ), were also performed only for these materials. The FTIR-ATR results indicated bands characteristic of the formation of magnetite and for materials containing graphite, some bands can be attributed to carbon. The analysis by EDS-SEM showed great superficial agglomeration, and the semi-quantitative analysis of the cobalt doping metal was not possible to be performed, due to the proximity between the X-ray emission energies of iron and cobalt. The DSC analysis showed endothermic and exothermic events characteristic of magnetite, water evaporation and phase transitions. The XRD indicated agreement with the standard magnetite chart, an evidence of the purity of the oxide obtained. And no changes in the diffraction peaks were observed for the doped material, which results from the low percentage of cobalt used. The crystallite size was calculated using the Debye-Scherrer equation, which revealed crystallites in the order of nanometers. In the  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalytic decomposition test, the evidence shows that the vacancy mechanism must govern the reaction. Furthermore, the leaching test indicates that the catalytic reaction is heterogeneous. For the degradation, the results were more promising for the dye RB (anionic), obtaining a degradation of 91% and 28% in 30 minutes ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_{2.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_4$ ) for this dye and 0% and 46% in 120 minutes ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_{2.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_4$ ) for MB (cationic). This is an indication that the material developed has a greater affinity for anionic dyes, which probably must be due to the vacancy mechanism. The adsorption tests showed low adsorption, indicating that the materials are not able to adsorb the dyes. Through all the results obtained, it is possible to conclude that although the characterizations do not leave clear evidence that the material has actually been doped, the catalytic tests may be an indication of this, due to the improvements obtained in its catalytic activity. In order to complement the research, the second chapter presents a schedule of future work and a review manuscript

**Keywords:** Catalysis. Doping of oxides. Oxidation of organic compounds.

## LISTA DE FIGURAS

### CÁPITULO 1

Figura 1 – Sistema utilizado para a síntese de $\text{FeCl}_2$ .....	16
Figura 2– Esquema geral de síntese de nanopartículas de magnetita pelo método de co-precipitação inversa. ....	18
Figura 3 – Sistema de medição de volume de gases por deslocamento de coluna d'água com equalizador de pressão utilizado no teste de decomposição de $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	20
Figura 4 – Espectros FTIR-ATR dos materiais a) $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$ e $\text{Fe}_{2,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_4$ b) GF- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , GF- $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$ e GF- $\text{Fe}_{2,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_4$ . ....	23
Figura 5 - Eletromicrografia de varredura com microanálise de raio x (A) $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$ (600 $\mu\text{m}$ ) (B) $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$ (200 $\mu\text{m}$ ) (C) espectro de microanálise de raio x de $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$ (D) $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (300 $\mu\text{m}$ ) (E) espectro de microanálise de raio x de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . ....	24
Figura 6– Calorimetria exploratória diferencial dos materiais $\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$ . ....	26
Figura 7 - a) Difratoograma de raios X dos materiais $\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$ b) carta de referência da fase magnetita $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (JCPDS 65-3107).....	27
Figura 8 – Decomposição de $\text{H}_2\text{O}_2$ em meio aquoso ou orgânico (azul de metileno) a) $\text{Fe}_3\text{O}_4$ b) $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$ . Condições (1,0 mL de solução 50% de $\text{H}_2\text{O}_2$ , 1,5 mL de água deionizada ou solução de azul de metileno 50 $\text{mg L}^{-1}$ e 15 mg de material).....	29
Figura 9 - Cinética de degradação a) AM na temperatura de $25^\circ\text{C} \pm 1$ (20 mg catalisadores + 100 $\mu\text{L}$ de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_2\text{O}_2$ + 19,9 mL de solução AM $\pm 50 \text{ mg L}^{-1}$ ) b) PR na temperatura de $25^\circ\text{C} \pm 1$ (20 mg catalisadores + 100 $\mu\text{L}$ de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_2\text{O}_2$ + 19,9 mL de solução PR $\pm 100 \text{ mg L}^{-1}$ ). ....	32
Figura 10 - Formação de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_2\text{O}_2$ a partir de $\text{CH}_2\text{O}_2$ e $\text{H}_2\text{O}_2$ e geração de $\bullet\text{OH}$ após a aceitação de um único elétron (I). Mecanismo de formação de $\bullet\text{OH}$ por meio de $\text{H}_2\text{O}_2$ puro (II).....	33

### CÁPITULO 2

Figura 1- Ilustração esquemática do mecanismo reacional de adsorção e degradação de estriol sobre a superfície do catalisador MGO/ $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	54
Figura 2 - Micrografias (SEM) em: (a) nanoplacas de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (HZNPs), (b) nanoplacas de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (HNPs), (c) nanobastões de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (HZNRs), (d) nanobastões de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (HNRs), (e) Nanocubos de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (HZNCs), (f) nanoplacas de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (HNCs), (g) nanotubos de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (HZNTs), (h) nanotubos de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (HNTs).....	58
Figura 3 - Diagrama esquemático do mecanismo de degradação do corante azul de metileno sob a superfície de $\text{Cu - CuFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ .....	68
Figura 4 - Mecanismo de degradação do corante rodamina B sob a superfície de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SnS}_2$ dopado com Ni.....	82

## LISTA DE TABELAS

### CÁPITULO 1

Tabela 1 – Materiais sintetizados e suas respectivas composições químicas.....	17
Tabela 2– Quantificação da composição química de $Fe_3O_4$ e $Fe_{2,85}Co_{0,15}O_4$ , para teor atômico de ferro total e oxigênio total. ....	25
Tabela 3- Valores de tamanho médio de cristalito calculados a partir da equação de Debye-Scherrer.	29

### CAPÍTULO 2

Tabela 1 – Atividades a serem realizadas para os materiais sintetizados em laboratório.. ....	41
Tabela 2 – Materiais híbridos a base de óxidos de ferro utilizados na degradação de contaminantes orgânicos por processo Fenton. ....	48
Tabela 3 – Materiais híbridos a base de óxidos de ferro, substituídos isomorficamente e aplicados na degradação Fenton de contaminantes orgânicos. ....	69
Tabela 4 – Técnicas híbridas de Fenton (Sono-Fenton, Eletro-Fenton e Foto-Fenton) utilizadas na degradação de contaminantes orgânicos.....	72

# SUMÁRIO

## CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO GERAL .....	14
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	16
2.1 SÍNTESE DE CLORETO DE FERRO II .....	16
2.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS .....	17
2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	19
2.3.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER NO MODO REFLETÂNCIA TOTAL ATENUADA (FTIR-ATR) .....	19
2.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) COM MAPEAMENTO EDS .....	19
2.3.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) .....	19
2.3.4 DIFRATOMETRIA DE RAIO X (DRX) .....	19
2.4 TESTES CATALÍTICOS .....	20
2.4.1 DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	20
2.4.2 TESTES DE ADSORÇÃO .....	21
2.4.3 DEGRADAÇÃO DOS CORANTES AZUL DE METILENO E PRETO REMAZOL POR FENTON HETEROGÊNEO .....	21
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	23
3.1 CARACTERIZAÇÃO .....	23
3.1.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR-ATR) .....	23
3.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) COM MAPEAMENTO EDS .....	24
3.1.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) .....	26
3.1.4 DIFRATOMETRIA DE RAIO X (DRX) .....	27
3.2 TESTES CATALÍTICOS .....	29
3.2.1 DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	29
3.2.2 ADSORÇÃO E DEGRADAÇÃO DOS CORANTES AZUL DE METILENO E PRETO REMAZOL PELO PROCESSO FENTON HETEROGÊNEO .....	31
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	34
REFERÊNCIAS .....	35
APÊNDICES .....	38
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	
<b>1. CRONOGRAMA DE TRABALHO FUTURO</b> .....	<b>40</b>
<b>2. MANUSCRITO DE UM ARTIGO DE REVISÃO</b> .....	<b>43</b>
2.1 INTRODUÇÃO .....	44
2.2 MATERIAIS HÍBRIDOS .....	46
2.2.1 SUPORTES CARBONÁCEOS .....	54
2.2.2 SUPORTES METÁLICOS E ÓXIDOS METÁLICOS .....	56
2.2.3 SUPORTES DE ARGILA .....	59
2.2.4 SURFACTANTES/POLÍMEROS .....	61
2.2.5 SUPORTES DE ESTRUTURAS METAL-ORGÂNICAS (MOFs) E SÍLICA .....	63
2.3 MATERIAIS HÍBRIDOS SUBSTITUÍDOS ISOMORFICAMENTE POR METAIS .....	65
2.4 TÉCNICAS HÍBRIDAS DE FENTON .....	70
2.4.1 SONO-FENTON .....	70
2.4.2 ELETRO-FENTON .....	80
2.4.3 FOTO-FENTON .....	81
2.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	84
REFERÊNCIAS .....	85

## **CAPÍTULO 1**

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

O crescimento industrial alinhado ao crescimento populacional vem causando grandes impactos ao ambiente. Uma das grandes preocupações atuais refere-se a grande escassez dos recursos hídricos. Estima-se que um quinto da população mundial esteja enfrentando a escassez de água, que está diretamente relacionada ao crescimento populacional e a não conscientização das pessoas, ao fato de os recursos hídricos serem finitos.

Uma das principais preocupações diz respeito às fontes não naturais de poluição da água, que são os efluentes gerados pelas atividades industriais e domésticas. Isso leva a uma fonte pontual do problema de poluição, que não apenas aumenta os processos de tratamento, como também eleva o número de contaminantes microbianos e poluentes químicos nas águas. As indústrias fabricam seus produtos e geram, simultaneamente, resíduos sólidos, líquidos e gasosos. As características e quantidades de efluentes industriais descarregados dependem do consumo médio diário de insumos e água (ILYAS et al., 2019).

Dentre os resíduos gerados, os contaminantes emergentes merecem destaque, por se tratar de uma grande variedade de substâncias químicas que compõem produtos de higiene, embalagens de alimentos, agrotóxicos, medicamentos, produtos de uso veterinário, corantes, dentre outros, que, de alguma forma, prejudicam o meio em que estão. Sabe-se que muitos compostos orgânicos são perigosos, tóxicos e precursores de problemas ambientais que de alguma forma afetam a saúde pública. Portanto, a pesquisa de materiais multifuncionais relacionados à remediação ambiental é relevante para as tecnologias contemporâneas relacionadas à produção sustentável (RASAKI et al., 2019).

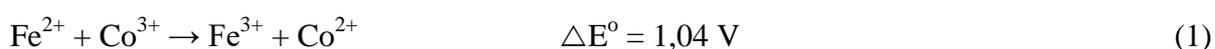
Nesse contexto, os óxidos de ferro têm sido alvo de muitas pesquisas, devido a sua ampla funcionalidade e aplicabilidade na remediação de problemas ambientais. A magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) é um dos óxidos de ferro mais estudados atualmente, principalmente quando em escala nanométrica, devido a sua estrutura e propriedades diferenciadas. E por se tratar de um óxido duplo ( $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), também é muito aplicada em processos oxidativos avançados (POAs), como Fenton heterogêneo e foto-Fenton heterogêneo e tem gerado resultados satisfatórios no tratamento de efluentes.

A magnetita pode ser facilmente sintetizada por diversos métodos viáveis economicamente e de fácil aplicação. Além disso, sua estrutura permite realizar diversas modificações, como as superficiais, usando suportes orgânicos ou inorgânicos. Nesse contexto, revestimento de carbono sobre partículas de magnetita é uma opção de interesse, pois o carbono é um material inerte, barato e de fácil manuseio. Como resultado dessa

modificação superficial, o compósito não apenas se torna um material mais ecológico, mas também tem sua estabilidade, em relação a ácidos e bases, aumentada. A modificação superficial adequada da magnetita não apenas impede sua aglomeração, mas ao mesmo tempo melhora sua capacidade de estabilidade e sorção, o que torna esse material adequado para o uso em aplicações de catálise, separação de proteínas e bio-deteção (MALIK et al., 2020).

Outro tipo de modificação realizada são as substituições isomórficas, se tratando da inserção de outros metais em sua estrutura, que auxiliam ainda mais no seu poder catalítico quando aplicado a remediação ambiental. Além disso, a formação de materiais sólidos substituídos é acompanhada por um aumento da área superficial específica das nanopartículas (NPs). Isso não apenas facilita a adsorção na superfície das NPs, mas também aumenta a conversão de  $\text{H}_2\text{O}_2/\bullet\text{OH}$  devido a um número maior de sítios ativos expostos (BARROS et al., 2016).

O cobalto, por exemplo, é usado corriqueiramente em substituições isomórficas, pois  $\text{Co}^{2+}$  substitui o  $\text{Fe}^{2+}$  octaédrico, o que deveria, em princípio, tornar o mineral menos magnético. Todavia, devido ao momento magnético do íon  $\text{Co}^{2+}$ , essa diminuição é relativamente pequena. Sendo assim, a presença de  $\text{Co}^{2+}$  aumenta a coerção da magnetita dopada, o que dificulta a mudança da direção de magnetização do mineral (USMAN et al., 2018). Outro fator relevante relaciona-se às espécies oxidadas superficiais  $\text{Co}^{3+}$ , que podem ser reduzidas por  $\text{Fe}^{2+}$  estrutural, regenerando o  $\text{Co}^{2+}$  que novamente pode ativar a magnetita (Equação 1), sendo que estes processos são termodinamicamente favoráveis (BIAZATI et al., 2017).



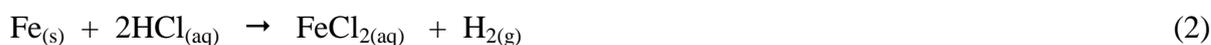
Diante disso, este trabalho teve como objetivo realizar a síntese de nanocompósitos a base de magnetita modificadas com cobalto e revestidas com grafite, pelo método de coprecipitação inversa; caracterizar os materiais quanto a sua composição química e estrutural e aplicá-los em testes catalíticos na remoção de corantes em meio aquoso, como azul de metileno e preto remazol, utilizando processos oxidativos avançados (Fenton heterogêneo). Além disso, como forma de complementar a pesquisa, um cronograma de trabalho futuro foi apresentado e um artigo de revisão foi escrito, sendo que parte dele está exposto no Capítulo 2.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Catálise e Novos Materiais, localizado no Departamento de Química (DQI) da Universidade Federal de Lavras – UFLA.

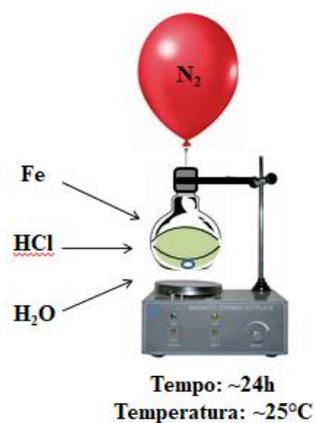
### 2.1 Síntese de cloreto de ferro II

A metodologia de síntese dos materiais (item 2.2) se inicia por meio da produção de  $\text{FeCl}_2$  em pequena escala no laboratório. Por se tratar de um sal de difícil aquisição devido ao seu alto custo e por ser facilmente perdido por meio de oxidação, a produção em laboratório se torna mais viável economicamente. Além disso, como mostrado na Equação 2, esse procedimento não produz subprodutos de reação, não necessitando de purificação.



Para esta síntese foi utilizado um sistema como o representado na Figura 1, onde a reação se procedeu na proporção estequiométrica de 1:2, como explícito na Equação 2.

Figura 1 – Sistema utilizado para a síntese de  $\text{FeCl}_2$ .



Fonte: Do autor (2021).

A produção de  $\text{FeCl}_2$  foi realizada antes de cada síntese dos materiais (item 2.2). Para esta reação, 0,2412 g de ferro metálico em pó (Fe) (Marca SYNTH) e 0,7 mL de ácido clorídrico concentrado (HCl) (Marca SYNTH) foram adicionados em um balão de fundo redondo de 50 mL contendo aproximadamente 10 mL de água deionizada. A reação se manteve por um período de 24h (até completa solubilização do Fe) em temperatura ambiente ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ), sob agitação constante e em atmosfera inerte, acoplado-se um balão de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) ao sistema totalmente vedado e isento de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) (VOGEL, 1981). Para os materiais dopados com 5 mol% e 10 mol% de cobalto, foram adicionados 0,1542g e 0,3084 g,

respectivamente, do reagente  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , devido a compatibilidade entre os estados de oxidação entre Ferro e cobalto.

Para que houvesse a expulsão de  $\text{O}_2$  do sistema, foi necessário borbulhar  $\text{N}_2$  no meio reacional, durante 15 minutos. Depois disso, o balão de fundo redondo foi fechado sob fluxo de  $\text{N}_2$ , com um septo de borracha. O balão contendo  $\text{N}_2$  foi então acoplado ao sistema por meio de uma agulha e por mais 15 minutos foi feita a purga do sistema, para que resquícios de  $\text{O}_2$  pudessem ser retirados por meio de uma segunda agulha acoplada ao sistema. Após este período, a segunda agulha foi retirada, para que a reação se procedesse sob atmosfera estática de  $\text{N}_2$ .

## 2.2 Síntese dos materiais

Os materiais que foram sintetizados são representados na Tabela 1. A metodologia utilizada foi adaptada de Jolivet e Tronc (1987) para a síntese de nanopartículas de magnetita, pelo método de coprecipitação inversa, se tratando da modificação do método convencional de coprecipitação para produção de partículas coloidais de magnetita.

Tabela 1 – Materiais sintetizados e suas respectivas composições químicas.

Material	Teor de Grafite (mol%)	Teor de Cobalto (mol%)
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	0	0
GF- $\text{Fe}_3\text{O}_4$	10	0
$\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$	0	5
GF- $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$	10	5
$\text{Fe}_{2,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_4$	0	10
GF- $\text{Fe}_{2,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_4$	10	10

Fonte: Do autor (2021).

Conforme apresentado na Tabela 1, foram sintetizados 6 materiais. Inicialmente, para a síntese de magnetita pura ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), foram preparados 400 mL de uma solução básica (pH~10) de hidróxido de amônio  $0,9 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), que foi transferida para um béquer de 2 L. Essa solução foi mantida em atmosfera inerte de  $\text{N}_2$  (borbulhamento em solução) e em temperatura  $70^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. Após esse período a coprecipitação da magnetita pura ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), foi feita por meio do gotejamento na solução básica, com auxílio de uma bureta, da mistura de 50 mL de  $\text{Fe}^{2+}$  na concentração de  $0,082 \text{ mol L}^{-1}$  (item 2.1) e  $\text{Fe}^{3+}$

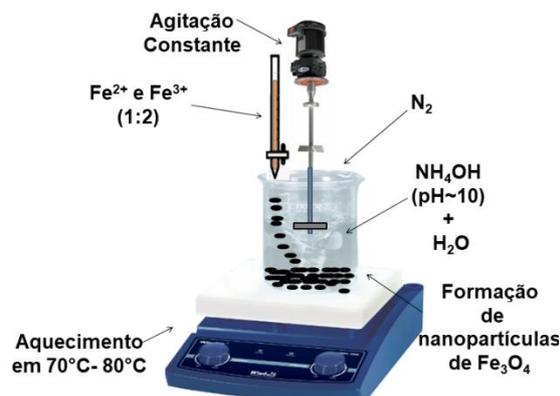
na concentração de  $0,164 \text{ mol L}^{-1}$  (proveniente do sal  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), representando uma proporção molar de 1:2 respectivamente.

Depois do término do gotejamento, a mistura reacional foi mantida em atmosfera inerte de  $\text{N}_2$  (borbulhamento em solução), sob agitação constante, mantendo-se a temperatura entre  $70^\circ\text{C}$ - $80^\circ\text{C}$ , por duas horas, período este, necessário para a formação da  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Após o período reacional, o béquer contendo a magnetita foi mantido sobre um campo magnético (ímã) por 24h, a fim de decantar as nanopartículas magnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Posteriormente, a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foi lavada com água deionizada até se atingir o  $\text{pH} \sim 7$  e em seguida foi seca em estufa à  $60^\circ\text{C}$  por 72h, em vidro de relógio.

Para a síntese dos nanocompósitos de  $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_{2,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_4$ , GF- $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$ , GF- $\text{Fe}_{2,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_4$  e GF- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foram feitos procedimentos análogos ao descrito anteriormente. Entretanto, no caso de  $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_{2,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_4$ , foi adicionado cobalto como íon dopante, proveniente do reagente  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , que foi adicionado junto ao processo de síntese de  $\text{FeCl}_2$  (item 2.1), devido a compatibilidade de estado de oxidação. Sendo que para a substituição isomórfica da magnetita, foram acrescentados 5 mol% e 10 mol% de cobalto, em relação à quantidade de ferro total, respectivamente.

Já no caso do GF- $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$  e GF- $\text{Fe}_{2,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_4$ , foi feita a adição simultânea do dopante (5 mol% e 10 mol% de cobalto, respectivamente) e 10 mol% de grafite, ambos em relação a quantidade molar de ferro total, sendo que o grafite adicionado foi primeiramente disperso em banho ultrassônico (Cienlab, 40 KHz, 30 W), antes de ser adicionado na solução básica de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . E no último material, GF- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , foi feito apenas a adição de 10 mol% de grafite, na solução básica, previamente disperso em banho ultrassônico (Cienlab, 40 KHz, 30 W). A Figura 2 mostra um esquema geral utilizado na síntese dos 6 materiais.

Figura 2– Esquema geral de síntese de nanopartículas de magnetita pelo método de co-precipitação inversa.



Fonte: Do autor (2021).

## 2.3 Caracterização dos materiais

### 2.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier no modo refletância total atenuada (FTIR-ATR)

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram conduzidas na Central de Análises e Prospecção Química (CAPQ) da UFLA e foram realizadas para os 6 materiais, usando um espectrômetro FTIR (Varian 660) equipado com refletância atenuada (ATR), Pike Technologies modelo GladiATR, com faixa espectral de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  (acúmulo de 32 scans).

### 2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com mapeamento EDS

A análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME) da UFLA, somente para os materiais  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$ .

Inicialmente as amostras foram fixadas em suportes (*stubs*), previamente envolvidos com papel alumínio, com fita de carbono dupla face e em seguida foram levadas ao banho de carbono. Depois disso, a morfologia dos materiais foi analisada utilizando um Microscópio Eletrônico LEO EVO 440 com sistema de microanálise de fluorescência de raios-X (EDS) operando com feixe de tensão de 20 kV.

### 2.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi realizada na Central de Análises e Prospecção Química (CAPQ) da UFLA, somente para os materiais  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$ , utilizado o equipamento DSC-60A – Shimadzu com variação de temperatura ambiente a 600°C e com taxa de aquecimento de 10°C  $\text{min}^{-1}$  em atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ).

### 2.3.4 Difractometria de Raio X (DRX)

A análise de difratometria de raio x (DRX) foi realizada somente para os materiais  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$ , na Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF). As medições e algumas propriedades estruturais foram avaliadas por meio de um difratômetro de raios-X BRUKER D8 ADVANCE (radiação de  $\text{Cu-K}\alpha$  filtrada por Ni,  $\lambda = 1,5416 \text{ \AA}$ ) e faixa  $2\theta$  de

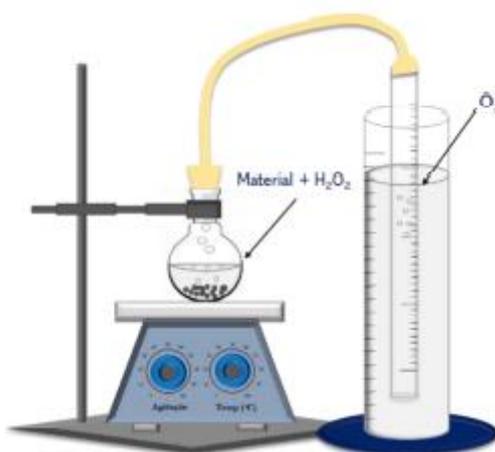
5°-90°, com passo de amostragem de 0,02° e tempo de contagem de 2s/ passo. Um detector linear sensível à posição Lynxeye foi usado e as seguintes ópticas foram configuradas: fendas Soller de feixe primário (2,94°), fenda de divergência fixa (0,3°) e fenda receptora de 8 mm.

## 2.4 Testes catalíticos

### 2.4.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Testes iniciais do potencial catalítico dos materiais foram realizados para os materiais Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>2,85</sub>Co<sub>0,15</sub>O<sub>4</sub>, por meio da decomposição do peróxido de hidrogênio. Um sistema equalizador de pressão (Figura 3) foi utilizado para monitorar a liberação de oxigênio gasoso da reação. Neste teste foram utilizados 1,0 mL de solução 50% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1,5 mL de água deionizada e 15 mg de material. O teste foi conduzido sob agitação constante e em temperatura ambiente, sendo monitorada por 30 minutos, fazendo-se as medidas de evolução de O<sub>2</sub> a cada 60 segundos. A decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> também foi avaliada na presença de azul de metileno na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> substituindo os 1,5 mL de água deionizada pela solução do composto orgânico. Tal substituição foi realizada a fim de verificar o mecanismo de reação da decomposição.

Figura 3 – Sistema de medição de volume de gases por deslocamento de coluna d'água com equalizador de pressão utilizado no teste de decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



Fonte: Caetano (2019).

Após esta etapa, foi realizado o teste de lixiviação dos materiais, que consiste em centrifugar a solução utilizada na etapa anterior para a retirada do material, seguido da adição de 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%) ao sobrenadante restante. Dessa forma, a solução é submetida

novamente ao sistema de medição de volume de O<sub>2</sub> (Figura 3). Isso foi feito com intuito de verificar a atuação catalítica de cada material, ou seja, se houver evolução de O<sub>2</sub> é porque a lixiviação dos materiais está ocorrendo e conseqüentemente sua atividade catalítica se dá por meio homogêneo. Em contrapartida, se nenhuma evolução de O<sub>2</sub> for observada, é um indício de que a atuação catalítica dos materiais se dá por meio heterogêneo, o que é esperado.

#### **2.4.2 Testes de adsorção**

O teste de adsorção foi realizado usando dois corantes diferentes, azul de metileno (AM) e preto remazol (PR), para dados de transferência de massa. Em erlenmeyers de 250 mL foram pesados 20 mg dos materiais (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2,85</sub>Co<sub>0,15</sub>O<sub>4</sub>) e foi feita a adição de 20 mL de solução de corante, que foram mantidos sob agitação em mesa agitadora até que a adsorção se mantivesse constante. Para o teste de adsorção em AM foi utilizada uma concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>. Sendo que alíquotas de 250 µL foram retiradas em tempos pré-estabelecidos e diluídas em água deionizada com um fator de diluição de 5 vezes, para posterior análise. Para o teste de adsorção em PR, utilizou-se uma concentração de 100 mg L<sup>-1</sup>, sendo que alíquotas de 500 µL foram retiradas em tempos pré-estabelecidos e diluídas com um fator de diluição de 2,4 vezes, para análise posterior.

Posteriormente, a capacidade de adsorção dos materiais foi avaliada por meio de espectroscopia de UV-visível, em um espectrômetro Shimadzu UV-1601 PC, em  $\lambda = 665$  nm (Azul de Metileno) e  $\lambda = 595$  nm (Preto Remazol). A concentração residual dos corantes durante o período de adsorção foi obtida por meio de curva analítica construída com concentrações conhecidas de AM e PR (APÊNDICES A e B).

#### **2.4.3 Degradação dos corantes azul de metileno e preto remazol por Fenton heterogêneo**

O processo de degradação por Fenton heterogêneo foi realizado utilizando dois corantes como moléculas modelo, AM e PR. Em erlenmeyers de 250 mL foram pesados 20 mg dos materiais (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2,85</sub>Co<sub>0,15</sub>O<sub>4</sub>), onde foram adicionados 19,9 mL de corante (AM 50 mg L<sup>-1</sup> ou PR 100 mg L<sup>-1</sup>) e 0,1 mL de uma mistura oxidante de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e ácido fórmico (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), que trata-se de uma mistura que já foi testada em trabalhos anteriores dentro do grupo de pesquisa e que trouxe melhores resultados em comparação ao uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sozinho. Depois disso, os erlenmeyers foram submetidos a agitação constante em

mesa agitadora. Além disso, controles foram realizados somente com os corantes e a mistura oxidante de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_2\text{O}_2$ . O procedimento foi monitorado durante 120 minutos de reação, retirando-se alíquotas de 250  $\mu\text{L}$  e fazendo-se diluição de 5 vezes para AM e retirando-se alíquotas de 500  $\mu\text{L}$  com diluição de 2,4 vezes para PR. Em seguida foi feita análise por espectroscopia de UV-visível, em um espectrômetro Shimadzu UV-1601 PC, em  $\lambda = 665 \text{ nm}$  (AM) e  $\lambda = 595 \text{ nm}$  (PR). Durante o período de degradação dos corantes a concentração residual foi obtida por meio de curva analítica construída com concentrações conhecidas de AM e PR (APÊNDICES A e B).

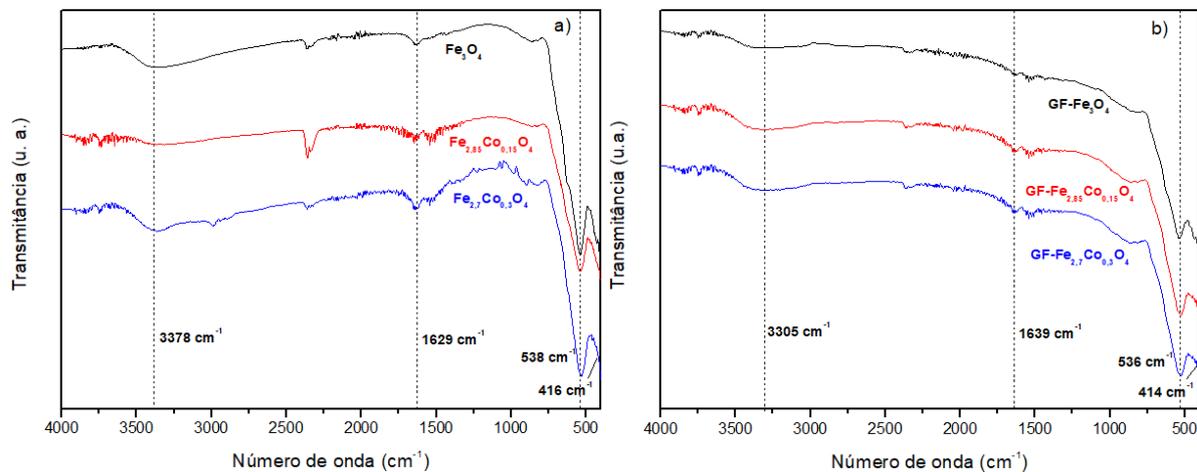
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização

##### 3.1.1 Espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR)

A avaliação dos grupos funcionais dos materiais obtidos foi feita por meio de FTIR-ATR e são representadas na Figura 4 (a-b). Na Figura 4 (a) é feita uma comparação entre a magnetita pura ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e as magnetitas substituídas isomorficamente por cobalto 5 mol% e 10 mol% ( $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_{2,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_4$ , respectivamente). Da mesma forma, na Figura 4 (b) é feita a mesma comparação, entretanto com os materiais em que foram adicionados 10 mol% de grafite, além do dopante.

Figura 4 – Espectros FTIR-ATR dos materiais a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_{2,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_4$  b) GF- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , GF- $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$  e GF- $\text{Fe}_{2,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_4$ .



Fonte: Do autor (2021).

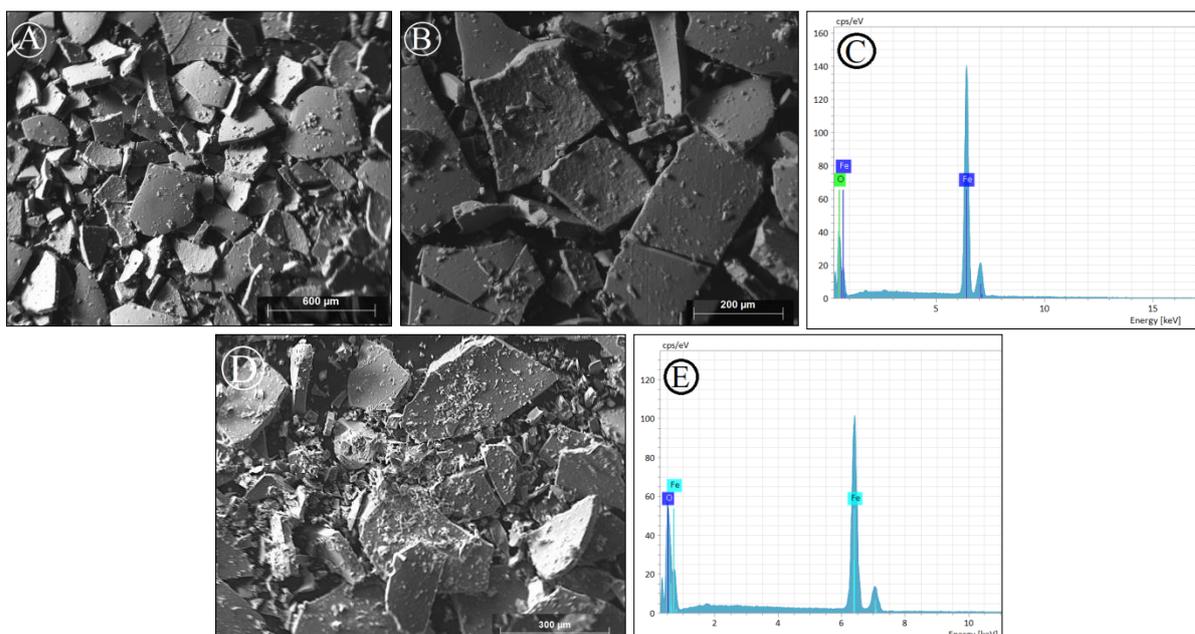
Bandas características da magnetita podem ser observadas em todos os espectros. As bandas referentes a  $3378\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4a) e  $3305\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4b) podem ser atribuídas ao estiramento O-H, indicando a presença de grupos -OH na estrutura da rede espinela e, provavelmente, na superfície dos materiais, que é derivado da água absorvida. As bandas em  $1629\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4a) e  $1639\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4b) também podem corresponder à vibração de estiramento de grupos -OH de superfície (KINGSLEY, DESAI, SRIVASTAVA, 2014; ES'HAGHZADE et al., 2017). Além disso, devido à presença de grafite nos materiais, a banda em  $1639\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4b) também pode ser equivalente ao estiramento de ligações C=C de anel aromático (TANG, WANG, 2017; CHATZIMARKOU, STALIKAS, 2020).

Outras bandas características e que podem ser observadas, são em aproximadamente  $416\text{-}538\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4a) e  $414\text{-}536\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4b), que representam o modo de vibração de estiramento Fe-O. As bandas em  $538\text{ cm}^{-1}$  e  $536\text{ cm}^{-1}$  se referem ao modo de vibração do tetraédrico na forma de  $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ , enquanto que em  $416\text{ cm}^{-1}$  e  $414\text{ cm}^{-1}$  é decorrente ao modo de vibração do octaédrico na forma de  $\text{Fe}^{2+}\text{-O}^{2-}$ , da estrutura espinélio. Além do mais, para as magnetitas dopadas, essas bandas também podem representar a presença de cobalto, devido ao pequeno deslocamento dessas bandas para menores frequências, o que poderia ser um indício de modo de vibração de estiramento Co-O (GAHROUEI, LABBAF, KERMANPUR, 2020).

### 3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com mapeamento EDS

As características morfológicas e químicas dos materiais foram obtidas por meio de EDS-MEV. A Figura 5 (A e B) mostra os resultados referentes às eletromicrografias que foram obtidas para a magnetita substituída isomorficamente por cobalto 5 mol% ( $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$ ) e seu respectivo espectro proveniente da microanálise de raios x é mostrado na Figura 5 (C). A fim de se obter uma comparação, eletromicrografia referente à magnetita pura ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) também foi obtida e está representada pela Figura 5 (D), sendo que sua respectiva microanálise de raios-X pode ser vista pela Figura 5 (E).

Figura 5 - Eletromicrografia de varredura com microanálise de raio x (A)  $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$  (600  $\mu\text{m}$ ) (B)  $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$  (200  $\mu\text{m}$ ) (C) espectro de microanálise de raio x de  $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$  (D)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (300  $\mu\text{m}$ ) (E) espectro de microanálise de raio x de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



Fonte: Do autor (2021).

As eletromicrografias A, B e D mostram que a superfície das magnetitas ( $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) estão severamente agregadas, apresentando grandes pedaços como tijolos quebrados, isso pode ter ocorrido devido ao método de síntese utilizado (coprecipitação inversa), em que se torna difícil o controle de tamanho de partículas. Entretanto, a magnetita substituída isomorficamente, aparentemente apresentou tamanho de partícula menor do que a magnetita pura, isso pode ser um indício de modificação estrutural. Esse tipo de morfologia vai de acordo com os resultados obtidos por Chen et al. (2017).

Por meio dos espectros provenientes da microanálise de raios x, Figura 5 (C e E), é possível verificar que todos os materiais apresentaram ferro e oxigênio, devido a unidade básica estrutural da magnetita, evidenciando assim que este óxido foi formado e está livre de impurezas. Sendo que as porcentagens atômicas em cada um dos materiais estão representadas na Tabela 2.

Tabela 2– Quantificação da composição química de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$ , para teor atômico de ferro total e oxigênio total.

Material	% Atômica de Fe	% Atômica de O
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	57,32	42,67
$\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$	67,78	32,22

Fonte: Do autor (2021).

Um ponto importante observado na Tabela 2 foi que o metal dopante cobalto não foi quantificado por microanálise de raios X, isso pode estar relacionado ao seu valor de energia, proveniente dos seus raios-X emitidos, pois na espectroscopia por energia dispersiva (EDS), os raios-X são distribuídos no espectro por ordem de sua energia e mais comumente do baixo número atômico (baixa energia) para elevado Z (alta energia) e como o ferro e o cobalto apresentam Z próximos, suas energias também são próximas ( $K_\alpha = 6,40$  e  $6,93$ , respectivamente/ $K_\beta = 7,06$  e  $7,65$ , respectivamente) (MALISKA, 2015; OLIVEIRA, RIBAS, 2009). Conseqüentemente, no caso de uma amostra contendo Fe e Co em que a energia da radiação característica do Co excede a energia crítica de ionização do Fe, ocorrerá uma fluorescência característica do Fe pela radiação do Co (MALISKA, 2015).

Neste caso o fenômeno da fluorescência ocasiona um aumento no pico do Fe no espectro e uma diminuição do pico do Co em relação ao esperado para uma amostra contendo estes dois elementos. Isso pode explicar, por exemplo, o fato da porcentagem de ferro no material dopado, ter sido maior que no material puro. Em casos como este, uma correção por

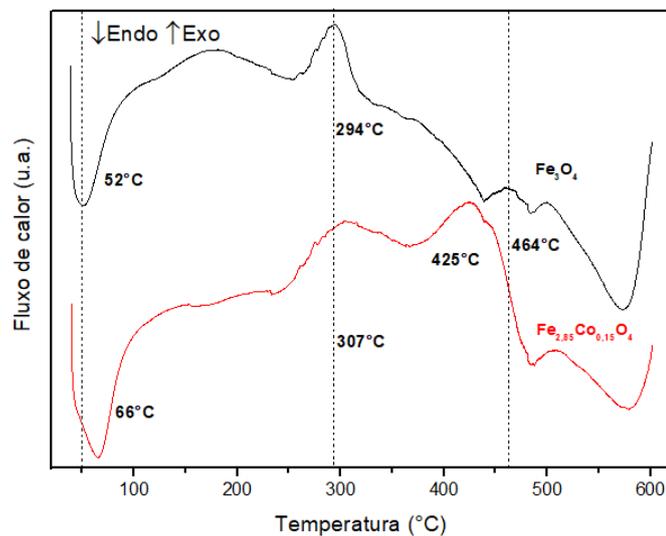
fluorescência fará uma compensação para este efeito, removendo parte da contagem da radiação do ferro para o cobalto (MALISKA, 2015).

Outra hipótese do não aparecimento do Co no espectro pode estar relacionada com a baixa porcentagem utilizada (5 mol%). Pois, estudos verificados na literatura mostram que tal análise foi utilizada em porcentagens acima de 10% de cobalto, isso é um indício de que quantidades menores podem não ser quantificáveis (GAHROUEI, LABBAF, KERMANPUR, 2020; DHIMAN et al., 2019).

### 3.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 6 mostra os resultados obtidos de DSC das amostras de magnetita pura ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e magnetita substituída isomorficamente por cobalto 5 mol% ( $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$ ). É possível observar picos endotérmicos e exotérmicos, que indicam absorção e liberação de calor, respectivamente. Para óxidos de ferro, os picos endotérmicos resultam da liberação de água adsorvida ou estrutural, enquanto que os picos exotérmicos vêm de transformações de fase ou da recristalização de cristais menores em cristais maiores (SCHWERTMANN; CORNELL, 2000).

Figura 6– Calorimetria exploratória diferencial dos materiais  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$ .



Fonte: Do autor (2021).

O evento endotérmico mais característico que se observa na Figura 6, pode ser atribuído à evaporação de água adsorvida nas estruturas dos materiais, com picos localizados em temperaturas próximas a 100 °C. Eventos exotérmicos importantes, também são observados em temperaturas próximas a 300 °C e 500 °C, decorrentes da oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  a

$\text{Fe}^{3+}$ , fazendo com que transições de fase ocorram. O primeiro pico exotérmico corresponde à transição de fase de magnetita para maghemita e o segundo é atribuído à transição de maghemita em hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), devido à oxidação completa do ferro (LESIAK et al., 2019; LAUER JUNIOR, 2001).

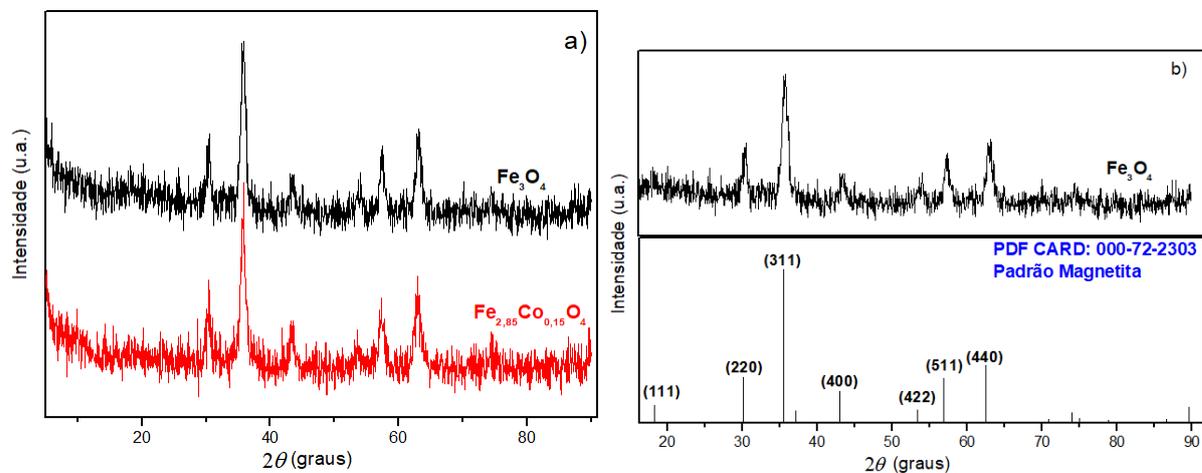
Esse é um indício da formação de magnetitas, já que os eventos característicos desse óxido podem ser observados claramente na Figura 6. Além disso, variações de temperatura são observadas entre os dois materiais sintetizados, o que pode ser um indicativo de modificação estrutural, decorrente da inserção de metal dopante.

### 3.1.4 Difratometria de Raio X (DRX)

Um mineral é definido por sua estrutura cristalina, pelo arranjo regular de seus átomos no espaço. Apenas aqueles métodos, portanto, que refletem a estrutura são capazes de fornecer identificação inequívoca de um óxido particular. Em geral, os métodos de difração atendem a esse propósito e a difração de raio-X em pó (DRX), o mais comum deles, é essencial para a identificação e controle da pureza do produto (SCHWERTMANN; CORNELL, 2000).

A Figura 7 (a) mostra os resultados obtidos do DRX das amostras de magnetita pura ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e magnetita substituída isomorficamente por cobalto 5 mol% ( $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$ ), enquanto que a Figura 7 (b) faz uma comparação entre o padrão de reflexões obtidos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com a carta padrão da magnetita JCPDS 65-3107.

Figura 7 - a) Difrátograma de raios X dos materiais  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$  b) carta de referência da fase magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDS 65-3107).



Fonte: Do autor (2021).

Esses dados de DRX apoiam fortemente que a estrutura de cristal das amostras, são todas uma boa combinação para magnetita ou magnetita dopada com cobalto (Figura 7a). As reflexões observadas para todos os materiais em  $2\theta = 18,28^\circ, 30,06^\circ, 35,41^\circ, 43,03^\circ, 53,39^\circ, 56,91^\circ, \text{ e } 62,49^\circ$ , correspondem aos índices de Miller (111), (220), (311), (400), (422), (511) e (440), que são características da fase magnetita, caracterizada por sua estrutura cúbica de espinélio invertido (Figura 7b) (BIRD et al., 2015; EMÍDIO; HAMMER; NOGUEIRA, 2020; CORNELL; SCHUWERTMANN, 2003; YU et al., 2019).

O grau de substituição isomórfica do ferro por outros cátions pode ser determinado por análise química, desde que a amostra consista em apenas uma fase e que todos os cátions estranhos sejam incorporados à estrutura. Uma prova definitiva de incorporação estrutural pode, no entanto, apenas ser deduzida de uma mudança na posição dos picos de DRX. Uma mudança ocorre apenas se o cátion substituto for suficientemente diferente em tamanho daquele do íon ferro (SCHUWERTMANN; CORNELL, 2000). Nesse quesito, não foi observado, no difratograma da Figura 7(a), desvios nas posições dos picos de difração com a incorporação de cobalto, visto que esse fator pode ser atribuído à similaridade dos raios iônicos do ferro ( $\text{Fe}^{2+} = 0,078 \text{ nm}/\text{Fe}^{3+} = 0,064 \text{ nm}$ ) e cobalto ( $\text{Co}^{2+} = 0,075 \text{ nm}/\text{Co}^{3+} = 0,061 \text{ nm}$ ).

A fim de se obter o tamanho do cristalito, a equação de Debye-Scherrer (Equação 3) foi utilizada. A equação de Debye-Scherrer relaciona a largura do pico de difração com o tamanho do cristalito, ou seja, o conjunto de todos os planos cristalinos que contribuem para a difração naquela direção. Nesta equação o  $\beta$  é a largura a meia altura do pico de difração,  $D$  é o tamanho do cristalito na direção perpendicular aos planos da rede,  $\theta$  é o ângulo de Bragg para a reflexão em destaque,  $\lambda$  é o comprimento de onda utilizado na análise e  $k$  é um fator numérico frequentemente tratado como sendo um fator de forma dos cristalitos que compõem a amostra. Na ausência de mais detalhes sobre o cristalito,  $k = 0,91$  é uma boa aproximação (MUNIZ, 2017).

$$\beta = \frac{kD}{\lambda \cos \theta} \quad (3)$$

Os valores médios de  $D$ , referente aos picos mais intensos (220, 311 e 440), foram calculados e estão apresentados na Tabela 3 na qual se observa que o material  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sem o elemento dopante, apresentou maior tamanho de cristalito quando comparado ao material  $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$ , o que vai de acordo com o observado pela análise de EDS-MEV. A presença

de nanopartículas é outra evidência que pode justificar a ausência de desvios nas posições dos picos de difração, uma vez que os parâmetros de rede em materiais nanométricos variam mais com o tamanho do cristalito do que com a substituição isomórfica propriamente dita (CAETANO, 2013).

Tabela 3- Valores de tamanho médio de cristalito calculados a partir da equação de Debye-Scherrer.

Material	$D_{\text{médio}}$ (nm)
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	9,13
$\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$	8,62

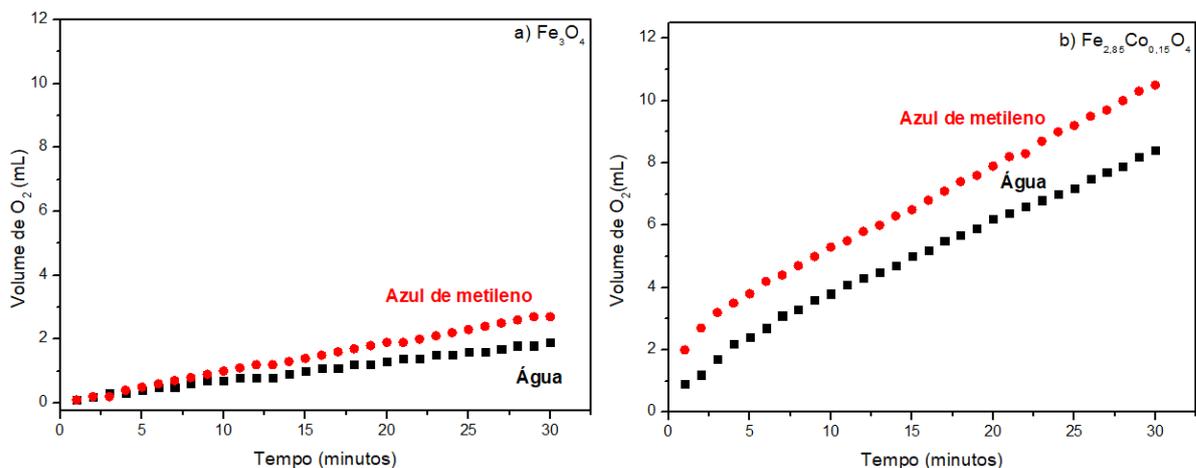
Fonte: Do autor (2021)

### 3.2 Testes catalíticos

#### 3.2.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )

A fim de se obter um primeiro estudo sobre a atividade catalítica redox dos materiais, o teste de evolução de  $\text{O}_2$  foi realizado em meio aquoso e orgânico (azul de metileno) e está representado na Figura 8 (a-b). A decomposição catalítica do  $\text{H}_2\text{O}_2$  é amplamente estudada devido a sua vasta aplicabilidade em tecnologias de tratamento de água. Vários poluentes orgânicos, presentes em águas e solo, podem ser oxidados e degradados com sucesso por peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) promovido por óxidos de ferro (HERMANEK et al., 2007).

Figura 8 – Decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meio aquoso ou orgânico (azul de metileno) a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  b)  $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$ . Condições (1,0 mL de solução 50% de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 1,5 mL de água deionizada ou solução de azul de metileno  $50 \text{ mg L}^{-1}$  e 15 mg de material).



Fonte: Do autor (2021).

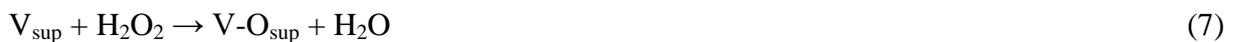
Na Figura 8 é possível observar que o material  $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$  exibiu maior atividade catalítica na evolução de  $\text{O}_2$ , em meio aquoso (8,4 mL) quando comparado com  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1,9 mL), após 30 minutos de reação. A substituição de Fe por Co causa um grande aumento na atividade da magnetita. A grande atividade do sistema pode ser atribuída à regeneração de  $\text{Co}^{2+}$  por redução de  $\text{Co}^{3+}$ , promovida por  $\text{Fe}^{2+}$  da estrutura da magnetita. A redução da espécie  $\text{Co}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{2+}$  é termodinamicamente favorável e é facilitada pela alta condutividade elétrica do semicondutor magnetita. Assim, esses dois metais apresentam um efeito sinérgico na ativação de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sendo locais ativos para decomposição do mesmo na superfície dos materiais (MAGALHÃES, 2008; PEREIRA, 2020).

Os testes de decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  também foram realizados em solução contendo o corante orgânico azul de metileno, o que foi realizado com intuito de adquirir informações sobre o mecanismo de decomposição. O mecanismo de decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  geralmente é classificado em dois tipos: (i) radicalar e/ou (ii) vacância. Uma forma de identificar o mecanismo pelo qual o catalisador decompõe o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é monitorar a evolução de  $\text{O}_2$  na presença e na ausência de um composto orgânico. Se a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ocorrer por um mecanismo radicalar, a taxa de formação de  $\text{O}_2$  deverá diminuir em um meio orgânico em relação à observada em um meio aquoso devido ao consumo dos radicais gerados *in situ* pelo composto orgânico, que tem alta afinidade por radicais (CAETANO et al., 2020).

No mecanismo radicalar a reação é iniciada devido à presença de espécies parcialmente reduzidas, como  $\text{Fe}^{2+}$ , que atuam na ativação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  resultando na formação de radicais livres que podem formar  $\text{O}_2$  (Equações 4-6) (COSTA et al., 2003).



Já no mecanismo por vacância, uma vacância de oxigênio na superfície do óxido participa da reação, ativando uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para produzir  $\text{O}_2$  (Equações 7-8) (COSTA et al., 2003).



Nesse sentido,  $\text{H}_2\text{O}_2$  é convertido em  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$  sem produzir radicais  $\bullet\text{OH}$  como intermediários. Na ausência de composto orgânico, o peróxido de hidrogênio é adsorvido

pelas vacâncias de oxigênio na superfície sólida e, por meio de reações de transferência de elétrons,  $\text{H}_2\text{O}_2$  é convertido em  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , resultando na dessorção de  $\text{O}_2$ . Na presença do composto orgânico, o oxigênio adsorvido pela vacância oxida o corante azul de metileno. Embora predominantemente controladas por vacâncias, espécies radicais típicas da química de Fenton também se formam devido à presença de ferro e peróxido de hidrogênio, o que é característico da sinergia entre as vacâncias ativas e sítios metálicos (LIMA et al., 2020).

Diante disso, ambos os materiais apresentaram aumento da decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , quando submetidos a ação na presença de azul de metileno, o que é evidenciado pelo aumento do volume de  $\text{O}_2$  formado (Figura 8 a e b). Portanto, é sugerido que o mecanismo por vacância deve governar a reação de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  para tais materiais.

Os dados referentes ao teste de lixiviação dos materiais não foram mostrados na Figura 8, pois não foram observados sinais de evolução de  $\text{O}_2$  para ambos os sistemas submetidos. O  $\text{O}_2$  formado por meio da reação de fase homogênea foi desprezível, o que é desejável para um catalisador de fase sólida, indicando 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. Portanto, a reação ocorre principalmente, por meio de uma reação heterogênea (LIMA et al., 2020; COSTA et al., 2003).

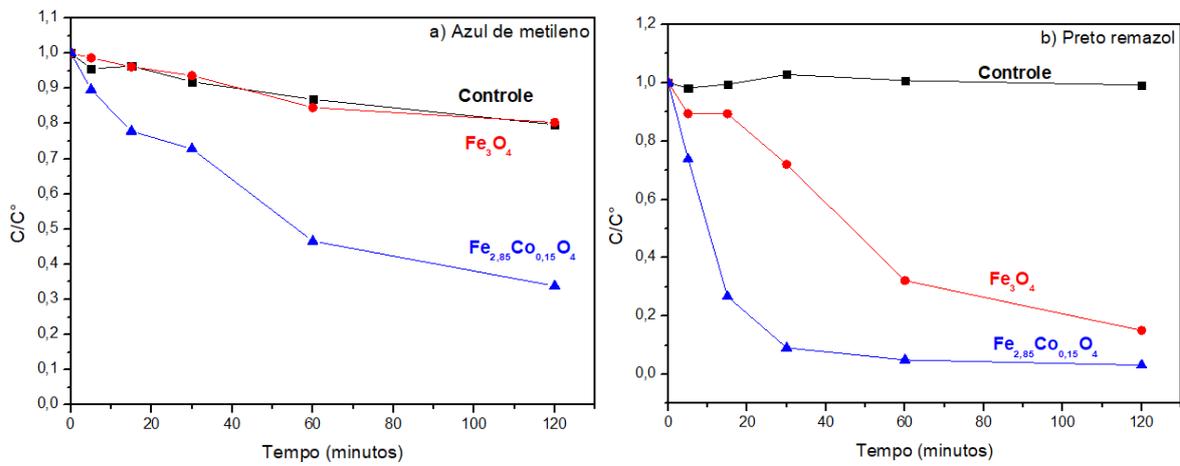
### **3.2.2 Adsorção e degradação dos corantes azul de metileno e preto remazol pelo processo Fenton heterogêneo**

A fim de avaliar o potencial dos materiais na remoção de compostos orgânicos, testes catalíticos e adsorptivos foram realizados. Neste estudo foram utilizados dois corantes, um catiônico (azul de metileno) e um aniônico (preto remazol), como moléculas modelos de estudo. Azul de metileno (AM) foi selecionado como molécula modelo devido a sua natureza recalcitrante. Sua estrutura é bastante complexa e, portanto, de difícil degradação, pois contém diversos grupos funcionais que dão origem a muitos locais de ligação para a constituição de complexos com íons. Já o corante preto remazol (PR), trata-se de um típico corante azo, sendo compostos coloridos reativos que são descarregados em águas residuais, mas não degradados por processos de tratamento convencionais e, portanto, podem contaminar cursos de água naturais (ÖZÇELİK; ŞAHİN; ŞAHİN, 2020; POURAN et al., 2018; COKER et al., 2013).

Os gráficos referentes ao teste de adsorção não foram mostrados, pois não houve adsorção significativa por parte dos materiais testados ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$ ) no período de

120 minutos, sendo este valor abaixo de 1%. Já os testes de degradação são mostrados na Figura 9 (a-b), para ambos os corantes. Como teste catalítico, utilizou-se um sistema Fenton modificado, onde uma mistura de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e ácido fórmico ( $CH_2O_2$ ) é utilizada como oxidante, visto que o sistema convencional, em que se usa apenas  $H_2O_2$ , não retornou resultados significativos para nenhum dos corantes testados (abaixo de 1%).

Figura 9 - Cinética de degradação a) AM na temperatura de  $25^\circ C \pm 1$  (20 mg catalisadores + 100  $\mu L$  de  $H_2O_2/CH_2O_2$  + 19,9 mL de solução AM  $\pm 50 mg L^{-1}$ ) b) PR na temperatura de  $25^\circ C \pm 1$  (20 mg catalisadores + 100  $\mu L$  de  $H_2O_2/CH_2O_2$  + 19,9 mL de solução PR  $\pm 100 mg L^{-1}$ ).



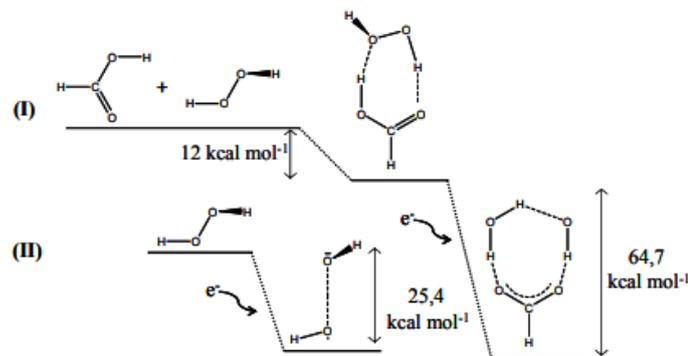
Fonte: Do autor (2021).

Por meio dos resultados apresentados na Figura 9 (a-b), é possível observar que o material  $Fe_{2.85}Co_{0.15}O_4$  degradou cerca de 46% do corante AM, visto que os testes de controle mostram uma diminuição da coloração da solução (~20%), mesmo na ausência das magnetitas, provavelmente pela ação do sistema  $H_2O_2/CH_2O_2$  que pode formar perácidos, espécies oxidantes (FERRAZ, 2007). Esta análise também é válida para os testes realizados com  $Fe_3O_4$ , portanto, é possível concluir que não houve degradação significativa por parte deste material (abaixo de 1%). Já para os testes catalíticos com o corante PR, observa-se uma melhoria catalítica para ambos os materiais, não havendo degradação por parte do controle, o que indica que a degradação ocorreu devido ao uso do sistema catalisador/ $H_2O_2/CH_2O_2$ . A Figura 9 (b) mostra uma degradação de cerca de 91% para  $Fe_{2.85}Co_{0.15}O_4$  e de 28% para  $Fe_3O_4$ , em apenas 30 minutos de reação, que se estende para 97% e 85% após 120 minutos, respectivamente. Isso mostra que o material dopado apresenta maior taxa de degradação em relação ao material puro, o que indica uma maior atividade catalítica.

A maior atividade na reação com azul de metileno e preto remazol empregando-se peróxido de hidrogênio e ácido fórmico pode estar relacionada a um favorecimento termodinâmico na geração de radicais oxidantes proporcionado pelo sistema

catalisador/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Estudos teóricos utilizando cálculos DFT mostraram que se um elétron é doado ao sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, por exemplo, via Fe<sup>2+</sup> presente na superfície de um catalisador (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ou Fe<sub>2,85</sub>Co<sub>0,15</sub>O<sub>4</sub>), poderá ocorrer a formação do radical •OH com liberação de 64,7 kcal mol<sup>-1</sup> de energia, ao passo que, na presença de apenas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a energia liberada é de 25,4 kcal mol<sup>-1</sup>, como mostrado esquematicamente na Figura 10 (FERRAZ et al., 2007).

Figura 10 - Formação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a partir de CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e geração de •OH após a aceitação de um único elétron (I). Mecanismo de formação de •OH por meio de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puro (II).



Fonte: Adaptado de Ferraz et al. (2007).

O fato da taxa de degradação ter sido mais pronunciada para o corante PR do que para AM, pode ser explicado por meio do ponto de carga zero (PCZ) dos materiais, que se trata 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 et al., 2020). Embora essa análise não tenha sido realizada, segundo a literatura, magnetitas apresentam valores de PCZ entre 6,4 e 8,0, sendo que o pH na presença do corante preto remazol encontra-se em torno de 5,9 e na presença do corante azul de metileno, encontra-se em torno de 6,5, o que indica que a superfície dos materiais estavam carregadas positivamente (MAGALHÃES, 2008; PEREIRA, 2020). Isso explica a maior degradação para corante aniônico (PR), do que para um catiônico (AM), pois a atração superficial por PR é muito maior do que para AM.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante de todos os resultados e da discussão apresentada, é possível concluir que as caracterizações realizadas (FTIR-ATR, EDS-MEV, DSC e DRX) apontam a formação de magnetita, embora nenhuma delas tenha trazido resultados concretos de que a substituição isomórfica tenha realmente acontecido. Existem algumas evidências que indicam a possibilidade de ter ocorrido dopagem, como o pequeno deslocamento de bandas para menores frequências vistas por FTIR-ATR, a morfologia mostrada por EDS-MEV, a diferença de temperatura em que os eventos endotérmicos e exotérmicos ocorreram por DSC e o tamanho de cristalito calculado por DRX. Entretanto outras análises complementares são de extrema importância, como análise elementar de ICP-OES e CHNS-O, Espectroscopia Mössbauer e até mesmo o próprio refinamento do DRX traria grandes informações sobre composição e fases existentes.

No entanto, os testes catalíticos realizados são uma evidência forte de que a substituição isomórfica pode ter ocorrido, pois nota-se claramente a melhoria catalítica ocasionada, o que pode ser notado pelo teste de decomposição de peróxido de hidrogênio e principalmente, quando aplicado o catalisador  $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$  na degradação do corante aniônico preto remazol (91% de degradação em 30 minutos), em contrapartida com o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (28% em 30 minutos). Já para o corante catiônico azul de metileno, a taxa de degradação observada para  $\text{Fe}_{2,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_4$  foi menor (46% de degradação em 120 minutos), o que pode ser atribuído ao valor de PCZ dos óxidos.

Como planejamento futuro de continuação da pesquisa, espera-se realizar outros tipos de caracterizações, além de caracterizar e explorar o poder catalítico dos demais materiais sintetizados, conforme explícito no item 1 do Capítulo 2.

## REFERÊNCIAS

- BARROS, W. R. P. et al. Catalytic activity of  $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ) nanoparticles for the degradation of Amaranth food dye by heterogeneous electro-Fenton process. **Applied Catalysis B-Environmental**, 180, p. 434-441, Jan 2016.
- BIAZATI, L. B. et al. Oxidation of Benzo(a)pyrene in Aqueous Matrices by Cobalt Doped Magnetite Combined with Hydrogen Peroxide. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 3, p. 848-860, 2017.
- BIRD, S. M. et al. Taking a hard line with biotemplating: cobalt-doped magnetite magnetic nanoparticle arrays. **Nanoscale**, v. 7, n. 16, p. 7340-7351, 2015.
- CAETANO, A. A. **Óxidos de ferro nanoestruturados parcialmente substituídos: Efeito do íon isomórfico na degradação de compostos orgânicos**. 2019. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2019.
- CAETANO, A. A. et al. Nanostructured iron oxides stabilized by chitosan: using copper to enhance degradation by a combined mechanism. **Catalysis Science & Technology**, v. 10, n. 15, p. 5013-5026, 2020.
- CHATZIMARKOU, A.; STALIKAS, C. Adsorptive Removal of Estriol from Water Using Graphene-Based Materials and Their Magnetite Composites: heterogeneous fenton-like non-toxic degradation on magnetite/graphene oxide. **International Journal Of Environmental Research**, v. 14, n. 3, p. 269-287, 23 mar. 2020.
- CHEN, F. et al. Ionothermal synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles as efficient heterogeneous Fenton-like catalysts for degradation of organic pollutants with  $\text{H}_2\text{O}_2$ . **Journal Of Hazardous Materials**, v. 322, p. 152-162, jan. 2017.
- COKER, V. et al. Cr(VI) and azo dye removal using a hollow-fibre membrane system functionalized with a biogenic Pd-magnetite catalyst. **Environmental Technology**, v. 35, n. 8, p. 1046-1054, 21 nov. 2013.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, R. M. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. Weinheim: Wiley, p. 1-210, 2003.
- COSTA, R. C. C. 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.
- DHIMAN, M. et al. Augmenting the photocatalytic performance of cobalt ferrite via change in structural and optical properties with the introduction of different rare earth metal ions. **Ceramics International**, v. 45, n. 3, p. 3698-3709, fev. 2019.
- 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 ( $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ). **Chemosphere**, v. 241, p. 1-12, fev. 2020.

ESHAGHZADE, Z. et al. Facile synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles via aqueous based electro chemical route for heterogeneous electro-Fenton removal of azo dyes. **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, v. 71, p. 91-105, fev. 2017.

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

GAHROUEI, Z. E.; LABBAF, S.; KERMANPUR, A. Cobalt doped magnetite nanoparticles: synthesis, characterization, optimization and suitability evaluations for magnetic hyperthermia applications. **Physica e: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 116, p. 1-13, fev. 2020.

GUIMARÃES, I. R. **Utilização de óxidos de ferro naturais e sintéticos na degradação de compostos orgânicos**. 2007. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agroquímica, Química, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

ILYAS, M. et al. Environmental and health impacts of industrial wastewater effluents in Pakistan: a review. **Reviews On Environmental Health**, v. 34, n. 2, p. 171-186, 26 jun. 2019. Walter de Gruyter GmbH.

JOLIVET, J.; TRONC, E. Interfacial Electron Transfer in Colloidal Spinel Iron Oxide. conversion of  $\text{Fe}_3\text{O}_4-x\text{Fe}_2\text{O}_3$  in Aqueous Medium. **Journal Of Colloid And Interface Science**, Paris, v. 125, n. 2, p.688-701, 19 out. 1987.

KINGSLEY, M. P.; DESAI, P. B.; SRIVASTAVA, A. K. Simultaneous electro-catalytic oxidative determination of ascorbic acid and folic acid using  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles modified carbon paste electrode. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, 2014, 741, 71-79.

LAUER JUNIOR, H. V. Characterization of the Thermal Properties of Magnetite Using Differential Scanning Calorimetry. In: 32ND ANNUAL LUNAR AND PLANETARY SCIENCE CONFERENCE, 32., 2001, Houston. **Characterization of the Thermal Properties of Magnetite Using Differential Scanning Calorimetry**. Houston, 2001. p. 1-2.

LESIAK, B. et al. Surface Study of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles Functionalized With Biocompatible Adsorbed Molecules. **Frontiers in Chemistry**, 7, n. 642, 2019.

LIMA, M. M. M. et al. Combined Haber-Weiss and vacancy mechanism:  $\text{Ce}^{4+}$  used as intelligent isomorphic ions in iron oxides. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 3, p. 1-13, jun. 2020.

MAGALHÃES, F. **Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos**. 2008. 215 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

MALIK, L. A. et al. Exploring Metal Ion Adsorption and Antifungal Properties of Carbon-Coated Magnetite Composite. **Chemistryselect**, v. 5, n. 11, p. 3208-3216, 20 mar. 2020.

MALISKA, A. M. **Apostila de microscopia eletrônica de varredura e microanálise**. Florianópolis: 2015. 98 p.

MUNIZ, F. T. L. **Análise da equação de Scherrer pela teoria dinâmica da difração de raios X aplicada a distribuições de tamanho de cristalitos**. 2017. 101 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

OLIVEIRA, J. R. B; RIBAS, R. V. **Apostila de laboratório de física moderna: Raio X – II**. São Paulo: 2009. 16 p.

ÖZÇELIK, G.; ŞAHIN, E. K.; ŞAHIN, S. Effect of ionic strength on methylene blue sorption onto macroporous resins: a comprehensive study. **Journal Of Dispersion Science And Technology**, p. 1-10, 11 nov. 2020.

PEREIRA, L. F. **Óxidos de ferro dopados para aplicação em processos oxidativos avançados: A mecanoquímica como conveniência de síntese verde**. 2020. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Agroquímica, Química, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2020.

POURAN, S. R. et al. A Comparative Study on a Cationic Dye Removal through Homogeneous and Heterogeneous Fenton Oxidation Systems. **Acta Chimica Slovenica**, v. 65, n. 1, p. 166-171, 20 mar. 2018.

RASAKI, S. A. et al. Geopolymer for use in heavy metals adsorption, and advanced oxidative processes: a critical review. **Journal Of Cleaner Production**, v. 213, p. 42-58, mar. 2019.

SCHWERTMANN, R. M.; CORNELL, R. M. **Iron oxides in the laboratory**. VCH, p.1-705, 2000.

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.

TANG, J.; WANG, J. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MWCNT Magnetic Nanocomposites as Efficient Fenton-Like Catalysts for Degradation of Sulfamethazine in Aqueous Solution. **Chemistryselect**, v. 2, n. 33, p. 10727-10735, 21 nov. 2017.

USMAN, M. et al. Magnetite and Green Rust: Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Mixed-Valent Iron Minerals. **Chemical Reviews**, 118, n. 7, p. 1-54, Apr 2018.

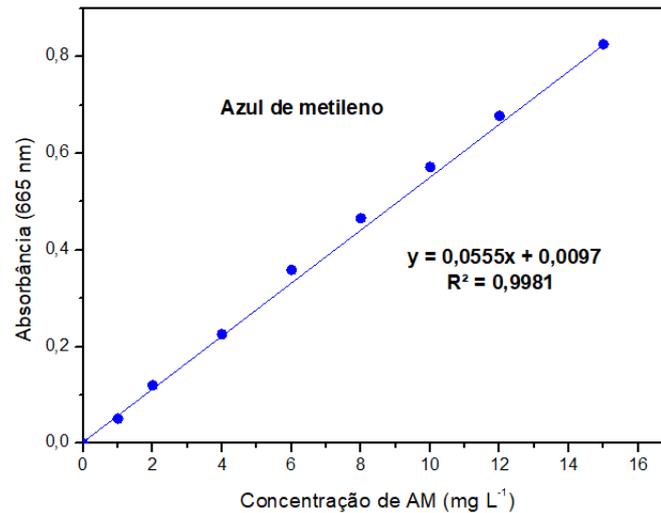
VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**. 5 ed. Mestre Jou, 1981.

YU, J. et al. Catalytic activity of Cu<sub>x</sub>Mn<sub>x</sub>Fe<sub>3-2x</sub>O<sub>4</sub>/multi-walled carbon nanotubes (0 ≤ x ≤ 0.1) nanocomposites for p-nitrophenol degradation in catalyst/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system. **Water Science And Technology**, v. 79, n. 12, p. 2345-2356, 15 jun. 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.

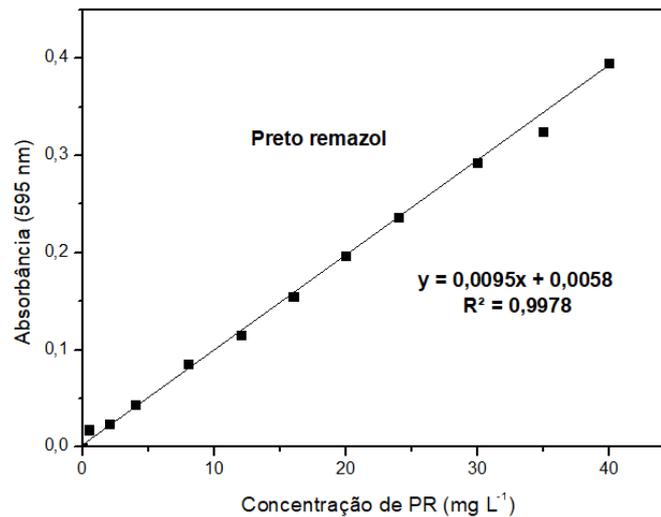
## APÊNDICES

APÊNDICE A - Curva analítica do corante azul de metileno (AM).



Fonte: Do autor 2021.

APÊNDICE B - Curva analítica do corante preto remazol (PR).



Fonte: Do autor 2021.

**CAPÍTULO 2 – CRONOGRAMA DE TRABALHO FUTURO E ARTIGO DE  
REVISÃO**

## **1. CRONOGRAMA DE TRABALHO FUTURO**

A Tabela 1 mostra as atividades que serão realizadas para cada um dos materiais desenvolvidos e sua principal finalidade. Os experimentos serão conduzidos no Laboratório de Catálise e Novos Materiais, localizado no Departamento de Química (DQI) da Universidade Federal de Lavras – UFLA em parceria com outras instituições de ensino, no primeiro e segundo semestres de 2022.

Tabela 1 – Atividades a serem realizadas para os materiais sintetizados em laboratório.

Atividades	Finalidade	Materiais					
		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2,85</sub> Co <sub>0,15</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2,7</sub> Co <sub>0,3</sub> O <sub>4</sub>	GF-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	GF-Fe <sub>2,85</sub> Co <sub>0,15</sub> O <sub>4</sub>	GF-Fe <sub>2,7</sub> Co <sub>0,3</sub> O <sub>4</sub>
EDS-MEV	Análise morfológica e quantificação semi-quantitativa de metais.			X	X	X	X
DSC	Verificar eventos endotérmicos e exotérmicos.			X	X	X	X
DRX	Verificar dados de difração característicos, dopagem de óxidos, quantificação de metais e de fases por meio de refinamento.			X	X	X	X
TG	Monitorar perda ou ganha de massa dos materiais quando submetidos ao aquecimento.	X	X	X	X	X	X
Adsorção/Dessorção de N <sub>2</sub>	Obter dados de área superficial específica, volume, tamanho e distribuição de poros dos materiais.	X	X	X	X	X	X
ICP-OES	Quantificação de cobalto e ferro.	X	X	X	X	X	X

“Continua”

Tabela 1- “Conclusão”

CHNS-O	Quantificação de carbono.					X	X	X
PCZ	Determinar pH em que a superfície dos materiais apresentam carga neutra.	X	X	X	X	X	X	X
Decomposição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Obter dados sobre o mecanismo de reação pelo qual cada material atua.			X	X	X	X	X
Testes de adsorção	Verificar a capacidade de adsorção dos materiais.			X	X	X	X	X
Degradação de AM e PR por Fenton heterogêneo	Verificar atividade catalítica.			X	X	X	X	X
Degradação de AM e PR por foto-Fenton heterogêneo	Verificar atividade catalítica.	X	X	X	X	X	X	X
Teste de lixiviação dos materiais	Verificar se a atividade catalítica dos materiais se dá por meio heterogêneo ou homogêneo.	X	X	X	X	X	X	X
Reuso dos materiais	Verificar por até quantos ciclos a atividade catalítica dos materiais se estende.	X	X	X	X	X	X	X
Carbono orgânico total (TOC)	Obter dados de mineralização das moléculas modelos utilizadas (AM e PR).	X	X	X	X	X	X	X

Fonte: Do autor (2021)

## 2. MANUSCRITO DE UM ARTIGO DE REVISÃO

### APLICAÇÃO DE DIFERENTES MATERIAIS A BASE DE ÓXIDO DE FERRO EM REAÇÕES CATALÍTICAS DE FENTON HETEROGÊNEO E PROCESSOS HÍBRIDOS DE FENTON: UMA REVISÃO

**RSC Advances**  
(Versão preliminar)

#### RESUMO

Nos últimos anos houve um grande aumento do número de publicações voltadas para o desenvolvimento de novos catalisadores para aplicação em Fenton heterogêneo. A busca por suprir as desvantagens dessa metodologia, trouxe consigo uma gama de materiais potentes para uso em remediação ambiental. Dentre esses materiais, catalisadores a base de óxidos de ferro foram foco de diversas pesquisas e mostraram ser bastante eficazes na remoção de diversos contaminantes. Sua estrutura versátil facilita modificações superficiais e isomórficas que auxiliam fortemente no seu desempenho catalítico em reações Fenton. Isso gera materiais mais resistentes à oxidação superficial e acelera o ciclo redox, fazendo com que altas taxas de degradação sejam alcançadas em curto espaço de tempo. Além disso, a combinação de óxidos de ferro modificados com técnicas híbridas de Fenton proporcionam resultados surpreendentes no campo da catálise. Assim, esta revisão fornece uma visão geral de aplicação de diversos materiais a base de óxidos de ferro, sendo eles óxidos de ferro puros, óxidos de ferro substituídos isomorficamente, materiais híbridos a base de óxidos de ferro e materiais híbridos a base de óxidos de ferro substituídos isomorficamente, que foram aplicados nos últimos anos na remediação ambiental para diferentes contaminantes. Aplicações desses materiais também são discutidas para as técnicas de sono-Fenton, eletro-Fenton e foto-Fenton, intituladas como técnicas híbridas de Fenton.

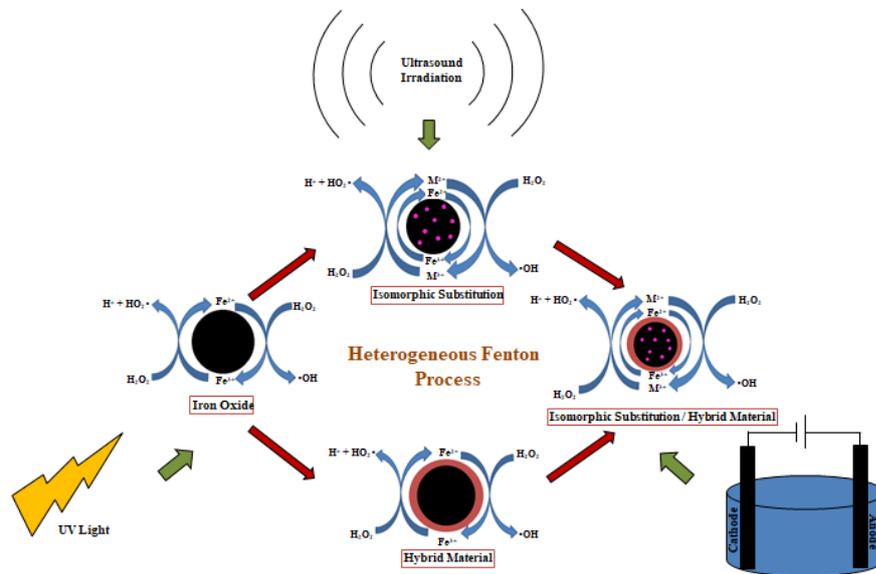
**Palavras-chave:** Óxidos de ferro modificados; Reações Fenton; nanocompósitos híbridos; dopagem de óxidos.

#### ABSTRACT

In recent years there has been a great increase in the number of publications aimed at the development of new catalysts for application in heterogeneous Fenton. The search to overcome the disadvantages of this methodology, brought with it a range of potent materials for use in environmental remediation. Among these materials, catalysts based on iron oxides have been the focus of several studies and have shown to be quite effective in removing various contaminants. Its versatile structure facilitates superficial and isomorphic modifications that strongly assist in its catalytic performance in Fenton reactions. This generates materials that are more resistant to surface oxidation and accelerates the redox cycle, causing high rates of degradation to be achieved in a short time. In addition, the combination of modified iron oxides with Fenton's hybrid techniques provides surprising results in the field of catalysis. Thus, this review provides an overview of the application of various materials based on iron oxides, which are pure iron oxides, isomorphically substituted iron oxides, hybrid materials based on iron oxide and hybrid materials based on iron oxides isomorphically replaced, which have been applied in recent years in the environmental remediation for different contaminants. Applications of these materials are also discussed for the sleep-Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton techniques, called Fenton hybrid techniques.

**Keywords:** Modified iron oxides; Fenton reactions; hybrid nanocomposites; doping of oxides.

## GRAPHICAL ABSTRACT



## 2.1 INTRODUÇÃO

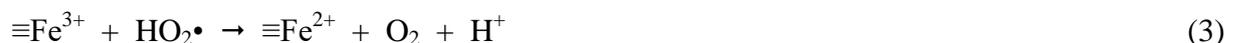
A poluição da água é um dos maiores problemas enfrentados atualmente pela sociedade, como resultado do crescimento populacional e o rápido desenvolvimento da industrialização, aumentando o uso dos recursos hídricos disponíveis (BRASILEIRO et al., 2020). Isso gera uma ampla propagação de contaminantes, como poluentes orgânicos e metais pesados, sendo que muitas dessas substâncias são nocivas ao meio ambiente, à saúde pública e aos sistemas aquáticos e, portanto, sua remoção completa por meio de um tratamento eficaz da água é necessária (CALZA et al., 2019; HAN et al., 2017).

Dentre as tecnologias disponíveis que podem ser utilizadas para a remoção de contaminantes, destacam-se os processos oxidativos avançados (POAs), que são empregados na degradação de compostos recalcitrantes, tóxicos e não biodegradáveis que não podem ser removidos por tratamentos biológicos convencionais. Eles consistem na geração de espécies reativas de oxigênio como radicais hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ), radicais superóxidos ( $\text{O}_2\cdot^-$ ) e oxigênio singlete ( $^1\text{O}_2$ ), que atuam na oxidação de matéria orgânica, que podem formar espécies mais biodegradáveis, com menor impacto ambiental ou mineralizadas em  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e íons inorgânicos (ESPINOSA et al., 2017; CALZA et al., 2019; FEJOO et al., 2019; FERROUDJ et al., 2017).

Dentre os POAs, tecnologias baseadas na formação de oxidantes, como o processo Fenton, têm se mostrado eficiente e promissor para a remoção de contaminantes orgânicos recalcitrantes. Eles se baseiam na reação entre o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), como um oxidante, e íons ferro, como um catalisador para produção de radicais  $\bullet\text{OH}$  altamente reativos, com um potencial de oxidação de 2,8 V. (CALZA et al., 2019; FEIJOO et al., 2019).

O processo Fenton pode se apresentar na forma homogênea ou heterogênea. A reação de Fenton homogênea depende apenas da interação entre os reagentes de Fenton e o contaminante. Este processo apresenta algumas desvantagens, como forte dependência do pH (em torno de 3), para manter a atividade do íon ferro, e o valor do pH do efluente precisa ser ajustado após o tratamento, o que resulta em perda de íons de ferro e poluição secundária devido à geração de lodo contendo ferro (BAPTISTTELLA et al., 2020; HAN et al., 2018).

Já o sistema Fenton heterogêneo pode superar algumas limitações do sistema homogêneo, ampliando a faixa de pH da reação, evitando complexação e desativação de sítios ativos, e com isso, aumentando a seletividade do processo. Além disso, visto que não há geração de lodo, por meio de precipitação de hidróxido de ferro, o catalisador pode ser reaproveitado (BAPTISTTELLA et al., 2020; BRASILEIRO et al., 2020). O mecanismo do processo Fenton heterogêneo envolve uma complexa série de reações, produzindo radicais  $\text{HO}\bullet$ ,  $\text{HO}_2\bullet$  e  $\text{O}_2$ , que podem ser gerados a partir de reações na superfície do catalisador (Equações 1-3) (HAN et al., 2018).



Entretanto, nesse processo, geralmente a degradação ocorre de maneira menos eficaz em comparação ao Fenton homogêneo. Isso ocorre, pois, em sistemas heterogêneos, o íon ferro disponível fixado na superfície do catalisador reage com menos eficácia devido às limitações de transferência de massa no meio líquido. Portanto, existem dois métodos que são eficazes para contornar esse problema, um deles seria a substituição isomórfica de catalisadores, usando metais de transição e o outro, seria fornecer alguma fonte de energia para o sistema Fenton, como radiação ultravioleta, radiação micro-ondas e eletricidade (HAN et al., 2018).

Óxidos de ferro, em geral, são usados como catalisadores Fenton heterogêneo devido ao seu baixo custo e atividade relativamente alta (LI et al., 2017). Existem várias pesquisas

que mostram o uso de substituição isomórfica e emprego de fontes de energia, a fim de contornar as adversidades de transferência de massa, nesse sistema (POURAN et al., 2018; ZHANG et al., 2017; JAAFARZADEH et al., 2018; KALANTARY et al., 2018; XIAO; LI; ZHANG, 2018), mostrando melhorias na técnica. Entretanto, se tratando de óxidos de ferro, sua utilização no formato de nanopartículas (NPs) é recorrente e devido à sua alta energia de superfície e interações de van der Waals, eles possuem forte tendência de formar agregados em água (FEIJOO et al., 2019).

Isso resulta em uma redução de sua atividade catalítica no processo de oxidação de Fenton. Portanto, a incorporação de NPs em materiais suportes tem sido relatada como uma abordagem útil e eficaz para superar os efeitos da aglomeração (BABAEI et al., 2017). Para evitar este obstáculo, as NPs podem ser revestidas com agentes de proteção, incluindo revestimentos orgânicos, como polímeros, produtos naturais, surfactantes, carbono e revestimentos inorgânicos, como óxidos metálicos e sílica (FEIJOO et al., 2019; GE et al., 2019).

Assim, o objetivo dessa revisão é mostrar as diversas pesquisas realizadas nos últimos anos, focando no uso de diferentes materiais a base de óxido de ferro, que foram utilizados no processo Fenton heterogêneo. Sejam eles, óxidos de ferro puros, óxidos de ferro substituídos isomorficamente, materiais híbridos a base de óxidos de ferro e materiais híbridos a base de óxidos de ferro substituídos isomorficamente. Além disso, é feita uma breve revisão sobre técnicas híbridas de Fenton (sono-Fenton, eletro-Fenton e foto-Fenton).

## **2.2 MATERIAIS HÍBRIDOS**

Nos últimos anos, diversos materiais têm sido amplamente utilizados como revestimentos na modificação física de catalisadores heterogêneos, para abordar várias questões econômicas e ambientais (SHARMA et al., 2016). Essa modificação é diretamente concentrada no estudo da morfologia e pode atuar na modificação do tamanho, estrutura, estabilidade e área de superfície do catalisador, aumentando sua atividade catalítica (KUMAR et al., 2020).

Pesquisas recentes relacionadas ao desenvolvimento de materiais híbridos a base de óxidos de ferro com aplicação em Fenton heterogêneo, apresentaram diversas publicações voltadas para a incorporação de diferentes revestimentos catalíticos que visam a modificação superficial de óxidos de ferro, principalmente a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (Tabela 2). A aplicação da magnetita como catalisador na oxidação heterogênea de Fenton é interessante do ponto de

vista econômico, pela abundância desse óxido e pela presença de espécies de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em sua estrutura, que apresenta um efeito positivo na atividade catalítica. Além disso, o magnetismo proporciona uma fácil separação do meio reacional, por meio da aplicação de um campo magnético externo (MUNOZ et al., 2015; USMAN et al., 2018).

Embora nanopartículas magnéticas apresentem melhor desempenho em diferentes aplicações, quando seu tamanho é em torno de 10–20 nm, ocorrem problemas de instabilidade após um longo período de uso. Dois problemas principais podem ocorrer, como a rápida aglomeração e oxidação devido a grande área superficial específica, reatividade química e alta energia superficial, resultando, assim, em uma perda de magnetismo (AGHAYI-ANARAK; SAFARIFARD, 2020; ZHU et al., 2018).

Certas interações indesejáveis podem ocorrer em condições atmosféricas oxidativas ou ainda, reagentes externos podem resultar na deterioração significativa das propriedades associadas aos materiais em escala nanométrica (SHARMA et al., 2016). O magnetismo favorece sua agregação, reduzindo assim, sua atividade catalítica. Nesse contexto, a imobilização em suportes de alta superfície representa uma solução ecologicamente correta que preservaria suas propriedades, reduzindo seus potenciais efeitos negativos, como lixiviação de ferro, descarga de nanopartículas em sobrenadante residual, dentre outros (MUNOZ et al., 2015).

O método de revestimento é a abordagem de modificação de superfície mais comum para incorporar materiais orgânicos ou inorgânicos na superfície de nanopartículas. Este método, além de evitar a oxidação e aglomeração, fornece a possibilidade de funcionalização posterior (AGHAYI-ANARAK; SAFARIFARD, 2020; ZHU et al., 2018). Como objetivos principais, a modificação superficial pode melhorar ou alterar a dispersão de nanopartículas, atividade catalítica superficial, propriedades físico-químicas e mecânicas e sua biocompatibilidade (ZHU et al., 2018).

Vários materiais, como carbono, bio-sorventes, argila, alumina, sílica, surfactante/polímero, estruturas metal-orgânicas (MOFs), metais, óxidos metálicos, etc., têm sido usados como eficientes suportes para ferro e óxidos de ferro. O uso desses suportes aumenta a eficiência de um processo Fenton heterogêneo devido à estabilidade fornecida a essas partículas nanoestruturadas (AGHAYI-ANARAK; SAFARIFARD, 2020; HORST; LASSALLE; FERREIRA, 2015; NIDHEESH, 2015; SHARMA et al., 2016, ZHU et al., 2018).

Tabela 2 – Materiais híbridos a base de óxidos de ferro utilizados na degradação de contaminantes orgânicos por processo Fenton.

Suporte	Catalisador	Contaminante	Atividade	Referência
Carbonáceo	$\Sigma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /C (Maghemita/Carvão ativado).	Azul de metileno	Degradação de 100% em 30 min. Reutilizável por 5 ciclos.	Chen et al., 2017
Carbonáceo	AC-Mt (Carvão ativado – magnetita) e GO-Mt (Óxido de grafeno-magnetita).	Azul de metileno	Degradação de 100% com taxas de degradação distintas (AC>GO) e TOC de 68% (AC) e 64% (GO) em 240 min. Reutilizável por 7 ciclos (Eficiência de 85%).	Zang et al., 2018
Carbonáceo	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – RGO (Magnetita-Óxido de grafeno reduzido).	Laranja de metila	Degradação de 99,76% em 60 min. Reutilizável por 6 ciclos (Eficiência de 80%).	Xu et al., 2018
Carbonáceo	MNPs@C (Magnetita@Carbono).	Laranja Reativo 16	Degradação de 88,8% em 180 min.	Babaei et al., 2017
Carbonáceo	Fe <sub>m</sub> O <sub>n</sub> /BC-700 (Óxido de ferro/Biocarvão).	Vermelho brilhante X-3B	Degradação de 100% e TOC de 60% em 60 min. Reutilizável por 7 vezes.	Xu et al., 2020
Carbonáceo	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /MWCNT (Magnetita/Nanotubo de carbono de paredes múltiplas).	Sulfametazina	Degradação de 98,3% e TOC de 59,7% em 180 min. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência de 93,4% e TOC de 40,6%).	Tang; Wang, 2017
Carbonáceo	MGO (Magnetita/Óxido de grafeno).	Naproxeno	Degradação de 100% em 60 min. Redução de 90% de DQO em 300 min. Reutilizável por 4 ciclos (Eficiência > 90%).	Sétifi et al., 2019
Carbonáceo	MGA (Óxido de ferro em hidrogel de grafeno).	Tetraciclina	Degradação de 100% e TOC de 70% em 120 min. Reutilizável por 5 vezes.	Zhuang et al., 2019
Carbonáceo	MGO (Óxido de ferro em óxido de grafeno).	Estriol	Degradação de 90% em 200 min. Reutilizável por 3 ciclos (Eficiência de 81%).	Chatzimarkou; Stalikas, 2020

“Continua”

Suporte	Catalisador	Contaminante	Atividade	Referência
Carbonáceo	Fe-HCNA300 (Magnetita suportada em carbono mesoporoso).	Fenol	Degradação de 100% e TOC de 82,2% em 120 min. Reutilizável por 4 ciclos.	Mani et al., 2018
Carbonáceo	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /MWCNT (Magnetita/Nanotubo de carbono de paredes múltiplas).	Fenol e P-nitrofenol (PNP)	Degradação de 89,25% em 30 min. (99,20% em 240 min.) (Fenol). Degradação de 97,52% em 60 min. Reutilizável por 4 ciclos (Eficiência de 88,84%) (PNP).	Tian et al., 2017
Carbonáceo/Outros	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZnO/Grafeno (Magnetita/Óxido de zinco/Grafeno).	Vermelho congo (CR) e Azul de metileno (MB)	Degradação de 90% (CR) e 85% (MB) em 120 min.	Saleh; Taufik, 2019
Carbonáceo/Outros	Celulose/GO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Celulose/Óxido de grafeno/Magnetita).	Laranja Ácida 7	Degradação de 98% em 180 min. Reutilizável por 20 ciclos (Eficiência > 80%).	Chen et al., 2019
Carbonáceo/Outros	Fe <sup>0</sup> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /OMC (Ferro zero valente-Hematita/Carbono mesoporoso ordenado).	Laranja Ácida 7	Degradação de 98,1% e TOC de 86,7% em 24h. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência de 81,3%).	Wang et al., 2018
Carbonáceo/Outros	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MWCNT (Hematita/Nanotubos de carbono de paredes múltiplas) e Ag <sub>2</sub> O - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MWCNT (Óxido de Prata/Hematita/ Nanotubos de carbono de paredes múltiplas).	Vermelho Maxilon	Degradação de 100% em 60 e 10 min. respectivamente. Reutilizável por 4 ciclos (Eficiência de 88% e 92% respectivamente).	El-Khouly; Fathy, 2018
Carbonáceo/Outros	β-CD fulereno/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (β-ciclodextrina Fulereno/Magnetita).	Alizarina	Degradação de 93% em 60 min. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência de 80,2%).	Gogoi et al., 2017

“Continua”

Suporte	Catalisador	Contaminante	Atividade	Referência
Carbonáceo/Outros	FeS/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @BC500 (Sulfeto de ferro/Magnetita@Biochar).	Ciprofloxacino	Degradação de 100% em 45 min. Reutilizável por 6 ciclos (Eficiência de 70%).	Wang et al., 2019
Carbonáceo/Outros	Fe <sup>0</sup> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -RGO (Ferro zero valente/Magnetita-Óxido de grafeno reduzido).	Fenol	Degradação de 100% em 90 min. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência de 93%).	Wang et al., 2017
Carbonáceo/Outros	Fe <sup>0</sup> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Coke (Ferro zero valente/Magnetita/Material carbonáceo).	P-nitrofenol	Degradação de 100% em 120 min. Reutilizável por 4 ciclos (Eficiência de 95%).	Wan et al., 2017
Carbonáceo/Outros	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GA/GO (Magnetita/Ácido gálico/Óxido de grafeno).	Azul de metileno	Degradação de 100% e TOC de 66,7% em 420 min. Reutilizável por 11 ciclos [Eficiência de 100% (10°) e 92% (11°)].	Hua et al., 2017
Carbonáceo/Outros	FeOx@AC (Óxido de ferro@Carvão ativado)	Corante real	Degradação de 50% em 20 min.	Wang et al., 2021
Metal/Óxido metálico	Goethita-MnO <sub>2</sub> (Goethita-Dióxido de manganês).	Azul de metileno	Degradação de 90% em 60 min.	Sabbaghan; Adhami, 2018
Metal/Óxido metálico	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> (Hematita/Óxido de zircônia).	Sulfametazina	Degradação de 98% em 240 min.	Gao et al., 2019
Metal/Óxido metálico	ZrO <sub>2</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Óxido de zircônia/Magnetita)	3,4-diclorobenzotri-fluoreto	Degradação de 98,5% e TOC de 52,7% em 60 min. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência de 61,5%).	Chen et al., 2017
Metal/Óxido metálico	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3,9MoO <sub>3</sub> (Molibdato de ferro).	Vermelho congo	Degradação de 97,8% e TOC de 14,7% em 60 min. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência de 85,6%).	Su et al., 2018

“Continua”

Suporte	Catalisador	Contaminante	Atividade	Referência
<b>Metal/Óxido metálico</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Magnetita/Óxido de mangânes).	Sulfametazina	Degradação de 100% em 50 min. e TOC de 45% em 240 min.	Wan; Wang, 2017
<b>Metal/Óxido metálico</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> (Hematita/Óxido de cério).	Sulfamerazina	Degradação de 100% e TOC de 32% em 75 min. sob atmosfera de O <sub>2</sub> . Reutilizável por 4 ciclos.	Gao et al., 2019
<b>Metal/Óxido metálico</b>	Cu@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CSNs (Cobre@Magnetita).	Oxitetraciclina	Degradação de 99,9% em 10 min. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência de 97%).	Pham; Kim; Ko, 2018
<b>Metal/Óxido metálico</b>	Cu@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Cobre@Magnetita).	Oxitetraciclina presente em lixiviado de aterro sanitário pré-tratado	Degradação de 99,9% em 30 min. e TOC de 62,6% em 60 min. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência de 66,2% e TOC de 22,6%).	Pham; Kim; Ko, 2018
<b>Metal/Óxido metálico</b>	bio-Pd/Fe@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Paládio/Ferro@Magnetita).	Diclofenaco de sódio	Degradação de 99,65% em 40 min. e TOC de 59,21% em 120 min.	Wei et al., 2020
<b>Metal/Óxido metálico</b>	ZVI@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CQDs/OVs (Ferro zero valente@Magnetita/Pontos quânticos de carbono/Vacâncias de oxigênio).	Fenol	Degradação de 99% em 10 min. Reutilizável por 4 ciclos (Eficiência de 99% em 20 min.).	Xia et al., 2019
<b>Metal/Óxido metálico</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CeO <sub>2</sub> (Magnetita-Óxido de cério).	Catecol	Degradação de 100% em 90 min. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência de 93%).	Gogoi et al., 2017
<b>Argila</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -BT (Magnetita-Betonita).	Laranja de metila	Degradação de 96,72% em 20 min. e TOC de 75% em 60 min. Reutilizável por 5 vezes. (Eficiência de 89,94%).	Yuan et al., 2017
<b>Argila</b>	FeO <sub>x</sub> -Caulinita (Óxido de ferro-Caulinita).	Laranja Ácida 7	Degradação de 80% em 120 min. Reutilizável por 3 ciclos (Eficiência de 72%).	Tiya-Djowe et al., 2018

“Continua”

Suporte	Catalisador	Contaminante	Atividade	Referência
Argila	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @LDHs + FeS@LDHs (Magnetita@Hidróxido duplo lamelar + Sulfeto de ferro@ Hidróxido duplo lamelar).	Metoxicloro	Degradação de 57,54% em 120 min. Reutilizável por 6 ciclos (Eficiência de 28,7%).	Huang et al., 2018
Argila	H-β -FeOOH/PAL (Akaganeita/Paligorsquita).	Metronidazol	Degradação de 92,8% em 180 min. Reutilizável por 4 ciclos.	Luo et al., 2019
Argila	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /MK10 (Magnetita/Montmorilonita).	Fenol	Degradação de 98,1% em 30 min. e TOC de 60,3% em 35 min. Reutilizável por 3 ciclos.	Jin et al., 2017
Argila	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Zr-B (Magnetita/Betonita pilarizada com Zircônia).	Lixiviados estabilizados de aterros sanitários	Remoção de 68,8% de DQO. Reutilizável por 4 ciclos (Eficiência de 61,3% em 240 min.).	Ma et al., 2018
Polímero/Surfactante	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA (Magnetita@Polidopamina).	Rodamina B	Degradação de ~100% em 5 min. Reutilizável por 10 vezes (Eficiência > 95% e TOC de 80%).	Fan et al., 2020
Polímero/Surfactante	Cel:Mag (Celulose:Magnetita).	Azul de metileno	Degradação de 90% em 180 min. Reutilizável por 10 ciclos (Eficiência >95%).	Arantes et al., 2017
Polímero/Surfactante	AMPS/AA-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico (AMPS)/Acrilamida (AA)/Magnetita).	Azul de metileno	Degradação de 100% em 35 min.	Atta et al., 2019
Polímero/Surfactante	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CS/FO (Magnetita/Quitosana/Oxalato ferroso) e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PEG/FO (Magnetita/Polietilenoglicol/Oxalato ferroso).	Preto Reativo 5 (RB5), Amarelo Reativo 84 (RY84) e Bisfenol A (BPA)	Degradação de 13,84%, 19,63 (RB5) em 120 min., respectivamente. Degradação de 57,46%, 71,79% (RY84) em 120 min., respectivamente. Degradação de ~100% (BPA) em ambos os casos com 15 min. Reutilizável por 2 ciclos [Eficiência de 99% em ambos os casos (BPA)].	Rambu et al., 2018

“Continua”

Tabela 2 – “Conclusão”

<b>Suporte</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Contaminante</b>	<b>Atividade</b>	<b>Referência</b>
<b>Polímero/Surfactante</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @GSH (Magnetita@Glutaciona).	2,4-diclorofenol	Degradação de 99% em 240 min. Reutilizável por 3 ciclos (Eficiência > 90%).	Zhou et al., 2018
<b>Polímero/Surfactante</b>	S-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Saponina-Magnetita)	P- nitrofenol	Degradação de 100% em 90 min. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência de 94,92%).	Ren et al., 2017
<b>MOF</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /MIL-101 (Fe) (Magnetita/Material instituto lavosier com ferro).	Rodamina B	Degradação de 100% em 30 min. Reutilizável por 4 ciclos (Eficiência ~100% em 60 min.).	Zhao et al., 2017
<b>MOF</b>	Pd@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @MOF (Paládio@Magnetita@Estrutura metal orgânica).	Clorofenóis e fenóis	Degradação de 100% em 10 min. (4-CP, DCP e Fenol), 100% para 2-CP em 120 min. e 100% para TCP em 10 min. (Condições operacionais distintas). TOC de 85% para TCP. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência de 100% para TCP).	Niu et al., 2018
<b>MOF</b>	nFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MIL-53 (Cu) (Hematita/Material Instituto Lavosier com cobre).	Bisfenol A	Degradação de 77,2% e TOC de 45% em 120 min. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência de 70,6%).	Ren et al., 2020
<b>Sílica</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> (Magnetita@Sílica).	Acetaminofeno	Degradação de ~80% em 120 min. Reutilizável por 6 ciclos (Eficiência > 70%).	Do; Kim; Ko, 2019
<b>Sílica</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @Cu (Magnetita@Sílica@Cobre).	Acetaminofeno	Degradação de 100% em 30 min. Reutilizável por 6 ciclos (Eficiência de 100% em 60 min.).	Do; Kim; Ko, 2018
<b>Sílica</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> decorado com S (Magnetita/Sílica decorado com enxofre).	Fenol	Degradação de 99% em 8 min. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência de 90% em 67 min).	Wang et al., 2017

\*Observação: Peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) foi utilizado como oxidante em todas as pesquisas mencionadas.

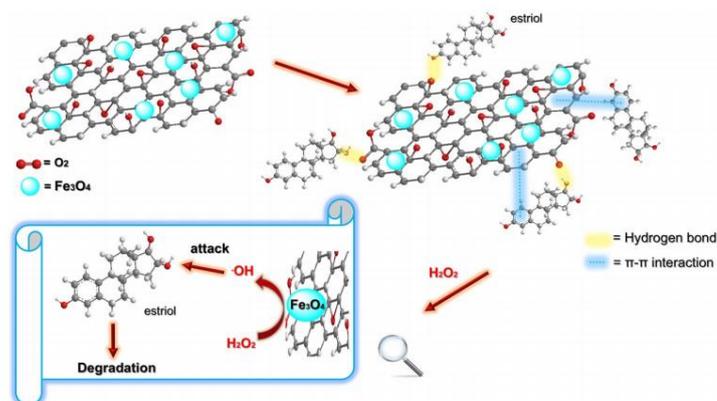
Fonte: Do autor (2021).

### 2.2.1 Suportes carbonáceos

Dentre os diversos suportes, os materiais a base de carbono são bastante explorados em diversas pesquisas (Tabela 2). A imobilização de óxidos de ferro nesse tipo de suporte é um método promissor para superar as limitações do processo de Fenton heterogêneo. Os suportes de carbono fornecem grande área de superfície específica e superfície hidrofóbica, que promovem grande adsorção de contaminantes e catalisam a decomposição de  $H_2O_2$ . Além disso, o aumento da adsorção de contaminantes em materiais de ferro suportados leva a concentrar os contaminantes próximos aos sítios ativos do catalisador, aumentando a taxa de degradação (BAHRI et al., 2018).

Um exemplo disso pode ser verificado na Figura 1, que representa o processo de degradação do estriol na superfície de um catalisador de magnetita suportada em óxido de grafeno (MGO). Os autores suspeitam que o mecanismo de adsorção do estriol no MGO seja conduzido, principalmente, por interações  $\pi$  entre o anel aromático do estriol e os planos basais de MGO, devido à sua superfície grande e enrugada. Ademais, existem abundantes grupos contendo oxigênio na superfície do GO, como hidroxilas, que podem sofrer ligações de hidrogênio com grupos hidroxila do estriol. Muitos outros grupos funcionais na superfície de MGO, como epóxi, carbonila e carboxila, provavelmente são os responsáveis pela adsorção do estriol no GO. Depois disso, como as moléculas de estriol já estão próximas o bastante da superfície do catalisador, com a adição de  $H_2O_2$  o processo de degradação ocorre facilmente, oxidando o contaminante via radicais hidroxilas ( $\bullet OH$ ), produzidos por meio da decomposição catalítica do peróxido na superfície de  $Fe_3O_4$  (CHATZIMARKOU; STALIKAS, 2020).

Figura 1 - Ilustração esquemática do mecanismo reacional de adsorção e degradação de estriol sobre a superfície do catalisador MGO/ $H_2O_2$ .



Fonte: CHATZIMARKOU; STALIKAS (2020).

Várias outras pesquisas mostram a utilização de diferentes suportes catalíticos a base de materiais de carbono que foram incorporados a óxidos de ferro e aplicados na degradação de diferentes contaminantes orgânicos, por reações Fenton heterogêneas (Tabela 2), obtendo boas taxas de degradação. Dentre elas, encontram-se estudos de incorporação de biocarvão produzido por meio da pirólise de raiz do arroz e incorporado como suporte em óxido de ferro, formando o nanocompósito híbrido FemOn/BC-700 (XU et al., 2020). Outros, mostram incorporação de hidrogel de grafeno (MGA) (ZHUANG et al., 2019), carbono mesoporoso em magnetita (Fe-HCNA300) (MANI et al., 2018), nanopartículas magnéticas funcionalizadas com carbono (MNPs@C) (BABAEI et al., 2017), nanotubos de carbono de paredes múltiplas suportados por  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Ag}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$  e  $\text{Ag}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ ) (EL-KHOULY, FATHY, 2018), maghemita revestida com carvão ativado de bagaço residual de frutas ( $\text{X-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ ) (CHEN et al., 2017), óxido de ferro suportado em carvão ativado (WANG et al., 2021) e magnetita suportada em carvão ativado ou óxido de grafeno (Ac-Mt e GO-Mt) (ZANG et al., 2018).

Além disso, alguns estudos evidenciam claramente a melhoria na reação Fenton heterogêneo causada por meio do uso de materiais carbonáceos como suportes na estrutura de óxidos de ferro, em comparação a sua forma pura. Xu et al. (2018) sintetizaram nanocompósitos de magnetita suportada em óxido de grafeno reduzido ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ ) e o testaram na degradação do corante laranja de metila, comparando com a eficiência de remoção usando o óxido puro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Embora nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  agissem como catalisador Fenton no sistema  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ , apenas 49,8% do corante foi degradado no tempo de reação de 60 min, indicando que o óxido puro apresentava uma atividade catalítica pobre para a reação do tipo Fenton. No entanto, no sistema  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO-H}_2\text{O}_2$ , a taxa de degradação do corante chegou a 99,76% sob condições otimizadas de reação, indicando que  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$  tem uma melhor atividade catalítica em Fenton do que nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  puras. Além disso, o material se mostrou bastante estável, sendo reutilizado por 6 ciclos, com eficiência de 80%.

Tang e Wang (2017) sintetizaram um nanocompósito de magnetita suportado em nanotubos de carbono com paredes múltiplas ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ ), o qual foi submetido em testes de degradação catalítica do antibiótico sulfametazina (SMT). Os resultados mostraram que a eficiência de degradação da SMT e do carbono orgânico total foi de 98,3% e 59,7%, respectivamente, em condições ideais de reação, no período de 180 minutos. Quando se utilizaram apenas nanopartículas de magnetita, apenas 29,5% de SMT foi degradado no

mesmo período de tempo. Além do mais, o nanocompósito apresentou grande estabilidade após o reuso de 5 ciclos.

Da mesma forma, Tian et al. (2017) testaram a eficiência de remoção de fenol e p-nitrofenol (p-NP) usando  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ . Os autores concluíram que quando  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$  foram usados como catalisadores heterogêneos, as taxas de remoção de fenol chegaram a 77,77% e 89,25% em 30 min, respectivamente. Com o aumento do tempo de reação para 240 minutos, as taxas de remoção correspondentes chegaram a 85,01 e 99,20%, respectivamente. O catalisador tipo Fenton  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$  foi posteriormente usado para degradação catalítica p-NP, sendo a degradação deste mais rápida, atingindo 96,0% de remoção em 60 min. Para mais, o catalisador apresentou baixa lixiviação de ferro ao longo de 240 minutos de reação, que influencia diretamente na estabilidade de reuso do material.

Outros autores exploraram a incorporação de suportes carbonáceos junto a outros suportes catalíticos, obtendo melhorias significativas na degradação de diferentes contaminantes orgânicos, por Fenton. Estudos evidenciaram incorporação de celulose e óxido de grafeno em magnetita (celulose/GO/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (CHEN et al., 2019), magnetita suportada em  $\beta$ -ciclodextrina/fulereno ( $\beta$ -CD fullereno/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (GOGOI et al., 2017), hematita suportado em ferro zero valente e carbono mesoporoso ordenado ( $\text{Fe}^\circ\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{OMC}$ ) (WANG et al., 2018), magnetita revestida com biochar e sulfeto de ferro ( $\text{FeS}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{BC500}$ ) (WANG et al., 2019), magnetita suportada em ferro zero valente ( $\text{Fe}^\circ$ ) e óxido de grafeno reduzido ( $\text{Fe}^\circ/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-RGO}$ ) (WANG et al., 2017), magnetita suportada em ácido gálico e óxido de grafeno ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}/\text{GO}$ ) (HUA et al., 2017), magnetita suportada em coke (tipo de material carbonáceo) e ferro zero valente ( $\text{Fe}^\circ/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{coke}$ ) (WAN et al., 2017) e magnetita revestida com óxido de zinco e grafeno ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{grafeno}$ ) (SALEH; TAUFIK, 2019).

### 2.2.2 Suportes metálicos e óxidos metálicos

O uso de suportes metálicos ou óxidos metálicos na superfície de óxidos de ferro permite funcionalização posterior com grupos funcionais, além de conferir estabilidade. Ademais, pode fornecer uma camada inerte, que normalmente exibe uma estrutura núcleo-casca, onde existe a combinação de propriedades de dois materiais, apresentando um núcleo fixo e um suporte que reveste esse núcleo. Além disso, esse tipo de suporte pode evitar que os núcleos magnéticos se aglomerem (ou se fundem) em altas temperaturas (SHARMA et al., 2016; ZHU et al., 2018).

Pesquisas recentes investigam a incorporação de metais e óxidos metálicos na superfície de óxidos de ferro, para uso em reações Fenton. (Tabela 2), como  $ZrO_2$  (CHEN et al., 2017; GAO et al., 2019),  $CeO_2$  (GAO et al., 2019; GOGOI et al., 2017),  $Mn_3O_4$  (WAN; WANG, 2017),  $MnO_2$  (SABBAGHAN; ADHAMI, 2018),  $MoO_3$  (SU et al., 2018), Cu (PHAM; KIM; KO, 2018; PHAM; KIM; KO, 2018), Fe (XIA et al., 2019) e Pd e Fe (WEI et al., 2020).

A introdução de metais ou óxidos metálicos pode proporcionar grandes melhorias nas taxas reacionais de Fenton, devido, principalmente, a uma maior geração de radicais hidroxilas, como é o caso do  $ZrO_2$ . Estudos comprovam que a incorporação de  $ZrO_2$  na superfície de óxidos de ferro, promove o aumento do ciclo redox  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  na superfície do catalisador, acelerando a degradação de contaminantes orgânicos. Isso ocorre devido ao aumento de espécies  $\bullet OH$ ,  $HO_2\bullet$  e  $O_2^-\bullet$  na superfície do catalisador, especialmente  $O_2^-\bullet$ , adsorvido por coordenação com  $Zr^{4+}$  superficiais. Assim, quanto maior a quantidade de espécies  $O_2^-\bullet$  e  $HO_2\bullet$  adsorvidas, mais rápido seria a redução de  $Fe^{3+}$ , restaurando o ciclo redox em Fenton (CHEN et al., 2017).

Suportes de cobre metálico (Cu) em óxidos de ferro também promovem excelente atividade catalítica em Fenton. Como o cobre possui potencial redox semelhante ao do ferro, ele produz grande quantidade de radicais hidroxila ( $\bullet OH$ ), por meio de uma reação tipo Fenton heterogêneo (PHAM; KIM; KO, 2018). Tanto cobre divalente ( $Cu^{2+}$ ) quanto o cobre monovalente ( $Cu^+$ ) auxiliam na geração desses radicais, pela fácil decomposição de  $H_2O_2$ , juntamente com o par redox  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ . Isso acelera a taxa de reação, segundo Pham, Kim e Ko (2018), que obtiveram uma degradação de 99,9% de oxitetraciclina em apenas 10 minutos e um reuso de 5 ciclos com eficiência de 97%, usando o nanocompósito  $Cu@Fe_3O_4$ -CSNs. Além de uma excelente degradação de oxitetraciclina presente em lixiviado de aterro sanitário pré-tratado (99,9% em 60 minutos com eficiência de 62,6% em 5 ciclos) (PHAM; KIM; KO, 2018).

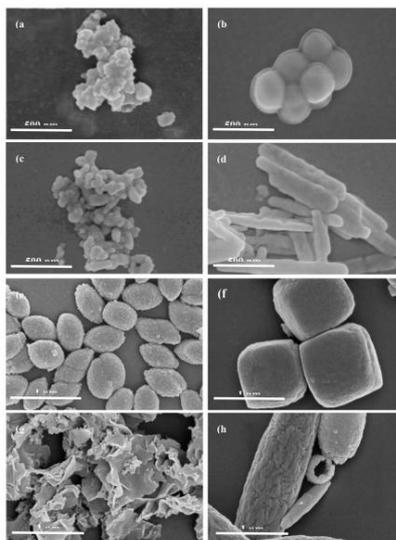
Outro óxido bastante utilizado como suporte é o  $CeO_2$ , que possui vacâncias de oxigênio (OVs) em sua superfície, devido ao seu grande poder de armazenamento de  $O_2$ , sendo possível a sua liberação por meio de uma transformação  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ . Por meio disso, sua atividade catalítica pode ser melhorada por inserção de OVs em sua superfície (GAO et al., 2019; GOGOI et al., 2017). Isso foi claramente evidenciado por Gao et al. (2019), que sintetizaram um nanocompósito de  $Fe_2O_3$  suportado em  $CeO_2$  ( $Fe_2O_3$ - $CeO_2$ ), aplicando-o na degradação por Fenton do antibiótico sulfamerazina (SMR), sob atmosfera de  $N_2$  e  $O_2$ ,

evidenciando uma remoção total de SMR em 150 minutos em N<sub>2</sub> e remoção completa de SMR em apenas 75 minutos, quando inserido em atmosfera de O<sub>2</sub>.

Além disso, a área superficial promovida por suportes metálicos, também auxilia na atividade catalítica de reações Fenton, promovendo exposição de maior quantidade de sítios ativos do catalisador e contornando o problema de aglomeração de nanopartículas. Wan e Wang (2017) encontraram uma área de superfície de 124,1 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> em seu nanocompósito sintetizado (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), sendo que óxido puro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) possuía uma área de 86,55 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, o que se tornou crucial em testes catalíticos de degradação Fenton do antibiótico sulfamentazina, obtendo uma degradação completa em 50 minutos. Em contrapartida, o óxido puro degradou apenas 20% do fármaco.

Entretanto, algumas pesquisas apostaram na modificação morfológica de catalisadores, como um estudo paralelo à funcionalização superficial com metais ou óxidos metálicos, mostrando que não apenas a composição química e área de superficial do catalisador possuem um fator decisivo em sua atividade catalítica (GAO et al., 2019). Os mesmos autores preparam diversos catalisadores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> com morfologias diferentes, em nanoplacas (HZNPs), nanobastões (HZNRs), nanocubos (HZNCs) e nanotubos (HZNTs). Foi evidenciado que a adição do óxido metálico ZrO<sub>2</sub> evitou efetivamente a aglomeração das partículas dos catalisadores (Figura 2).

Figura 2 - Micrografias (SEM) em: (a) nanoplacas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (HZNPs), (b) nanoplacas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HNPs), (c) nanobastões de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (HZNRs), (d) nanobastões de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HNRs), (e) Nanocubos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (HZNCs), (f) nanoplacas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HNCs), (g) nanotubos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (HZNTs), (h) nanotubos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HNTs).



Fonte: GAO et al. (2019).

Um ponto curioso observado foi que a atividade catalítica foi mais pronunciada para o catalisador com área superficial menor (HZNPS - Remoção de 98% de sulfametazina em 240 minutos), mostrando que a morfologia teve papel fundamental na taxa de degradação do fármaco, em comparação aos outros materiais (HZNPs – 87%, HZNCs – 30% e HZNTs – 20%). Além disso, o óxido puro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) teve uma eficiência de 10% de remoção do fármaco, o que mostra a importância do uso de  $\text{ZrO}_2$  como suporte.

Outros estudos de morfologia são mostrados por Su et al. (2018) que preparam catalisadores em formato de nanofios e usaram suporte de trióxido de molibdênio ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3,9\text{MoO}_3$ ), na degradação do corante vermelho congo, obtendo uma remoção de 87,8% em 7 minutos (97,8% em 60 minutos), e Xia et al. (2019) que desenvolveram estruturas micronano dendríticas de  $\text{ZVI@Fe}_3\text{O}_4/\text{CQDs}/\text{OVs}$  e aplicaram na degradação de fenol, obtendo uma excelente taxa de remoção (99% em 10 minutos), como no caso anterior.

### 2.2.3 Suportes de argila

A argila é um solo de grão fino que contém uma ou mais argilas minerais e tem uma estrutura em camadas compostas de folhas de silicato ligado a folhas de óxido/hidróxido de alumínio. Elas possuem quantidades variadas de ferro, magnésio, metais alcalinos, metais alcalinos-terrosos e outros cátions. Como as argilas são naturais, abundantes, baratas e ecológicas, seu uso como catalisador Fenton heterogêneo é uma alternativa promissora (NIDHEESH, 2015). Óxidos de ferro intercalados em argilas não apenas introduzem maior quantidade de sítios ativos para ativação de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , como também evita o colapso de espaços entre camadas, gerando microporos maiores (JIN et al., 2017).

Recentemente diversas pesquisas sugerem o uso de diferentes tipos de argilas, como suportes em óxidos de ferro, para aplicação em testes catalíticos heterogêneos de Fenton (Tabela 2). Argilas como montmorilonitas (JIN et al., 2017; SÉTIFI et al., 2019), betonita (YUAN et al., 2017), betonita pilarizada (MA et al., 2018), caulinita (TIYA-DJOWE et al., 2018), paligorsquita (LUO et al., 2019) e aniônicas como a hidrotalcita (HUANG et al., 2018), têm sido alvos de estudos aplicados na degradação de diversos contaminantes orgânicos.

Montmorilonitas são argilas naturais estratificadas cuja estrutura é formada por octaedros de  $\text{AlO}_6$  compostos por tetraedros de  $\text{SiO}_4$ . A presença de Al na estrutura introduz cargas negativas que exigem a presença de cátions de equilíbrio de carga, ocupando

espaços interlamelares (NAVALON et al., 2010). Ela possui grande área específica e alta capacidade de fixar e suportar nanopartículas de catalisadores metálicos, como óxidos de ferro, de maneira estável, provocando aumento da área superficial e evitando a aglomeração e agregação de nanopartículas (SÉTIFI et al., 2019).

Sétifi et al. (2019) sintetizaram nanocompósitos de goethita em montmorilonita MK10 (MGO), fazendo seu uso como catalisador na degradação do fármaco naproxeno, por Fenton heterogêneo. Os resultados indicam uma remoção completa no período de 60 minutos, em contrapartida, o óxido puro (Goethita) apresentou uma remoção inferior a 5%, além do mais, o catalisador apresentou eficiência de 90% após 4 ciclos. Da mesma forma, Jin et al. (2017) sintetizaram magnetita em montmorilonita MK10 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MK10}$ ) e aplicaram na degradação por Fenton de fenol, obtendo uma remoção de 98,1% em 30 minutos, sendo reutilizável eficientemente após 3 ciclos. Entretanto, a remoção de fenol evidenciada para o óxido puro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) foi de apenas 18,3% em 120 minutos, o que mostra a melhoria ocasionada por esse tipo de suporte.

Outro tipo de suporte utilizado é a caulinita, que se trata de um mineral argiloso de camadas em silicato, com fórmula química  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , em que uma folha tetraédrica está ligada por meio de átomos de oxigênio a uma folha octaédrica de alumina (NIDHEESH, 2015). Embora esse tipo de argila tenha baixa área superficial, ela é muito rica em grupos hidroxilas superficiais, o que lhe confere interessantes propriedades químicas. Tiya-Djowe et al. (2018) sintetizaram compósitos de óxidos de ferro dispersos em superfície de caulinita ( $\text{FeO}_x$ -Caulinita) e aplicaram na remoção do corante laranja ácida 7, pelo processo Fenton. Os resultados mostram uma remoção de 80% em 120 minutos, possuindo uma eficiente reutilização de 72% após 3 ciclos.

Luo et al. (2019) fizeram a síntese de akaganeita dispersa em paligorsquita ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ) $_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) e dopamina ( $\text{H}-\beta\text{-FeOOH/PAL}$ ), que se trata de um outro mineral de argila, que possui excelente capacidade de adsorção, grande área de superfície e grande volume de poro devido à presença de canais em nanoescala intrínsecos (HE; FU; YANG, 2014; OUYANG et al., 2019). Esse compósito foi aplicado eficientemente na degradação do fármaco metronidazol, em Fenton heterogêneo, mostrando uma remoção de 92,9% em 180 minutos. Os resultados indicam que a conversão de  $\text{Fe}^{3+}$  em  $\text{Fe}^{2+}$  foi significativamente aumentada devido à alta dispersão ocasionada pela paligorsquita e dopamina.

Apesar das argilas estratificadas serem constituídas por lâminas com grande área de superfície total, o espaço interlamelar geralmente não é acessível a nenhum substrato devido à forte interação eletrostática entre lâminas e cátions de equilíbrio de carga. Assim, tem havido um grande interesse em tornar acessível o espaço interlamelar de argilas estratificadas. Isso pode ser possível colocando grandes cátions (“pilares”) entre as folhas. Eles combinam a disponibilidade e robustez inerentes às argilas à grande área superficial e à atividade catalítica transmitida pelos pilares (NAVALON et al., 2010). Esse é o caso de Ma et al. (2018) que criaram um novo nanocompósito de magnetita revestida com betonita pilarizada com zircônia ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zr-B}$ ), para tratamento de lixiviados estabilizados de aterro sanitário, usando Fenton. Foi observado uma remoção de 68,8% de DQO e uma eficiência de 61,3% após 4 ciclos de reutilização, mostrando grande estabilidade do catalisador.

Yuan et al. (2017) também utilizaram betonita como suporte catalítico para magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BT}$ ), pois ela mostra propriedades interessantes na adsorção e catálise devido a sua superfície de baixa densidade de carga. O compósito foi aplicado eficientemente na remoção do corante laranja de metila, com uma remoção de 96,72% em apenas 20 minutos de reação, além do que, o catalisador apresentou boa estabilidade após 5 ciclos, mostrando uma alta porcentagem de remoção do corante (89,94%). Testes catalíticos com óxido puro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) também foram realizados, de forma a fazer uma comparação, a porcentagem de remoção do corante foi à mesma (96,72%), entretanto com uma taxa de remoção menor (40 minutos).

As hidrotalcitas, argilas aniônicas, também estão ganhando seu espaço em reações Fenton, trata-se de hidróxido-óxidos duplos (LDH) em camadas com estrutura semelhante a brucita, contendo dois metais diferentes, um deles divalente e o outro trivalente (NAVALON et al., 2010). Os LDHs são constituídos por folhas que possuem grande área de superfície total, o que é preferido no processo de Fenton (WANG et al., 2014). Huang et al., (2018) desenvolveram um catalisador de magnetita suportada em hidrotalcita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDHs}$ ) para aplicação na remoção de metoxicloro, obtendo uma degradação de 57,54% em 120 minutos, quando testado junto a outro catalisador ( $\text{FeS}@\text{LDHs}$ ), possuindo uma reutilização de 6 ciclos, com eficiência de 28,7%.

#### **2.2.4 Surfactantes/Polímeros**

Entre uma vasta quantidade de compostos químicos utilizados para estabilização de óxidos de ferro, uma classificação geral pode ser feita considerando os surfactantes, porções

poliméricas e outras moléculas/compostos específicos, que são fortemente aplicados em nanosistemas (HORST; LASSALLE; FERREIRA, 2015). Eles têm o poder de aumentar a estabilidade coloidal aprimorada de nanopartículas magnéticas (SHARMA et al., 2016).

Muitos têm sido os surfactantes/polímeros utilizados na estabilização de óxidos de ferro nos últimos anos (Tabela 2), como o 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico (AMPS) (ATTA et al., 2019), polietilenoglicol e quitosana (RAMBU et al., 2018), saponina (REN et al., 2017), celulose (ARANTES et al., 2017), glutatona (ZHOU et al., 2018) e polidopamina (FAN et al., 2020).

O AMPS é um tipo de polímero hidrofílico reticulado, que pode ser classificado de acordo com seu tamanho de partícula, em macrogéis (hidrogéis), microgéis e nanogéis. Atta et al. (2019) desenvolveram nanocompósitos híbridos de microgéis de magnetita (AMPS/AA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), produzindo diversas morfologias em core/shell. O nanocompósito com 25% em peso de magnetita foi o que demonstrou maior atividade em Fenton, na remoção do corante azul de metileno (100% em 35 minutos). O nanocompósito apresentou grande área de superfície específica e boa dispersão, suas características catalíticas foram atribuídas à adsorção do corante pelas redes AMPS/AA seguida pela degradação oxidativa na superfície externa das nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Polietilenoglicol (PEG) e quitosana (CS), também têm sido utilizados. Como um agente quelante e um polímero abundantemente natural, a CS possui propriedades únicas - biodegradabilidade, não toxicidade e hidrofiliabilidade (GAO et al., 2016). E o PEG é um polímero sintético composto de subunidades monoméricas de óxido de etileno e grupos hidroxila em cada extremidade da cadeia. Ele fornece uma boa estabilização das nanopartículas, ao mesmo tempo que mantém altas propriedades magnéticas (NEAMTU et al., 2018).

Rambu et al. (2018) sintetizaram filmes finos de nanomateriais de óxido de ferro em PEG e CS, revestidos em oxalato ferroso (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PEG/FO e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CS/FO), formando estruturas em core/shell. Os filmes foram empregados na remoção dos corantes preto reativo 5 (RB5) e amarelo reativo 84 (RY84) e também para o plastificante bisfenol A (BPA). Os filmes foram capazes de remover completamente o BPA em apenas 15 minutos, entretanto, a remoção de RB5 e RY84 foram melhores para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PEG/FO (19,63% e 71,79% em 120 minutos, respectivamente) do que para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CS/FO (13,84% e 57,46% em 120 minutos, respectivamente).

Outros polímeros utilizados em pesquisas, incluem a saponina, um biossurfactante vegetal natural, que foi testada por Ren et al. (2017) na modificação de nanopartículas de magnetita ( $S\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ), mostrando grande eficiência na remoção de P-nitrofenol (99,6% em 30 minutos e 100% em 90 minutos). A celulose, um polímero de cadeia longa (Polissacarídeo), foi utilizada na modificação superficial da magnetita (Cel:Mag) por Arantes et al. (2017), e demonstrou eficiência na remoção do corante azul de metileno por Fenton, com degradação de cerca de 90% em 180 minutos, e excelente reciclabilidade após 10 ciclos.

Tripeptídeos como a glutathiona, similarmente, foram utilizados por Zhou et al. (2018), como revestimento para magnetita. O nanocatalisador ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@GSH}$ ) sintetizado apresentou boa atividade catalítica na remoção de compostos clorados, como o 2,4-diclorofenol. Cerca de 99% do contaminante foi removido em um período de 240 minutos de reação Fenton, além disso, apresentou eficiência de 90% de remoção após 3 ciclos, mostrando boa estabilidade do material. O óxido puro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) também foi testado, entretanto, a porcentagem de degradação foi muito pouca.

Uma aplicação de polímeros, mais recente, foi mostrada por Fan et al. (2020), que empregou nanopartículas de magnetita revestidas com polidopamina ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PDA}$ ), resultante da oxidação da dopamina (neurotransmissor), um polímero natural. O material foi aplicado como um co-catalisador em reações homogêneas de Fenton, a fim de melhorar a eficiência de reciclagem de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  e evitar a formação de lodo, por se tratar de um excelente agente redutor. Os autores obtiveram resultados surpreendentes na remoção do corante rodamina B, cerca de 100% em apenas 5 minutos, no sistema  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PDA} + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ . Além do mais, demonstrou uma eficiência de remoção acima de 95% em 10 ciclos e um TOC de 80%.

### **2.2.5 Suportes de estruturas metal-orgânicas (MOFs) e sílica**

Nos últimos tempos, um dos materiais que tem chamado grande atenção são as estruturas metal-orgânicas (MOFs), que consistem em íons metálicos unidos por ligantes de ponte orgânicos. Muitos tipos diferentes de partículas podem ser incorporados nos MOFs, e os nanocompósitos podem ser sintetizados por uma combinação do MOF como um escudo sobre um núcleo magnético (AGHAYI-ANARAK; SAFARIFARD, 2020).

É o caso dos Materiais Instituto Lavosier (MIL), um tipo de MOF que tem sido investigado em uma série de aplicações, inclusive em catálise. O MIL é um tipo de MOF que

pode ser utilizado como suporte ideal para partículas a base de ferro, podendo catalisar eficientemente processos semelhantes a Fenton. O MIL tem alta porosidade, bem como pequeno tamanho de poros e distribuição uniforme dos mesmos e pode ser modificado por metais. Portanto, isso permite uma dispersão uniforme e tamanho controlado de nanopartículas de ferro imobilizadas (REN et al., 2020).

Ren et al. (2020) em sua pesquisa, utilizaram o MOF MIL-53 modificado com cobre (Cu) como suporte para o óxido  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , obtendo um nanocompósito  $n\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MIL-53 (Cu)}$ , que foi aplicado na degradação de bisfenol A, pelo processo Fenton. Uma remoção de 77,2% do plastificante foi evidenciada em um período de 120 minutos, em contrapartida, o óxido puro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) removeu apenas 37,5% no mesmo período. Ademais, o nanocatalisador apresentou uma boa estabilidade em 5 ciclos, com eficiência de 70,6%. A melhoria da atividade catalítica também pode ser atribuída a inserção de cobre na estrutura do MIL, que provoca um efeito sinérgico com o ferro e auxilia na reciclagem redox de Fenton.

Zhao et al. (2017) também fizeram uso do suporte MIL, em específico, o MIL-101 modificado com ferro (Fe). Esse material apresenta uma superfície extremamente grande e com vários locais de metais de transição, além do que, apresenta alta resistência ao ar, água e solventes comuns. Os autores obtiveram o nanocompósito  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}$  e aplicaram com sucesso na degradação por Fenton do corante rodamina B, obtendo uma remoção completa em apenas 30 minutos e uma estabilidade após 4 ciclos (~100% em 60 minutos). A magnetita pura ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) demonstrou uma eficiência de apenas 10% de remoção do corante, em 30 minutos reacionais. Isso demonstra a importância da utilização de suportes como este.

Outro MOF utilizado recentemente, foi estudado por Niu et al. (2018), que visando a estabilidade e evitar agregação de híbridos de  $\text{Pd}@\text{Fe}_3\text{O}_4$  em solução aquosa, usaram um suporte de estruturas orgânicas ocas de Fe-metal (Fe-MOFs) para envolvê-lo, produzindo um *yolk-shell* (casca oca com núcleo interno móvel)  $\text{Pd}@\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MOF}$ . Esse material foi aplicado com sucesso na remoção de fenol e clorofenóis pelo processo Fenton, todos foram removidos completamente em 10 minutos, a depender de algumas modificações em condições reacionais, sendo reutilizável com grande estabilidade, por 5 ciclos. Como uma forma de comparação, o composto  $\text{Pd}@\text{Fe}_3\text{O}_4$  também foi testado, entretanto foi obtido uma remoção menor que 70% em 150 minutos.

A sílica é outro tipo de suporte que tem sido muito utilizado em pesquisas recentes (Tabela 2). Ela pode melhorar a estabilidade de nanopartículas de óxidos de ferro e fornecer locais para fixação covalente de grupos funcionais (SHARMA et al., 2016). O uso desse

suporte apresenta vantagens como, baixa aglomeração, alta estabilidade e baixos efeitos citotóxicos. Além disso, ela demonstra boa biocompatibilidade, hidrofobicidade e estabilidade (ZHU et al., 2018).

Do; Kim; Ko (2019) desenvolveram materiais yolk/shell de magnetita/sílica ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ) e observaram que os que apresentaram espaços vazios ocos maiores, juntamente com camadas mais finas da concha de sílica, tiveram maior atividade catalítica de degradação do fármaco acetaminofeno (80% em 120 minutos) e uma boa estabilidade de reuso após 6 ciclos (Eficiência > 70%).

A inserção de metais como cobre, na superfície de um yolk/shell, como  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ , também trazem grandes melhorias em sua atividade catalítica, pois, fornecem sítios ativos na superfície externa do catalisador, que podem gerar radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) adicionais ao processo Fenton. Isso foi evidenciado por Do; Kim; Ko (2018), que sintetizaram o yolk/shell  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Cu}$  e o aplicaram na remoção do fármaco acetaminofeno, obtendo uma degradação completa em apenas 30 minutos. O catalisador também apresentou alta estabilidade, sendo possível remover completamente o fármaco em 6 ciclos, no período de 60 minutos.

Wang et al. (2017) também sintetizaram nanocompósitos de magnetita/sílica ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ) decorados com enxofre. Embora não seja uma estrutura yolk/shell, eles perceberam que o enxofre foi fundamental na atividade catalítica do nanocompósito. Sua inserção facilitou a geração de radicais hidroxilas, bem como fortaleceu a capacidade de oxidação dos mesmos, o que melhorou muito a atividade catalítica do revestimento. A remoção de fenol atingiu 99% em apenas 8 minutos, pelo processo Fenton, além disso, apresentou boa estabilidade durante 6 ciclos (Eficiência de 90% em 67 minutos).

## **2.3 MATERIAIS HÍBRIDOS SUBSTITUÍDOS ISOMORFICAMENTE POR METAIS**

Óxidos de ferro substituídos isomorficamente por metais de transição foram desenvolvidos como uma classe de catalisadores heterogêneos com atividade significativamente aprimorada para a oxidação de poluentes orgânicos. Em tais materiais, a troca de ferro estrutural com outros metais de transição resulta em locais mais ativos, com maior mobilidade de elétrons, melhorando assim a oxidação de poluentes (POURAN et al., 2018). E para evitar a dissolução de íons metálicos, esses materiais são geralmente

combinados em um suporte, normalmente, sílica, materiais à base de carbono ou polímeros (NISTICÓ, 2017).

Portanto, pesquisas recentes (Tabela 3) mostram a associação entre a técnica de substituição isomórfica com a modificação superficial, utilizando diferentes suportes catalíticos. Entre os vários metais de transição que podem atuar na substituição de ferro em óxidos de ferro, o cobre apresenta vantagens significativas na ativação catalítica de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Os potenciais redox de  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  são menores do que  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , o que significa uma maior redutibilidade de  $\text{Cu}^+$  quando comparado com  $\text{Fe}^{2+}$ . Dessa forma, a reatividade aumentada do catalisador bimetálico Fe-Cu é atribuída à existência de sítios catalíticos duais. Sendo que, segundo Yang et al. (2019), o aumento da reatividade catalítica pode ser melhorado por meio do apoio de óxidos metálicos em carreadores com alta área superficial para melhorar a dispersão dos sítios catalíticos.

Dessa forma, os mesmos autores, sintetizaram, com sucesso, nanopartículas de magnetita dopadas com  $\text{Cu}^+$  e suportadas em carbono poroso ordenado ( $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4/\text{C}$ ), obtendo uma reatividade melhorada na degradação de carbamazepina (80% em 120 minutos), quando comparado com o óxido puro (45,7% em 2,5h) (YANG et al., 2019). Da mesma forma, Liu et al. (2019) também apostaram na introdução de suportes carbonáceos como melhoria na atividade catalítica de nanopartículas de magnetita dopadas com cobre ( $\text{Fe}_3\text{-}_x\text{Cu}_x\text{O}_4/\text{GO}$ ). Os resultados foram surpreendentes, mostrando uma remoção de 98,4% de P-nitrofenol em apenas 20 minutos. Os autores mostram ainda, uma reutilização de 4 ciclos com eficiência superior a 96%.

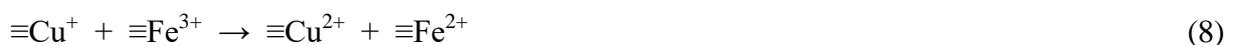
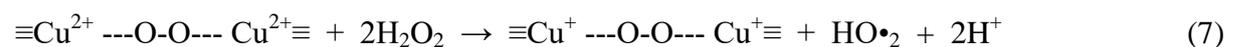
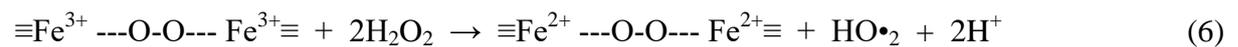
A combinação de mais de um metal de transição como dopante também foi estudado por Yu et al. (2019), que sintetizaram um nanocompósito de magnetita dopada com cobre e manganês, sendo suportado em nanotubos de carbono de paredes múltiplas ( $\text{Cu}_x\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-2x}\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ ). O catalisador com propriedades deste tipo poderia ser obviamente melhorado devido aos efeitos sinérgicos gerado entre não apenas Cu, Mn e Fe, mas também com o suporte MWCNT. Os autores observaram grande melhoria catalítica, obtendo alta taxa de degradação de P-nitrofenol (97,9% em 10 minutos), além disso, o catalisador apresentou alta estabilidade após 5 ciclos (Eficiência de 94,4%).

É importante destacar também que nem sempre o efeito sinérgico causado entre ferro e outro metal de transição, na estrutura de um óxido de ferro, irá ser crucial para o desempenho catalítico em reações Fenton. O uso de metais dopantes a fim de gerar vacâncias de oxigênio na estrutura, também é uma forma de gerar aumento na atividade catalítica. Jin et al. (2017)

desenvolveram um nanocompósito híbrido de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@FeOOH dopado com cobre para aplicarem na degradação do fármaco ofloxacina (OFX) e provaram que as vacâncias de oxigênio formadas devido à substituição por cobre foram responsáveis pela atividade Fenton ultra-elevada do catalisador.

Diferente do mecanismo de reação heterogêneo tradicional, a vacância de oxigênio pode alongar a ligação O-O de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e alterar a estrutura eletrônica e as propriedades químicas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@FeOOH, que favorecem a transferência eletrônica e a geração de espécies oxidantes como  $\cdot\text{OH}$  e  $\text{O}_2^{\cdot-}$ . Isso explica os bons resultados obtidos pelos autores, em que OFX foi completamente removido em apenas 20 minutos de reação. Isso mostra a importância em se gerar vacâncias de oxigênio, pois reflete diretamente nas taxas reacionais (JIN et al., 2017).

Esse mecanismo reacional pode ser observado pelas reações de 4 a 11. Primeiramente, os centros ativos de superfície Fe<sup>2+</sup> e Cu<sup>+</sup> participam de uma reação de oxidação, envolvendo um elétron, que catalisam a quebra de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em  $\cdot\text{OH}$  de acordo com o mecanismo de Haber-Weiss (Equações 4 e 5). Ao mesmo tempo, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>3+</sup>/Cu<sup>2+</sup> que estão quimiossorvidos formam o complexo Fe<sup>3+</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Cu<sup>2+</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que gera  $\text{O}_2^{\cdot-}$  e Fe<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> correspondentes (Equações 6 e 7). Além disso, a redução de Fe<sup>3+</sup> por Cu<sup>+</sup> (Equação 8) também é termodinamicamente favorável, como mostrado pelas reações 9 e 10, pois favorece a geração de radicais  $\cdot\text{OH}$  e  $\text{HO}_2^{\cdot}/\text{O}_2^{\cdot-}$  (JIN et al., 2017).

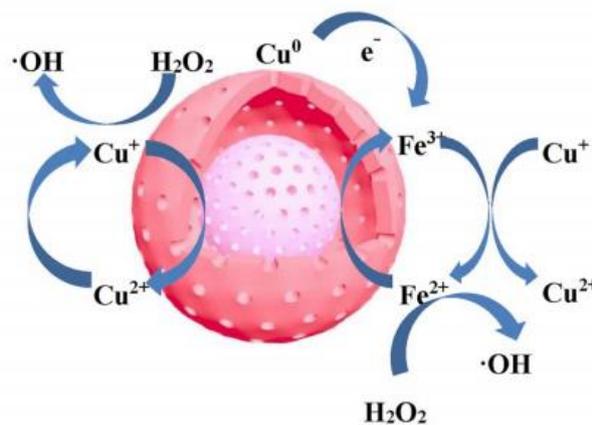


Outra categoria de materiais magnéticos contendo Fe são as ferritas. As ferritas são óxidos de ferro complexos, que possuem propriedades ferromagnéticas. Sua fórmula geral é MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (onde M é um metal diferente do Fe) e podem ser sintetizadas por decomposição térmica de uma mistura de magnetita com um metal. Com base na posição dos cátions metálicos (sítios tetraédricos/octaédricos), as ferritas espinelas são classificadas como normais (M<sup>2+</sup> ocupando sítios tetraédricos, enquanto Fe<sup>3+</sup> ocupa sítios octaédricos), inversa (metade de

$\text{Fe}^{3+}$  ocupa sítios tetraédricos, e tanto  $\text{M}^{2+}$  quanto metade de  $\text{Fe}^{3+}$  ocupam sítios octaédricos) e mista (ambos os cátions ocupam sítios tetraédricos e octaédricos, com a seguinte fórmula  $\text{td}(\text{M}_{1-x}\text{Fe}_x)^{\text{oc}}(\text{M}_x\text{Fe}_{2-x})_2\text{O}_4$ , onde "x" é o grau de inversão) (HORST; LASSALLE; FERREIRA, 2015; NIDHEESH, 2015; NISTICÓ, 2017).

As ferritas de espinela receberam muito interesse como catalisadores Fenton heterogêneos para a remoção de vários poluentes orgânicos (Tabela 3). Elas possuem uma rede cúbica de face centrada e o metal substituinte M representa um ou mais íons metálicos bivalentes, capazes de formar ferritas, como Zn, Mn, Co, Ni, Cu, Zr, Va, W, Ti, Cr, etc. (NIDHEESH, 2015; PARKINSON, 2016). Sendo, Mn, Co e Ni os preferidos para serem incorporados à estrutura da magnetita (HORST; LASSALLE; FERREIRA, 2015). Um exemplo de ferrita é mostrado pela Figura 3, em que os autores sintetizaram uma ferrita de cobre revestida por sílica e cobre ( $\text{Cu} - \text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ).

Figura 3 - Diagrama esquemático do mecanismo de degradação do corante azul de metileno sob a superfície de  $\text{Cu} - \text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ .



Fonte: WU; XIA e NAN (2020).

Tabela 3 – Materiais híbridos a base de óxidos de ferro, substituídos isomorficamente e aplicados na degradação Fenton de contaminantes orgânicos.

Catalisador	Contaminante	Atividade	Referência
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> (Ferrita de níquel@Sílica).	Rodamina B	Degradação de 72,8% em 8h.	Qu et al. 2019
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @HKUST-1 MOF (Ferrita de cobalto@Material MOF).	Azul de metileno (MB) e Laranja de metila (MO)	Degradação de 97% em 135 min. (MB) e 93% em 90 min. (MO).	Saemian et al. 2019
Cu – CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> (Cobre-Ferrita de cobre/Sílica).	Azul de metileno	Degradação de 98,1% e TOC de 84% em 120 min. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência de 96,2%).	Wu, Xia, Nan, 2020
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @FeOOH dopado por Cu (Magnetita/Goethita dopada com cobre).	Ofloxacina	Degradação de 100% em 20 min. e TOC de 90% em 150 min.	Jin et al. 2017
Fe <sub>3-x</sub> Cu <sub>x</sub> O <sub>4</sub> /C (Magnetita dopada com cobre/Carbono poroso ordenado).	Carbamazepina	Degradação de 80% em 120 min.	Yang et al. 2019
Fe <sub>3-x</sub> Cu <sub>x</sub> O <sub>4</sub> /GO (Magnetita dopada com cobre/Óxido de grafeno).	P-nitrofenol	Degradação de 98,4% e DQO de 74,7% em 20 min. Reutilizável por 4 ciclos (Eficiência > 96% e DQO de 38,7%).	Liu et al. 2019
Cu <sub>x</sub> Mn <sub>x</sub> Fe <sub>3-2x</sub> O <sub>4</sub> /MWCNTs (Magnetita dopada com cobre e manganês/Nanotubo de carbono de paredes múltiplas).	P-nitrofenol	Degradação de 97,9% e DQO de 82,7% em 10 min. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência de 94,4% e DQO de 70,3%).	Yu et al. 2019

\*Observação: Peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) foi utilizado como oxidante em todas as pesquisas mencionadas.

Fonte: Do autor (2021).

Como mencionado no tópico anterior, a sílica tem a função de estabilizar as nanopartículas, e o efeito sinérgico causado entre Cu e Fe aceleram a reatividade em Fenton, mostrando resultados promissores como catalisador. Neste caso em específico, os autores obtiveram uma remoção de 98,1% do corante azul de metileno e TOC de 84% em um período de 120 minutos, além disso, a alta capacidade de reuso do catalisador reflete em sua estabilidade (WU; XIA; NAN, 2020). Da mesma forma, buscando estabilidade de ferritas, Qu et al. (2019) fizeram recobrimento por sílica em uma ferrita de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ), obtendo uma degradação de 72,8% do corante rodamina B, após 8h de reação.

Outro catalisador a base de ferrita foi desenvolvido por Saemian et al. (2019), que sintetizaram uma ferrita de cobalto em suporte de MOF HKUST-1 ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HKUST-1 MOF}$ ). O nanocompósito foi utilizado na remoção do corante catiônico azul de metileno (MB) e do corante aniônico laranja de metila (MO). Os resultados indicam boa remoção de ambos os corantes, cerca de 97% para MB em 135 minutos e 93% para MO em 90 minutos de reação.

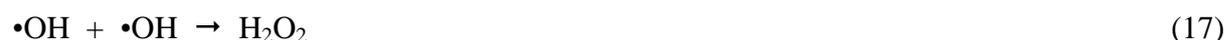
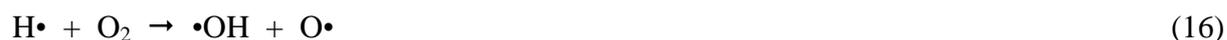
## 2.4 TÉCNICAS HÍBRIDAS DE FENTON

A fim de melhorar a eficiência de ativação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em processos Fenton heterogêneos, o uso de eletricidade (eletro-Fenton), irradiação de luz UV-visível (foto-Fenton), radiação de microondas (sono-Fenton) tem sido adotados, o que pode facilitar a transferência de elétrons, aumentando a taxa de degradação através da regeneração de íons  $\text{Fe}^{2+}$  (WANG et al., 2020).

### 2.4.1 Sono-Fenton

O processo de sono-Fenton é a combinação do processo semelhante à Fenton e irradiação de ultrassom, onde são usadas ondas sônicas ou ultrassônicas para produzir um ambiente oxidativo por meio de cavitação (formação, crescimento e colapso de microbolhas), gerando microbolhas localizadas e regiões supercríticas na fase aquosa que levam à produção de zonas com alta temperatura e pressão, isso por sua vez, pode levar à promoção de reações Fenton, melhorando a degradação de poluentes orgânicos, criando radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) adicionais e também acelerando a regeneração de  $\text{Fe}^{2+}$  (HASSANI et al., 2018; JAAFARZADEH et al., 2018; PLIEGO et al., 2015; SALEH e TAUFIK, 2019).

A irradiação de ultrassom pode ser usada como fonte de energia para a criação de buracos positivos e radicais livres. Nos processos do tipo sono-Fenton, tanto a criação de núcleos como a formação de cavitação aumenta a produção desses radicais (JAAFARZADEH et al., 2018; PLIEGO et al., 2015). Esse fenômeno é denominado como cavitação hidrodinâmica, e mesmo possuindo um tempo de vida curto, resultam na geração de espécies altamente reativas, incluindo radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ), hidrogênio ( $\text{H}\bullet$ ) e hidroperoxila ( $\bullet\text{OOH}$ ) (Equações 12-17). Além disso, a combinação de ultrassom com a oxidação de Fenton mostra efeitos sinérgicos devido ao mecanismo subjacente comum de oxidação e é consideravelmente mais eficiente do que a reação de Fenton sozinha (ACISLI et al., 2017; PLIEGO et al., 2015).



A Tabela 4 mostra as pesquisas recentes que utilizaram técnicas derivadas de Fenton (Técnicas Híbridas de Fenton), inclusive Sono-Fenton. Diferentes tipos de materiais derivados de óxidos de ferro foram utilizados, obtendo ótimos resultados. Nota-se o uso de óxidos puros (ACISLI et al., 2017; DINDARSAFA et al., 2017; HASSANI et al., 2018; JAAFARZADEH et al., 2018; MALAKOOTIAN e ASADZADEH, 2020), materiais híbridos a base de óxido de ferro (GAROFALO-VILLALTA et al., 2020; MEHDAOUI et al., 2019; NAS et al., 2019) e materiais híbridos a base óxido de ferro substituídos isomorficamente por metais (HASSANI et al., 2018; YAO et al., 2019).

Tabela 4 – Técnicas híbridas de Fenton (Sono-Fenton, Eletro-Fenton e Foto-Fenton) utilizadas na degradação contaminantes orgânicos.

Técnica	Catalisador	Contaminante	Atividade	Referência
<b>Sono-Fenton</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Magnetita).	Laranja Reativo 107	Degradação de 92% em 30 min. e TOC de 87% em 180 min. Reutilizável por 4 ciclos (Eficiência de 80,2%).	Jaafarzadeh et al., 2018
<b>Sono-Fenton</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Magnetita).	Rodamina B	Degradação de 75,94% em 120 min. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência de 47, 59%).	Hassani et al., 2018
<b>Sono-Fenton</b>	Martita (Magnetita/Hematita).	Azul Ácido 92	Degradação de 100% em 30 minutos. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência de 100%).	Dindarsafa et al., 2017
<b>Sono-Fenton</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Magnetita).	Azul Ácido 185	Degradação de 99% em 80 min. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência de 92%).	Acisli et al., 2017
<b>Sono-Fenton</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /MWCNT (Magnetita/Nanotubo de carbono de paredes múltiplas).	Azul Maxilon 5G	Degradação de 92% em 120 min. Reutilizável por 6 ciclos (Eficiência de 67,85%).	Nas et al., 2019
<b>Sono-Fenton</b>	GC (Goethita em areia calcita) e GS (Goethita em sílica).	Vermelho Reativo 120	Degradação de 99,42% (GC) e 98,32% (GS) em 60 min. Reutilizável por 3 ciclos [Eficiência de 78,38% (GC) e 74,83% (GS)].	Garofalo-Villalta et al., 2020
<b>Sono-Fenton</b>	[(EDA-g-DAC)@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ] (Ligante de celulose@Magnetita).	Índigo Carmim	Degradação de 100% e TOC de ~100% em 50 min. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência > 95%).	Mehdaoui et al., 2019
<b>Sono-Fenton</b>	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -rGO (Ferrita de cobalto-Óxido de grafeno reduzido).	Laranja Ácida 7	Degradação de 92,11% em 120 min. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência de 67,85%).	Hassani et al., 2018
<b>Sono-Fenton</b>	CF/rGO (Ferrita de cobre/Óxido de grafeno reduzido).	Rodamina B	Degradação de 95,7% em 1 min. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência de 87,4%).	Yao et al., 2019
<b>Sono-Fenton</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Magnetita)	Tetraciclina	Degradação de 88,36% e TOC de 72,1% em 120 min. Reutilizável por 4 ciclos (Eficiência de 77,1%).	Malakootian e Asadzadeh, 2020

“Continua”

Técnica	Catalisador	Contaminante	Atividade	Referência
<b>Eletro-Fenton</b>	Fe estrutural (III) em SSI (Óxido de ferro de folha única (SSI) derivado de hidróxidos duplos Fe (II) -Fe (III)).	Laranja II	Degradação de 48,4% em 60 minutos. Reutilizável por 19 ciclos (Eficiência de 41,5%).	Huang et al., 2019
<b>Eletro-Fenton</b>	FeCrAl revestida com Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Espuma de metal revestida com magnetita).	Azul de metileno	Degradação > 99,8% (10,0 mg L <sup>-1</sup> ) em 60 min. Degradação de 95,2% (50,0 mg L <sup>-1</sup> ) em 120 min. Reutilizável por 3 ciclos sem degradação do desempenho.	Do; Byun; Kim, 2017
<b>Eletro-Fenton</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Magnetita)	Azul Ácido (AB92) e Vermelho Ácido (AR14)	Degradação de 82% (AR14) e 78,4% (AB92) em 120 min. Reutilizável por 7 ciclos com queda de 14% de eficiência (AR14).	Es'haghzade et al., 2017
<b>Eletro-Fenton</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /MWCNTs (Magnetita/Nanotubo de carbono de paredes múltiplas).	Laranja de Metila	Degradação de 90,3% e TOC de 59,5% em 180 min. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência de 80,4%).	Cui et al., 2020
<b>Eletro-Fenton</b>	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GA (Hematita/Ácido gálico).	Rodamina B	Degradação de 99% e COD de 82% em 30 min. Reutilizável por 6 ciclos (Eficiência > 95%).	Cao et al., 2020
<b>Eletro-Fenton</b>	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ferrita de níquel/Hematita).	Rodamina B	Degradação de 90% em 60 min. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência > 80%).	Zheng et al., 2019
<b>Eletro-Fenton</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NP@CNF (Nanopartículas de magnetita fixadas em Cátodo Têxtil de Fibra de Carbono Eletrocatalítico).	Carbamazepina	Degradação de 100% em 30 min. TOC de ~100% em 180 min. Reutilizável por 3 ciclos (Eficiência > 90%).	Liu et al., 2018
<b>Eletro-Fenton</b>	nano-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (nanopartículas de magnetita).	Amoxicilina	Degradação de 98,2% em 60 min. Reutilizável por 8 ciclos (Eficiência ~88,2%).	Kalantary et al., 2018
<b>Eletro-Fenton</b>	nano-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (nanopartículas de magnetita).	Metronidazol	Degradação de 92,26% em 30 min. Reutilizável por 7 ciclos (Eficiência de 81,6%).	Rahmatinia e Rahmatinia, 2018

“Continua”

Técnica	Catalisador	Contaminante	Atividade	Referência
<b>Eletro-Fenton</b>	Pd-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Paládio-Magnetita)	Levofloxacina (LEV) e Trimetoprim (TMP)	Degradação de 100% em 30 min. (LEV) e 120 min. (TMP).	Zhou et al., 2018
<b>Eletro-Fenton</b>	γ-FeOOH GPCA (Aerogel carbonizado de lepidocrocita grafeno poliacrilamida).	Sulfametoxazol	Degradação de 99,9% em 120 min. e TOC de 95, % em 300 min. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência de 99,9% em 150 min. e TOC de 84,7% em 300 min.).	Wang et al., 2019
<b>Eletro-Fenton</b>	Fe@Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopado com Cu	Tetraciclina	Degradação de 98,1% em 120 min. e TOC de 89,8% em 6h. Reutilizável por 7 ciclos (Eficiência > 90%).	Luo et al., 2020
<b>Eletro-Fenton</b>	CFP@PANI@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Papel de fibra de carbono@substrato de polianilina@Magnetita).	P-Nitrofenol	Degradação de ~100% e TOC de 51,2% em 60 min. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência de 85%).	Dong et al., 2019
<b>Eletro-Fenton</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Cs (Magnetita-Quitosana).	Fenol, m-clorofenol, o-clorofenol, p-clorofenol	Degradação de 93% (Fenol), 30% (m-clorofenol), 24% (o-clorofenol), 22% (p-clorofenol) com COD de 95%, 95%,57% e 88% respectivamente.	Pujol et al., 2020
<b>Eletro-Fenton</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AC (Magnetita/Carvão ativado).	Catecol	Degradação de 98,2% e COD de 76,1% em 120 min. Reutilizável por 6 ciclos (Eficiência > 90%).	Nazari; Askari; Setayesh, 2020
<b>Eletro-Fenton</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Cs (Magnetita-Quitosana).	Clordimeforme	Remoção de 100% em 30 min. Mineralização de 80%. Reutilizável por 4 ciclos (Redução de 5,4% de mineralização).	Rezgui et al., 2018
<b>Eletro-Fenton</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Magnetita-Óxido de manganês).	Imidacloroprida	Degradação de 98,5% em 180 min.	Nguyen et al., 2020
<b>Eletro-Fenton</b>	Fe-PVA-A (Hidrogel a base de ferro).	Acetamiprida	Degradação de 100% em 75 min.	Meijide et al., 2018
<b>Eletro-Fenton</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /N-rGO (Magnetita dopada com nitrogênio/Óxido de grafeno reduzido).	Bisfenol A	Degradação de 93% e TOC de 60,5% em 90 min. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência de 86,5% e TOC de 50,3%).	Zhang et al., 2020

“Continua”

Técnica	Catalisador	Contaminante	Atividade	Referência
<b>Eletro-Fenton</b>	QEEG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Eletrodo de grafeno/magnetita esfoliado eletroquimicamente e funcionalizado por quinona inata).	Bisfenol A	Degradação de 98% em 180 min. Reutilizável por 10 ciclos (Eficiência de 95%).	Divyapriya; Nambi; Senthilnathan, 2017
<b>Eletro-Fenton</b>	Pirita	Gencitabina	Degradação de 98,33% em 120 min. Reutilizável por 8 ciclos.	Hajiahmadi; Zarei; Khataee, 2021
<b>Foto-Fenton</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hematita)	Vermelho Ácido G	Degradação de 98% e 62% de COD em 90 min. Reutilizável por 6 ciclos (Eficiência de 93%).	Xiao; Li; Zhang, 2018
<b>Foto-Fenton</b>	CoRE <sub>x</sub> Fe <sub>2-x</sub> O <sub>4</sub> (RE = Eu <sup>3+</sup> , Gd <sup>3+</sup> , Dy <sup>3+</sup> , Nd <sup>3+</sup> ) (Ferrita de cobalto dopada com európio, gadolínio, disprósio ou neodímio).	Safranina-O (SO) e Amarelo Brilhante de Remazol (RBY)	Degradação acima de 90% para todos os catalisadores em ambos os corantes, no período entre 15 à 40 minutos. Reutilizável por 4 ciclos (Eficiência > 90%).	Dhiman et al., 2019
<b>Foto-Fenton</b>	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Ferrita de cobalto).	Azul de Metileno	Degradação de 80% em 140 min.	Kalam et al., 2018
<b>Foto-Fenton</b>	Goethita substituída por estanho (Sn).	Laranja de Metila (MO)	Degradação de 90% em 60 min.	Larralde et al., 2019
<b>Foto-Fenton</b>	Mn-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /RGO (Magnetita dopada com manganês/Óxido de grafeno reduzido).	Rodamina B	Degradação de 96,4% em 80 min. Reutilizável por 10 ciclos (Eficiência ~90%).	Chen et al., 2019
<b>Foto-Fenton</b>	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @grafite (Ferrita de cobre@grafite).	Azul de Metileno	Degradação de 97% em 90 min. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência de 89%).	Guo et al., 2017
<b>Foto-Fenton</b>	MoS <sub>2</sub> /MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Dissulfeto de molibdênio/Ferrita de manganês).	Azul Ácido 113	Degradação de 99,36% em 42 min.	Samakchi et al., 2018
<b>Foto-Fenton</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SnS <sub>2</sub> dopado com Ni (Magnetita/Dissulfeto de estanho, dopado com níquel).	Rodamina B (RhB), Azul de Metileno (MB), Laranja de Metila (MO)	Degradação de 97% (RhB), 100% (MB) e 93% (MO) em 60 min. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência > 94% para RhB).	Zhang et al., 2019

“Continua”

Técnica	Catalisador	Contaminante	Atividade	Referência
<b>Foto-Fenton</b>	Grafeno/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Grafeno/Magnetita).	Laranja de Metila	Degradação de 99,24% em 30 min. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência > 95%).	Arshad et al., 2018
<b>Foto-Fenton</b>	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P-Bent (Betonita pilarizada com maghemita).	Rodamina B	Degradação de 97,8% em 30 min. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência de 90,5%).	Chen et al., 2017
<b>Foto-Fenton</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /C/Cu (Magnetita/Carbono/Cobre).	Azul de Metileno	Degradação de ~100% em 60 min.	Li et al., 2017
<b>Foto-Fenton</b>	ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /rGO (Óxido de zinco-Magnetita/Óxido de grafeno reduzido).	Azul de Metileno	Degradação de 97% em 150 min. Reutilizável por 5 ciclos.	Ojha et al., 2017
<b>Foto-Fenton</b>	Ag-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /grafeno (Prata-Magnetita/Grafeno).	Laranja de Metila (MO) e Azul de Metileno (MB)	Degradação de 94,78% (MO) e 99% (MB) em 120 min. Reutilizável por 4 ciclos [Eficiência > 70% (MO) e 80% (MB)].	Saleh; Taufik, 2019
<b>Foto-Fenton</b>	β-FeOOH@GO (Akaganeita@Óxido de grafeno).	Azul de Metileno	Degradação de 99,7% em 60 min. Reutilizável por 6 ciclos (Eficiência ~100%).	Su et al., 2019
<b>Foto-Fenton</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -LDH (Magnetita-Hidróxido duplo lamelar).	Preto Reativo (RB) e Azul de Metileno (MB)	Degradação entre 92% e 100% em 40 min. para ambos os corantes. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência > 90% para ambos).	Gonçalves et al., 2019
<b>Foto-Fenton</b>	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hematita).	Ornidazol	Degradação de 98% e 59% de TOC em 180 min.	Changotra et al., 2018
<b>Foto-Fenton</b>	Fe <sub>3-x</sub> Cu <sub>x</sub> O <sub>4</sub> (Magnetita dopada com cobre).	5-fluorouracil e Ciclofosfamida	Degradação de 100% em 150 min. Reutilizável por 4 ciclos (Eficiência > 90%).	Emidio et al., 2020
<b>Foto-Fenton</b>	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Ferrita de cobre).	Sulfametoxazol	Degradação de 96% e TOC de 31,42 em 120 min. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência > 90%).	Gao et al., 2018
<b>Foto-Fenton</b>	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Ferrita de manganês).	Ciprofloxacina e Carbamazepina	Degradação de 80% (ciprofloxacina) e 95% (carbamazepina) em 8h.	Hermosilla et al., 2020

“Continua”

Técnica	Catalisador	Contaminante	Atividade	Referência
<b>Foto-Fenton</b>	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /biochar (Ferrita de manganês/Biochar.)	Tetraciclina	Degradação de 95% em 120 min. Reutilizável por 4 ciclos (Eficiência de 90%).	Lai et al., 2019
<b>Foto-Fenton</b>	NiFe-CNT (Ferrita de níquel-nanotubo de carbono de paredes múltiplas).	Sulfametoxazol	Degradação de 100% e TOC de 68% em 120 min. Reutilizável por 5 vezes (Eficiência > 80%).	Nawaz et al., 2020
<b>Foto-Fenton</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @void@TiO <sub>2</sub>	Tetraciclina	Degradação de 94% em 10 min. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência de 84%).	Du et al., 2017
<b>Foto-Fenton</b>	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Tetraciclina	Degradação de 92% em 60 min. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência > 80%).	Guo et al., 2019
<b>Foto-Fenton</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /MIL-100 (Fe) (Magnetita/Material Instituto Lavosier contendo ferro).	Sulfadiazina de sódio	Degradação de 79% em 90 min. Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência > 50%).	Tian et al., 2018
<b>Foto-Fenton</b>	MFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (M = Co, Cu, Ni, Zn) (Ferrita de cobalto, cobre, níquel ou zinco).	P-nitrofenol	Degradação de 100% em 10 (Cu), 15 (Zn), 20 (Ni) e 40 (Co) minutos. Reutilizável por 4 ciclos (Eficiência > 90%).	Sharma; Singhal, 2018
<b>Foto-Fenton</b>	RGO/α-FeOOH (Óxido de grafeno reduzido/Goethita).	Fenol	Degradação de 100% em 15 min, COD de 69% e TOC de 31%.	Wang et al., 2017
<b>Foto-Fenton</b>	TiO <sub>2</sub> @MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Dióxido de titânio@Ferrita de magnésio).	2,4-diclorofenoxiácetico	Degradação > 83% e TOC > 41,19% em 240 min. Reutilizável por 4 ciclos (Eficiência > 80%).	Huy et al., 2017
<b>Foto-Fenton</b>	MFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -GO (M = Mn e Ni) (Ferrita de manganês ou níquel – Óxido de grafeno).	Acetamiprida	Degradação de 90,2% (Ni) e 86% (Mn) em 60 min. Reutilizável por 5 ciclos [Eficiência de 73,5% (Ni) e 62% (Mn)].	Tabasum et al., 2020
<b>Foto-Fenton</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO (Magnetita-Óxido de grafeno).	Nitenpiran (NTP) e Carbofuran (CBF)	Degradação > 90% para ambos os pesticidas (60 min. para NTP e 120 min. para CBF). Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência > 70% para ambos).	Tabasum et al., 2019

“Continua”

Técnica	Catalisador	Contaminante	Atividade	Referência
<b>Foto-Fenton</b>	Ferrihidrita	Bisfenol A	Degradação de 85,1% em 350 min.	Xie et al., 2020
<b>Foto-Fenton</b>	M/PEG/FeO (Magnetita/Polietilenoglicol/Oxalato de ferro).	Bisfenol A	Degradação de 100% em 15 min. Reutilizável por 3 ciclos (Eficiência de 78%).	Neamtu et al., 2018
<b>Foto-Fenton</b>	FeOOH@MnO <sub>2</sub> @MnCO <sub>3</sub> (Goethita@Dióxido de manganês@Carbonato de manganês).	17 $\alpha$ -etinilistradiol	Degradação > 90% em 2 min. Reutilizável por 3 ciclos (Eficiência > 80% em 10 min.).	Villa et al., 2018
<b>Foto-Fenton</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Magnetita)	4-etilpiridina	Degradação de 99% e TOC de 93% em 120 min.	Bensalah; Ahmad; Bedoui, 2019
<b>Foto-Fenton</b>	Hematita, Goethita, Ferrihidrita.	Éster dietil ftalato	Taxa de degradação em 180 min: k: 9,91 x 10 <sup>-2</sup> /h (Ferrihidrita). k: 8,43 x 10 <sup>-2</sup> /h (Hematita). k: 3,59 x 10 <sup>-2</sup> /h (Goethita).	Shuai et al., 2019
<b>Foto-Fenton</b>	$\beta$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Akaganeita).	Fenol, Alizarina Vermelha (AR), Rodamina B (RhB), Laranja de Metila (MO)	Degradação Fenol: 100% (120min.) AR: 100% (140 min.) RhB: 94,8% (140 min.) MO: 40% (140 min.).	Zhang et al., 2019
<b>Foto-Fenton</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BiWO <sub>6</sub> (Hematita/Tungstato de bismuto).	Laranja de Metila (MO) e Fenol (Ph)	Laranja de metila: Degradação de 85% e TOC de 39% (Luz Solar) e 100% e TOC de 54% (Luz UV) em 60 min.. Fenol: Degradação de 30% e TOC de 26% em 120 min. (Luz Solar) e 95% e TOC de 46% em 90 min. (Luz UV).	Jaramillo-Páez et al., 2017
<b>Foto-Fenton</b>	Magnetita dopado com zinco.	Rodamina B e Cefalexina	Degradação de 97% em 60 min. (RhB) e 90% em 180 min. (CEX). Reutilizável por 10 ciclos (Eficiência > 80% para CEX).	Nguyen et al., 2017

“Continua”

Tabela 4 – “Conclusão”

<b>Técnica</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Contaminante</b>	<b>Atividade</b>	<b>Referência</b>
<b>Foto-Fenton</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @GO (Hematita@Óxido de grafeno).	Azul de Metileno (MB), Rodamina B, Laranja 2, Laranja G, 17 $\beta$ -estradiol	Degradação entre 96-100% em 80 min para todos os contaminantes. Reutilizável por 10 ciclos (Eficiência de ~99% para MB).	Liu et al., 2017
<b>Foto-Fenton</b>	$\alpha$ -FeOOH@GCA (Hematita@Aerogel de carbono).	Laranja 2 (OII), Rodamina B (RhB), Azul de Metileno (MB), Fenol (Ph), Bisfenol A (BPA)	Degradação de 98,3% e TOC de 54% em 60 min (OII). Taxa de degradação segue a ordem: Ph>MB~RhB>BPA>OII. Reutilizável por 6 ciclos (Eficiência > 95% para OII).	Liu et al., 2017
<b>Foto-Fenton</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> (Hematita/Dióxido de titânio).	Fipronil e Vermelho Brilhante de Remazol (RBX)	Degradação de 90,57% (RBX) em 180 min. e 88,71% (Fipronil) em 120 min.	Singh et al., 2019
<b>Foto-Fenton</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -rGO-ZnO (Magnetita-Óxido de grafeno reduzido-Óxido de zinco).	Azul de metileno e Alaranjado de metila	Degradação de 97% de ambos os corantes em 120 min, Reutilizável por 5 ciclos (Eficiência de 92%).	Abhary; Gholizadeh, 2021

\*Observação: Peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) foi utilizado como oxidante em todas as pesquisas mencionadas.

Fonte: Do autor (2021)

## 2.4.2 Eletro-Fenton

O sistema eletro-Fenton é uma das tecnologias emergentes mais poderosas e ambientalmente corretas que é aplicada na remediação de águas residuais. Essa técnica foi amplamente desenvolvida e aplicada em diversos grupos de pesquisas (Tabela 4), no que diz respeito a remoção de diferentes tipos de contaminantes, como os corantes (HUANG et al., 2019; DO; BYUN; KIM, 2017; ES'HAGHZADE et al., 2017; CUI et al., 2020; CAO et al., 2020; ZHENG et al., 2019), fármacos (LIU et al., 2018; KALANTARY et al., 2018; RAHMATINIA e RAHMATINIA, 2018; ZHOU et al., 2018; WANG et al., 2019; LUO et al., 2020; HAJIAHMADI; ZAREI; KHATAEE, 2021), compostos fenólicos (DONG et al., 2019; PUJOL et al., 2020; NAZARI; ASKARI; SETAYESH, 2020), pesticidas/herbicidas (REZGUI et al., 2018; NGUYEN et al., 2020; MEIJIDE et al., 2018) e plastificantes (ZHANG et al., 2020; DIVYAPRIYA; NAMBI; SENTHILNATHAN, 2017), usando uma diversa gama de catalisadores a base de óxido de ferro, sendo eles como modificadores de cátodo ou não.

O Eletro-Fenton combina métodos eletroquímicos com reagente de Fenton, onde a produção de  $H_2O_2$  é contínua, por meio da redução de  $O_2$  no cátodo, devido à indução de corrente elétrica (Equação 18). Dessa forma, com adição de ferro, radicais hidroxilas ( $\bullet OH$ ) são formados (Equação 19), produzidos in situ, e podem degradar matéria orgânica (R), convertendo em  $CO_2$ ,  $H_2O$  e outras espécies químicas (Equação 20). Além do mais, o  $Fe^{2+}$  é regenerado a partir da redução de  $Fe^{3+}$  na superfície do cátodo (Equação 21) (DO; BYUN; KIM, 2017; ES'HAGHZADE et al., 2017; KALANTARY et al., 2018).



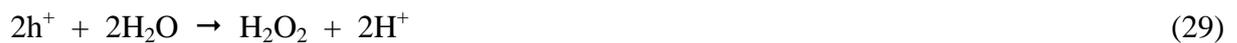
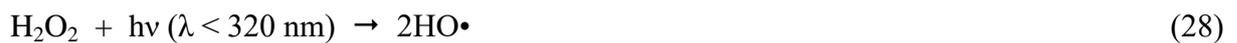
A eficiência do sistema eletro-Fenton heterogêneo, é muito dependente da natureza do cátodo, pois afeta diretamente a produção de  $H_2O_2$  no meio. Dentre os eletrodos de trabalho mais utilizados, destacam-se o feltro de carbono (CF), feltro de grafite (GF), carbonopolitetrafluoretileno (PTFE), grafite-PTFE, grafite, carbono vítreo reticulado (RVC), fibra de carvão ativado (ACF), esponja de carbono, aço inoxidável e titânio (LIU et al., 2018; NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012). E mais recentemente, outros materiais como

polímeros, óxidos metálicos ou nanopartículas, vêm se tornando alvo de estudos, para serem implementados na modificação de cátodos (POZA-NOGUEIRAS et al., 2018).

A inclusão de metais no eletrodo, especificamente, pode atuar como um catalisador heterogêneo, com a capacidade de reagir com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  eletrogerado (POZA-NOGUEIRAS et al., 2018). Além do mais, catalisadores contendo ferro sólido, por exemplo, quando são imobilizados em um suporte, ajudam a prevenir a lixiviação do ferro do catalisador, minimizando a formação de lodo, dando uma faixa de pH de trabalho mais ampla e uma conversão mais eficiente do  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  (YU e BRESLIN, 2020).

### 2.4.3 Foto-Fenton

O processo foto-Fenton, é bastante semelhante ao de Fenton, porém também utiliza radiação. Nesse sistema, o semicondutor/catalisador pode converter energia solar em energia química e gerar carregamentos de carga, que podem ser utilizados para gerar espécies reativas de oxigênio (ROS), como  $\text{HO}\cdot$ ,  $\text{h}^+$  e  $\text{O}_2\cdot^-$ . Enquanto isso, os íons  $\equiv\text{Fe}^{3+}$  podem capturar elétrons fotogerados, produzindo  $\equiv\text{Fe}^{2+}$ , que aumenta a ativação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  interfacial. Além do mais, tanto a fotólise direta de  $\text{H}_2\text{O}_2$  quanto a excitação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por elétrons fotogerados podem contribuir para a produção de ROS adicionais, que é mais vantajoso, quando comparado ao processo de Fenton convencional (Equações 19, 22 a 31) (HERNEY-RAMIREZ; VICENTE; MADEIRA, 2010; WANG et al., 2020).

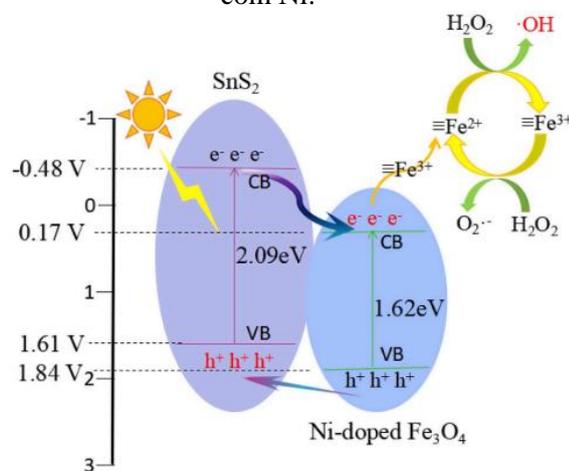


Contudo, se tratando de catalisadores sólidos, a taxa de redução da superfície de  $\equiv\text{Fe}^{3+}$  é extremamente lenta. Mais elétrons devem ser populados nas superfícies do catalisador e transferidos, para acelerar a redução de  $\equiv\text{Fe}^{3+}$  para  $\equiv\text{Fe}^{2+}$ , a fim de aumentar a atividade de Fenton. A este respeito, a irradiação de luz desempenha um papel significativo na promoção do ciclo redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . A maioria dos óxidos de ferro e minerais de espinélio de ferrite são semicondutores com lacunas de banda estreitas, que podem responder à luz visível. No entanto, os minerais de ferro naturais não são bons fotocatalisadores devido a curta distância de transferência e rápida taxa de recombinação (pares elétron-buraco). Portanto, é altamente desejável desenvolver estratégias eficazes para aumentar a eficiência de separação de pares elétron-vacância e aumentar essa taxa de transferência (WANG et al., 2020).

Para atingir este objetivo, a construção de espécies de ferro bem dispersas em suportes adequados, uso de metais dopantes ou a junção dos dois métodos, são atraentes. Isso pode ser verificado nos estudos de Zhang et al. (2019), que testaram a eficiência de degradação de diferentes corantes pelo processo foto-Fenton, obtendo remoção quase completa em apenas 60 minutos e com boa estabilidade após vários ciclos de reuso (Tabela 4).

O mecanismo proposto pelos autores é representado na Figura 4, em que concluíram que a introdução do  $\text{SnS}_2$  (2D) acelerou a separação elétron/vacância gerados nas bandas de condução e de valência do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dopado com Ni sob irradiação de luz. E a forte interação de  $\text{S}^{2-}$  com  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  aumentou a densidade da nuvem de elétrons na superfície da ferrita de níquel, o que contribuiu para a transferência de elétrons fotogerados na banda de condução de  $\text{SnS}_2$  para o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dopado com Ni. Esses processos aumentaram a taxa de redução de  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$  e melhoraram a atividade catalítica da reação foto-Fenton (ZHANG et al., 2019).

Figura 4 - Mecanismo de degradação do corante rodamina B sob a superfície de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SnS}_2$  dopado com Ni.



Fonte: ZHANG et al. (2019).

Outros exemplos podem ser vistos na Tabela 4, onde mostra uma vasta literatura relacionada ao uso de óxidos de ferro puros (BENSALAH; AHMAD; BENDOUI, 2019; CHANGOTRA et al., 2018; SHUAI et al., 2019; XIAO; LI; ZHANG, 2018; XIE et al., 2020; ZHANG et al., 2020) e óxidos de ferro substituídos isomorficamente por outros metais (DHIMAN et al., 2019; EMIDIO et al., 2020; GAO et al., 2018; HERMOSILLA et al., 2020; KALAM et al., 2018; LARRALDE et al., 2019; NGUYEN et al., 2017; SHARMA e SINGHAL, 2018) em foto-Fenton. Além disso, apresenta uma grande quantidade de pesquisas voltada para o uso de diferentes suportes catalíticos, usados em conjunto com óxidos de ferro, como os carbonáceos (ARSHAD et al., 2018; LIU et al., 2017; SU et al., 2019; WANG et al., 2017; TABASUM et al., 2019; LIU et al., 2017; (ABHARYA; GHOLIZADEH, 2021), óxidos metálicos (JARAMILLO-PAÉZ et al., 2017; SINGH et al., 2019), argilas (CHEN et al., 2017; GONÇALVES et al., 2019), polímeros (NEAMTU et al., 2018), MOFs (TIAN et al., 2018) e outros (DU et al., 2017; GUO et al., 2019; LI et al., 2017; OJHA et al., 2017; SALEH e TAUFIK, 2019; VILLA et al., 2018). A junção entre suporte e dopante na estrutura de óxidos de ferro também é observada em alguns estudos e demonstram uma grande eficiência catalítica de foto-Fenton (CHEN et al., 2019; GUO et al., 2017; LAI et al., 2019; HUY et al., 2017; NAWAZ et al., 2020; SAMAKCHI et al., 2018; TABASUM et al., 2020; ZHANG et al., 2019).

## 2.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta revisão foram destacados os inúmeros avanços do uso de catalisadores a base de óxidos de ferro, em que é possível observar uma tendência de evolução catalítica por meio do uso de diferentes materiais. As pesquisas recentes mostram claramente a evolução nas taxas de degradação de diferentes contaminantes, conforme os óxidos de ferro são modificados de diferentes formas, seja ela superficialmente, usando diferentes suportes catalíticos ou isomorficamente, onde outros metais de transição são inseridos na estrutura do óxido.

Além disso, verificaram-se grandes inovações a respeito de modificações superficiais com uso de diferentes suportes catalíticos, dentre eles os materiais carbonáceos os mais famosos e mais utilizados, justamente por seu baixo custo e propriedades diferenciadas, que agregam no campo da catálise.

A associação de metodologias de modificação de óxidos de ferro (superficial e isomórfica), também se mostra uma técnica promissora, com ela a ciclagem redox pode ser consideravelmente melhorada e os problemas de aglomeração e oxidação de nanopartículas são superados significativamente.

Outro ponto observado é o aumento de ciclos de reuso desses catalisadores modificados, pois por apresentarem uma estrutura mais estável, os sítios ativos se mantêm por mais tempo e os problemas de lixiviação são muitas vezes contornados.

Além do mais, a combinação de tais catalisadores com técnicas híbridas de Fenton (sono-Fenton, eletro-Fenton e foto-Fenton) é, de longe, um dos assuntos mais estudados recentemente, existindo uma gama de publicações a respeito desse assunto.

## REFERÊNCIAS

- ABHARYA, A.; GHOLIZADEH, A. Synthesis of a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-rGO-ZnO-catalyzed photo-Fenton system with enhanced photocatalytic performance. **Ceramics International**, v. 47, n. 9, p. 12010-12019, maio 2021.
- ACISLI, O. et al. Combination of ultrasonic and Fenton processes in the presence of magnetite nanostructures prepared by high energy planetary ball mill. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 754-762, jan. 2017.
- AGHAYI-ANARAKI, M.; SAFARIFARD, V. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MOF Magnetic Nanocomposites: synthesis and applications. **European Journal Of Inorganic Chemistry**, v. 2020, n. 20, p. 1916-1937, 30 abr. 2020.
- ARANTES, A. C. C. et al. Renewable hybrid nanocatalyst from magnetite and cellulose for treatment of textile effluents. **Carbohydrate Polymers**, v. 163, p. 101-107, maio 2017.
- ARSHAD, A. et al. Graphene/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite: interplay between photo-fenton type reaction, and carbon purity for the removal of methyl orange. **Ceramics International**, v. 44, n. 3, p. 2643-2648, fev. 2018.
- ATTA. Hybrid Ionic Silver and Magnetite Microgels Nanocomposites for Efficient Removal of Methylene Blue. **Molecules**, v. 24, n. 21, p. 3867, 26 out. 2019.
- BABAEI, A. A. et al. Comparative treatment of textile wastewater by adsorption, Fenton, UV-Fenton and US-Fenton using magnetic nanoparticles-functionalized carbon (MNPs@C). **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, v. 56, p. 163-174, dez. 2017.
- BAHRI, M. et al. Integrated oxidation process and biological treatment for highly concentrated petrochemical effluents: a review. **Chemical Engineering And Processing - Process Intensification**, v. 125, p. 183-196, mar. 2018.
- BAPTISTTELLA, A. M. S. et al. Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-graphene oxide nanocomposite – synthesis and practical application for the heterogeneous photoFenton degradation of different dyes in water. **Separation Science And Technology**, p. 1-14, 21 jan. 2020.
- BENSALAH, N.; AHMAD, M. I.; BEDOUI, A. Catalytic Degradation of 4-Ethylpyridine in Water by Heterogeneous Photo-Fenton Process. **Applied Sciences**, v. 9, n. 23, p. 1-13, 25 nov. 2019.
- BRASILEIRO, I. L. O.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mixed oxide active for the photodegradation of organic contaminant in water: factorial experimental design application and reaction mechanism investigation. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, v. 388, p. 1-12, fev. 2020.
- CALZA, P. et al. Use of Low-Cost Magnetic Materials Containing Waste Derivatives for the (Photo)-Fenton Removal of Organic Pollutants. **Materials**, v. 12, n. 23, p. 1-13, 28 nov. 2019.

CAO, X. et al. Iron oxide nanoparticles wrapped in graphene aerogel composite: fabrication and application in electro-fenton at a wide pH. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 587, p. 1-12, fev. 2020.

CHANGOTRA, R. et al. Performance of hematite particles as an Iron source for the degradation of ornidazole in photo-fenton process. **Journal Of Sol-Gel Science And Technology**, v. 85, n. 1, p. 203-212, 31 ago. 2017.

CHATZIMARKOU, A.; STALIKAS, C. Adsorptive Removal of Estriol from Water Using Graphene-Based Materials and Their Magnetite Composites: heterogeneous fenton-like non-toxic degradation on magnetite/graphene oxide. **International Journal Of Environmental Research**, v. 14, n. 3, p. 269-287, 23 mar. 2020.

CHEN, H. et al. Degradation of 3,4-dichlorobenzotrifluoride by the Fenton-like process using zirconia-coated magnetite magnetic nanoparticles as an effective heterogeneous catalyst. **Environmental Science And Pollution Research**, v. 24, n. 22, p. 18575-18584, 24 jun. 2017.

CHEN, S. et al. A novel strategy for preparation of an effective and stable heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of dye. **Applied Clay Science**, v. 136, p. 103-111, fev. 2017.

CHEN, T. et al. Facile synthesis of low-cost biomass-based  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C for efficient adsorption and catalytic degradation of methylene blue in aqueous solution. **Rsc Advances**, v. 7, n. 1, p. 336-343, 2017.

CHEN, Y. et al. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Grown on Cellulose/GO Hydrogels as Advanced Catalytic Materials for the Heterogeneous Fenton-like Reaction. **Acs Omega**, v. 4, n. 3, p. 5117-5125, 11 mar. 2019.

CHEN, Z. et al. Magnetic Mn-Doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow Microsphere/RGO heterogeneous Photo-Fenton Catalyst for high efficiency degradation of organic pollutant at neutral pH. **Materials Chemistry And Physics**, v. 238, p. 1-8, dez. 2019.

CUI, L. et al. Cogeneration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and OH via a novel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs composite cathode in a dual-compartment electro-Fenton membrane reactor. **Separation And Purification Technology**, v. 237, p. 1-11, abr. 2020.

DHIMAN, M. et al. Augmenting the photocatalytic performance of cobalt ferrite via change in structural and optical properties with the introduction of different rare earth metal ions. **Ceramics International**, v. 45, n. 3, p. 3698-3709, fev. 2019.

DINDARSAFA, M. et al. Heterogeneous sono-Fenton-like process using martite nanocatalyst prepared by high energy planetary ball milling for treatment of a textile dye. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 389-399, jan. 2017.

DIVYAPRIYA, G.; NAMBI, I. M.; SENTHILNATHAN, J. An innate quinone functionalized electrochemically exfoliated graphene/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite electrode for the continuous generation of reactive oxygen species. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 964-977, maio 2017.

DO, Q. C.; KIM, D.; KO, S. Catalytic activity enhancement of a  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  yolk-shell structure for oxidative degradation of acetaminophen by decoration with copper. **Journal Of Cleaner Production**, v. 172, p. 1243-1253, jan. 2018.

DO, Q. C.; KIM, D.; KO, S. Controlled formation of magnetic yolk-shell structures with enhanced catalytic activity for removal of acetaminophen in a heterogeneous fenton-like system. **Environmental Research**, v. 171, p. 92-100, abr. 2019.

DO, T. M.; BYUN, J. Y.; KIM, S. H. An electro-Fenton system using magnetite coated metallic foams as cathode for dye degradation. **Catalysis Today**, v. 295, p. 48-55, out. 2017.

DONG, P. et al. In situ synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  on carbon fiber paper@polyaniline substrate as novel self-supported electrode for heterogeneous electro-Fenton oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 308, p. 54-63, jun. 2019.

DU, D. et al. Yolk-shell structured  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{void}@\text{TiO}_2$  as a photo-Fenton-like catalyst for the extremely efficient elimination of tetracycline. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, p. 484- 492, jan. 2017.

EL-KHOULY, S. M.; FATHY, N. A. Multi-walled carbon nanotubes supported amorphous  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  as Fenton catalysts for degradation of maxilon red dye. **Asia-Pacific Journal Of Chemical Engineering**, v. 13, n. 3, p. 1-11, 12 mar. 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 ( $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ). **Chemosphere**, v. 241, p. 1-14, fev. 2020.

ES'HAGHZADE, Z. et al. Facile synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles via aqueous based electro chemical route for heterogeneous electro-Fenton removal of azo dyes. **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, v. 71, p. 91-105, fev. 2017.

ESPINOSA, J. C. et al. Iron oxide nanoparticles supported on diamond nanoparticles as efficient and stable catalyst for the visible light assisted Fenton reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 226, p. 242-251, jun. 2018.

FAN, L. et al. Magnetically recoverable  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @polydopamine nanocomposite as an excellent co-catalyst for  $\text{Fe}^{3+}$  reduction in advanced oxidation processes. **Journal Of Environmental Sciences**, v. 92, p. 69-78, jun. 2020.

FEIJOO, S. et al. Fenton and Photo-Fenton Nanocatalysts Revisited from the Perspective of Life Cycle Assessment. **Catalysts**, v. 10, n. 1, p. 1-11, 24 dez. 2019.

FERROUDJ, N. et al. Increasing the efficiency of magnetic heterogeneous Fenton catalysts with a simple halogen visible lamp. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, v. 338, p. 85-95, abr. 2017.

GAO, J. et al. 3D mesoporous  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  as a catalyst for photo-Fenton removal of sulfonamide antibiotics at near neutral pH. **Journal Of Colloid And Interface Science**, v. 524, p. 409-416, ago. 2018.

GAO, P. et al. Oxygen vacancy enhancing the  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  catalysts in Fenton-like reaction for the sulfamerazine degradation under  $\text{O}_2$  atmosphere. **Chemosphere**, v. 228, p. 521- 527, ago. 2019.

GAO, P. et al. Effect of  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  Catalyst Morphology on Sulfamethazine Degradation in the FentonLike Reaction. **Catalysts**, v. 9, n. 1, p. 85, 14 jan. 2019.

GARÓFALO-VILLALTA, S. et al Degradation of Reactive Red 120 dye by a heterogeneous Sono-Fenton process with goethite deposited onto silica and calcite sand. **Journal Of The Serbian Chemical Society**, v. 85, n. 1, p. 125-140, 2020.

GE, Y. et al. Enhanced adsorption and catalytic degradation of organic dyes by nanometer iron oxide anchored to single-wall carbon nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 488, p. 813-826, set. 2019.

GOGOI, A. et al. Novel highly stable  $\beta$ -cyclodextrin fullerene mixed valent Fe-metal framework for quick Fenton degradation of alizarin. **Rsc Advances**, v. 7, n. 64, p. 40371-40382, 2017.

GOGOI, A. et al.  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  metal oxide nanocomposite as a Fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of catechol. **Chemical Engineering Journal**, v. 311, p. 153-162, mar. 2017.

GONÇALVES, R. G. L. et al. Performance of magnetite/layered double hydroxide composite for dye removal via adsorption, Fenton and photo-Fenton processes. **Applied Clay Science**, v. 179, p. 1-10, out. 2019.

GUO, T. et al. A novel  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{gC}_3\text{N}_4$  catalyst: synthesis derived from fe-based mof and its superior photo-fenton performance. **Applied Surface Science**, v. 469, p. 331-339, mar. 2019.

GUO, X. et al. Heterogeneous photo-Fenton processes using graphite carbon coating hollow  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  spheres for the degradation of methylene blue. **Applied Surface Science**, v. 420, p. 792-801, out. 2017.

HAJIAHMADI, M.; ZAREI, M.; KHATAEE, A. Introducing an effective iron-based catalyst for heterogeneous electro-Fenton removal of Gemcitabine using three-dimensional graphene as cathode. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, v. 96, p. 254-268, abr. 2021.

HAN, C. et al. Facile synthesis of  $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposite with excellent Photo-Fenton-like catalytic performance. **Materials Chemistry And Physics**, v. 200, p. 16-22, out. 2017.

HAN, X. et al. Facile synthesis of metal-doped magnesium ferrite from sapolite laterite as an effective heterogeneous Fenton-like catalyst. **Journal Of Molecular Liquids**, v. 272, p. 43-52, dez. 2018.

HASSANI, A. et al. Heterogeneous sono-Fenton-like process using magnetic cobalt ferrite-reduced graphene oxide (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-rGO) nanocomposite for the removal of organic dyes from aqueous solution. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 40, p. 841-852, jan. 2018.

HASSANI, A. et al. Enhanced removal of basic violet 10 by heterogeneous sonoFenton process using magnetite nanoparticles. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 42, p. 390-402, abr. 2018.

HE, XI; FU, L.; YANG, H. Insight into the nature of Au-Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> functionalized palygorskite. **Applied Clay Science**, v. 100, p. 118-122, out. 2014.

HERMOSILLA, D. et al. Environmentally friendly synthesized and magnetically recoverable designed ferrite photo-catalysts for wastewater treatment applications. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 381, p. 1-14, jan. 2020.

HERNEY-RAMIREZ, J.; VICENTE, M. A.; MADEIRA, L. M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, n. 1-2, p. 10-26, jul. 2010.

HORST, M. F.; LASSALLE, V.; FERREIRA, M. L. Nanosized magnetite in low cost materials for remediation of water polluted with toxic metals, azo- and antraquinonic dyes. **Frontiers Of Environmental Science & Engineering**, v. 9, n. 5, p. 746-769, out. 2015.

HUA, Y. et al. Preparation and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/gallic acid/graphene oxide magnetic nanocomposites as highly efficient Fenton catalysts. **Rsc Advances**, v. 7, n. 46, p. 28979-28986, 2017.

HUANG, L. et al. Single sheet iron oxide: an efficient heterogeneous electro-fenton catalyst at neutral ph. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 364, p. 39-47, fev. 2019.

HUANG, Y. et al. Heterogeneous Fenton-like degradation of methoxychlor in water using two different FeS@hydrotalcites (LHDs) and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@LHDs catalysts prepared via an in situ growth method. **Chemical Engineering Journal**, v. 342, p. 142-154, jun. 2018.

HUY, B. T. et al. Enhanced photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using a novel TiO<sub>2</sub>@MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> core@shell structure. **Chemosphere**, v. 184, p. 849-856, out. 2017.

JAAFARZADEH, N. et al. The performance study on ultrasonic/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for degradation of azo dye and real textile wastewater treatment. **Journal Of Molecular Liquids**, v. 256, p. 462-470, abr. 2018.

JARAMILLO-PÁEZ, C. et al. Mixed  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> oxides for photoassisted heteroFenton degradation of Methyl Orange and Phenol. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, v. 332, p. 521-533, jan. 2017.

JIN, H. et al. Oxygen Vacancy Promoted Heterogeneous Fenton-like Degradation of Ofloxacin at pH 3.2–9.0 by Cu Substituted Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@FeOOH Nanocomposite. **Environmental Science & Technology**, v. 51, n. 21, p. 12699- 12706, 17 out. 2017.

JIN, M. et al. Magnetically separable maghemite/montmorillonite composite as an efficient heterogeneous Fenton-like catalyst for phenol degradation. **Environmental Science And Pollution Research**, v. 24, n. 2, p. 1926-1937, 31 out. 2016.

KALAM, A. et al. Modified solvothermal synthesis of cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) magnetic nanoparticles photocatalysts for degradation of methylene blue with  $\text{H}_2\text{O}_2$ /visible light. **Results In Physics**, v. 8, p. 1046-1053, mar. 2018.

KALANTARY, R. R. et al. Heterogeneous electro-Fenton process by Nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  for catalytic degradation of amoxicillin: process optimization using response surface methodology. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 4644-4652, ago. 2018.

KUMAR, V. et al. A Review Paper on Heterogeneous Fenton Catalyst: types of preparation, modification techniques, factors affecting the synthesis, characterization, and application in the wastewater treatment. **Bulletin Of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 15, n. 1, p. 1, 1 abr. 2020.

LAI, C. et al. Fabrication of novel magnetic  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ /bio-char composite and heterogeneous photo-Fenton degradation of tetracycline in near neutral pH. **Chemosphere**, v. 224, p. 910-921, jun. 2019.

LARRALDE, A. L. et al. Heterogeneous photo-Fenton process mediated by Sn-substituted goethites with altered OH-surface density. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, v. 381, p. 1-6, ago. 2019.

LI, K. et al. Facile preparation of magnetic mesoporous  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /C/Cu composites as high performance Fenton-like catalysts. **Applied Surface Science**, v. 396, p. 1383- 1392, fev. 2017.

LIU, K. et al. Degradation and Mineralization of Carbamazepine Using an Electro-Fenton Reaction Catalyzed by Magnetite Nanoparticles Fixed on an Electrocatalytic Carbon Fiber Textile Cathode. **Environmental Science & Technology**, v. 52, n. 21, p. 12667-12674, 16 out. 2018.

LIU, M. et al. High Catalytic Activity of  $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ /Graphene Oxide ( $0 \leq x \leq 0.1$ ) Nanocomposites as Heterogeneous Fenton Catalysts for p-Nitrophenol Degradation. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 230, n. 3, p. 1-15, 21 fev. 2019.

LIU, X. et al. Insight into electro-Fenton and photo-Fenton for the degradation of antibiotics: mechanism study and research gaps. **Chemical Engineering Journal**, v. 347, p. 379-397, set. 2018.

LIU, Y. et al. Enhanced catalytic degradation of methylene blue by  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /graphene oxide via heterogeneous photo-Fenton reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 206, p. 642-652, jun. 2017.

LIU, Y. et al. Aligned  $\alpha\text{FeOOH}$  nanorods anchored on a graphene oxide-carbon nanotubes aerogel can serve as an effective Fenton-like oxidation catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 213, p. 74-86, set. 2017.

LUO, T. et al. Safe and efficient degradation of metronidazole using highly dispersed  $\beta$ -FeOOH on palygorskite as heterogeneous Fenton-like activator of hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v. 236, p. 124367, dez. 2019.

LUO, T. et al. Efficient degradation of tetracycline by heterogeneous electro-Fenton process using Cu-doped Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: mechanism and degradation pathway. **Chemical Engineering Journal**, v. 382, p. 1-11, fev. 2020.

MA, C. Treatment of stabilized landfill leachate by Fenton-like process using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles decorated Zr-pillared bentonite. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, v. 161, p. 489-496, out. 2018.

MALAKOOTIAN, M.; ASADZADEH, S. N. Oxidative removal of tetracycline by sono Fenton-like oxidation process in aqueous media. **Desalination And Water Treatment**, v. 193, p. 392-401, 2020.

MANI, A. et al. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle-encapsulated mesoporous carbon composite: an efficient heterogeneous fenton catalyst for phenol degradation. **Environmental Science And Pollution Research**, v. 25, n. 21, p. 20419-20429, 11 jul. 2017.

MEHDAOUI, R. et al. Sono-heterogeneous Fenton system for degradation of AB74 dye over a new tetraaza macrocyclic Schiff base cellulose ligand-loaded Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **Journal Of The Iranian Chemical Society**, v. 16, n. 3, p. 645-659, 1 nov. 2018.

MEIJIDE, J. et al. Comprehensive solution for acetamiprid degradation: combined electro-fenton and adsorption process. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, v. 808, p. 446- 454, jan. 2018.

MIMURA, A. M. S. et al. 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.

MUNOZ, M. et al. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation – A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176-177, p. 249-265, out. 2015.

NAS, M. S. et al. Magnetic nanocomposites decorated on multiwalled carbon nanotube for removal of Maxilon Blue 5G using the sono-Fenton method. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1-11, 26 jul. 2019.

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

NAWAZ, M. et al. Photo-Fenton reaction for the degradation of sulfamethoxazole using a multi-walled carbon nanotube-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite. **Chemical Engineering Journal**, v. 382, p. 1-12, fev. 2020.

NAZARI, P.; ASKARI, N.; SETAYESH, S. R. Oxidation-precipitation of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AC nanocomposite as a heterogeneous catalyst for electro-Fenton treatment. **Chemical Engineering Communications**, v. 207, n. 5, p. 665-675, 11 maio 2019.

NEAMTU, M. et al. Functionalized magnetic nanoparticles: synthesis, characterization, catalytic application and assessment of toxicity. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1-11, 19 abr. 2018.

NGUYEN, D. D. D. et al. Imidacloprid degradation by electro-Fenton process using composite  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$  nanoparticle catalyst. **Research On Chemical Intermediates**, v. 46, n. 11, p. 4823-4840, 18 ago. 2020.

NGUYEN, X. S.; ZHANG, G.; YANG, X. Mesocrystalline Zn-Doped  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Hollow Submicrospheres: formation mechanism and enhanced photo-fenton catalytic performance. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 10, p. 8900-8909, 3 mar. 2017.

NIDHEESH, P. V. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review. **Rsc Advances**, v. 5, n. 51, p. 40552- 40577, 2015.

NIDHEESH, P.V.; GANDHIMATHI, R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview. **Desalination**, v. 299, p. 1-15, ago. 2012.

NISTICÒ, R. Magnetic materials and water treatments for a sustainable future. **Research On Chemical Intermediates**, v. 43, n. 12, p. 6911-6949, 14 jul. 2017.

NIU, H. et al. Continuous generation of hydroxyl radicals for highly efficient elimination of chlorophenols and phenols catalyzed by heterogeneous Fenton-like catalysts yolk/shell  $\text{Pd@Fe}_3\text{O}_4\text{@metal}$  organic frameworks. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 346, p. 174-183, mar. 2018.

OJHA, D. P.; JOSHI, M. K.; KIM, H. J. Photo-Fenton degradation of organic pollutants using a zinc oxide decorated iron oxide/reduced graphene oxide nanocomposite. **Ceramics International**, v. 43, n. 1, p. 1290-1297, jan. 2017.

OUYANG, J. et al. Degradation of Congo Red dye by a  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{/Palygorskite}$  composite catalyst: synergetic effects of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . **Journal Of Colloid And Interface Science**, v. 539, p. 135-145, mar. 2019. Elsevier BV.

PHAM, V. L.; KIM, D.; KO, S.  $\text{Cu@Fe}_3\text{O}_4$  core-shell nanoparticle-catalyzed oxidative degradation of the antibiotic oxytetracycline in pretreated landfill leachate. **Chemosphere**, v. 191, p. 639-650, jan. 2018.

PHAM, V. L.; KIM, D.; KO, S.. Oxidative degradation of the antibiotic oxytetracycline by  $\text{Cu@Fe}_3\text{O}_4$  core-shell nanoparticles. **Science Of The Total Environment**, v. 631-632, p. 608-618, ago. 2018.

PLIEGO, G. et al. Trends in the Intensification of the Fenton Process for Wastewater Treatment: an overview. **Critical Reviews In Environmental Science And Technology**, v. 45, n. 24, p. 2611-2692, 2 abr. 2015.

POURAN, S. R. et al. Comprehensive study on the influence of molybdenum substitution on characteristics and catalytic performance of magnetite nanoparticles. **Research On Chemical Intermediates**, v. 44, n. 2, p. 883-900, 15 set. 2017.

POURAN, S. R. et al. A Comparative Study on a Cationic Dye Removal through Homogeneous and Heterogeneous Fenton Oxidation Systems. **Acta Chimica Slovenica**, v. 65, n. 1, p. 166-171, 20 mar. 2018.

POZA-NOGUEIRAS, V. et al. Current advances and trends in electro-Fenton process using heterogeneous catalysts – A review. **Chemosphere**, v. 201, p. 399-416, jun. 2018.

PUJOL, A. A. Degradation of phenols by heterogeneous electro-Fenton with a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-chitosan composite and a boron-doped diamond anode. **Electrochimica Acta**, v. 337, p. 1-7, mar. 2020.

QU, J. et al. A novel magnetic silica supported spinel ferrites NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst for heterogeneous Fenton-like oxidation of rhodamine B. **Chinese Chemical Letters**, v. 30, n. 6, p. 1198-1203, jun. 2019.

RAHMATINIA, Z.; RAHMATINIA, M. Removal of the metronidazole from aqueous solution by heterogeneous electro-Fenton process using nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. **Data In Brief**, v. 19, p. 2139-2145, ago. 2018.

RAMBU, A. P. et al. Thin films containing oxalate-capped iron oxide nanomaterials deposited on glass substrate for fast Fenton degradation of some micropollutants. **Environmental Science And Pollution Research**, v. 25, n. 7, p. 6802-6813, 20 dez. 2017.

REN, H. et al. Synthesis and characterization of saponin-modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as heterogeneous Fenton-catalyst with enhanced degradation of p-nitrophenol. **Journal Of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 92, n. 6, p. 1421-1427, 7 dez. 2016.

REN, Y. et al. Enhancing the Fenton-like Catalytic Activity of nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by MIL-53(Cu) Support: a mechanistic investigation. **Environmental Science & Technology**, v. 54, n. 8, p. 5258-5267, 18 mar. 2020.

REZGUI, S. et al. Electro-Fenton catalyzed with magnetic chitosan beads for the removal of Chlordimeform insecticide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 226, p. 346-359, jun. 2018.

SABBAGHAN, M.; ADHAMI, F.; AMINNEZHAD, M. Mesoporous Jarosite/MnO<sub>2</sub> and Goethite/MnO<sub>2</sub> Nanocomposites Synthesis And Application for Oxidation of Methylene Blue. **Journal Of Structural Chemistry**, v. 59, n. 2, p. 463-473, mar. 2018.

SAEMIAN, T. et al. A Comparative Study on the Pollutant Removal Efficiency of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@HKUST-1 MOF and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles. **Journal Of Inorganic And Organometallic Polymers And Materials**, v. 30, n. 7, p. 2347-2355, 7 dez. 2019.

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

SALEH, R.; TAUFIK, A. Ultraviolet-light-assisted heterogeneous Fenton reaction of Ag-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene composites for the degradation of organic dyes. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 1-13, fev. 2019.

SAMAKCHI, S.; CHAIBAKHSH, N.; MORADI-SHOEILI, Z. Synthesis of MoS<sub>2</sub>/MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite with highly efficient catalytic performance in visible light photo-Fenton-like process. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, v. 367, p. 420-428, dez. 2018.

SÉTIFI, N. et al. Heterogeneous Fenton-like oxidation of naproxen using synthesized goethite-montmorillonite nanocomposite. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, v. 370, p. 67-74, fev. 2019.

SHARMA, R. K. et al. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (iron oxide)-supported nanocatalysts: synthesis, characterization and applications in coupling reactions. **Green Chemistry**, v. 18, n. 11, p. 3184-3209, 2016.

SHARMA, R.; SINGHAL, S. Spinel Ferrite Mediated Photo-Fenton Degradation of Phenolic Analogues: a detailed study employing two distinct inorganic oxidants. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 46, n. 1, p. 1-13, 27 dez. 2017.

SHUAI, W. et al. Effects of iron (hydr)oxides on the degradation of diethyl phthalate ester in heterogeneous (photo)-Fenton reactions. **Journal Of Environmental Sciences**, v. 80, p. 5-13, jun. 2019.

SINGH, J. et al. Synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> monoliths for the enhanced degradation of industrial dye and pesticide via photo-Fenton catalysis. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, v. 376, p. 32-42, maio 2019.

SU, S. et al. Transformation pathway and degradation mechanism of methylene blue through β-FeOOH@GO catalyzed photo-Fenton-like system. **Chemosphere**, v. 218, p. 83-92, mar. 2019.

SU, Y. et al. High-concentration organic dye removal using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3.9MoO<sub>3</sub> nanowires as Fenton-like catalysts. **Environmental Science: Nano**, v. 5, n. 9, p. 2069-2076, 2018.

TABASUM, A. et al. Degradation of acetamiprid using graphene-oxide-based metal (Mn and Ni) ferrites as Fenton-like photocatalysts. **Water Science And Technology**, v. 81, n. 1, p. 178-189, 1 jan. 2020.

TABASUM, A. et al. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GO composite as efficient heterogeneous photo-Fenton's catalyst to degrade pesticides. **Materials Research Express**, v. 6, n. 1, p. 1-13, 17 out. 2018.

TANG, J.; WANG, J. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MWCNT Magnetic Nanocomposites as Efficient Fenton-Like Catalysts for Degradation of Sulfamethazine in Aqueous Solution. **Chemistryselect**, v. 2, n. 33, p. 10727-10735, 21 nov. 2017.

TIAN, H. et al. One-pot sustainable synthesis of magnetic MIL-100(Fe) with novel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> morphology and its application in heterogeneous degradation. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 10, p. 3417-3424, 2018.

TIAN, X. et al. Catalytic Degradation of Phenol and p-Nitrophenol Using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT Nanocomposites as Heterogeneous Fenton-Like Catalyst. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 228, n. 8, p. 1-12, 24 jul. 2017.

TIYA-DJOWE, A. et al. FeO<sub>x</sub>-kaolinite catalysts prepared via a plasma-assisted hydrolytic precipitation approach for Fenton-like reaction. **Microporous And Mesoporous Materials**, v. 255, p. 148-155, jan. 2018.

USMAN, M. et al. Magnetite and Green Rust: synthesis, properties, and environmental applications of mixed-valent iron minerals. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 7, p. 3251-3304, 21 fev. 2018.

VILLA, K. et al. Core-shell microspheres for the ultrafast degradation of estrogen hormone at neutral pH. **Rsc Advances**, v. 8, n. 11, p. 5840-5847, 2018.

WAN, D. et al. Degradation of p-Nitrophenol using magnetic Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Coke composite as a heterogeneous Fenton-like catalyst. **Science Of The Total Environment**, v. 574, p. 1326-1334, jan. 2017.

WAN, Z.; WANG, J. Degradation of sulfamethazine antibiotics using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite as a Fenton-like catalyst. **Journal Of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 92, n. 4, p. 874-883, 28 set. 2016.

WANG, J. et al. Preparation of immobilized coating Fenton-like catalyst for high efficient degradation of phenol. **Environmental Pollution**, v. 224, p. 552-558, maio 2017.

WANG, J. et al. Enhanced heterogeneous Fenton-like systems based on highly dispersed Fe<sup>0</sup>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles embedded ordered mesoporous carbon composite catalyst. **Environmental Pollution**, v. 243, p. 1068-1077, dez. 2018.

WANG, P. et al. Unveiling the mechanism of electron transfer facilitated regeneration of active Fe<sup>2+</sup> by nano-dispersed iron/graphene catalyst for phenol removal. **Rsc Advances**, v. 7, n. 43, p. 26983-26991, 2017.

WANG, Q. et al. Use of Fe(II)Fe(III)-LDHs prepared by co-precipitation method in a heterogeneous-Fenton process for degradation of Methylene Blue. **Catalysis Today**, v. 224, p. 41-48, abr. 2014.

WANG, T. et al. Life time enhanced Fenton-like catalyst by dispersing iron oxides in activated carbon: preparation and reactivation through carbothermal reaction. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 406, p. 124791, mar. 2021.

WANG, X. Nanostructured semiconductor supported iron catalysts for heterogeneous photo-Fenton oxidation: a review. **Journal Of Materials Chemistry A**, v. 8, n. 31, p. 15513-15546, 2020.

WANG, Y. et al. Enhanced catalytic activity of α-FeOOH-rGO supported on active carbon fiber (ACF) for degradation of phenol and quinolone in the solar-Fenton system. **Chemosphere**, v. 208, p. 931-941, out. 2018.

WANG, Y. et al. Biochar-Supported FeS/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Composite for Catalyzed Fenton-Type Degradation of Ciprofloxacin. **Catalysts**, v. 9, n. 12, p. 1062, 13 dez. 2019.

WANG, Y. et al.  $\gamma$ -FeOOH graphene polyacrylamide carbonized aerogel as aircathode in electro-Fenton process for enhanced degradation of sulfamethoxazole. **Chemical Engineering Journal**, v. 359, p. 914-923, mar. 2019.

WEI, X. et al. Efficient degradation of sodium diclofenac via heterogeneous Fenton reaction boosted by Pd/Fe@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles derived from bio-recovered palladium. **Journal Of Environmental Management**, v. 260, p. 110072, abr. 2020.

WU, X.; XIA, F.; NAN, Z. Facile synthesis of double-mesoporousshelled hollow spheres of Cu–CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> composite as excellent Fenton catalyst. **Materials Chemistry And Physics**, v. 242, p. 122490, fev. 2020.

XIA, Q. et al. Rational synthesis of micronano dendritic ZVI@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> modified with carbon quantum dots and oxygen vacancies for accelerating Fenton-like oxidation. **Science Of The Total Environment**, v. 671, p. 1056-1065, jun. 2019.

XIAO, C.; LI, J.; ZHANG, G. Synthesis of stable burger-like  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: formation mechanism and excellent photo-fenton catalytic performance. **Journal Of Cleaner Production**, v. 180, p. 550-559, abr. 2018.

XIE, H. et al. Application and mechanism of ferrihydrite in the EDDS improved heterogeneous photo-Fenton system: the role of different reactive species under different conditions. **New Journal Of Chemistry**, v. 44, n. 18, p. 7602-7610, 2020.

XU, H. et al. Process optimization on methyl orange discoloration in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RGO-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton-like system. **Water Science And Technology**, v. 77, n. 12, p. 2929-2939, 2 jul. 2018.

XU, L. et al. Green and simple method for preparing iron oxide nanoparticles supported on mesoporous biochar as a Fenton catalyst. **Applied Organometallic Chemistry**, p. 1-8, 22 maio 2020.

YANG, X. 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**, v. 551, p. 16-25, set. 2019.

YAO, T. et al. One-step preparation of reduced graphene oxide aerogel loaded with mesoporous copper ferrite nanocubes: a highly efficient catalyst in microwave-assisted fenton reaction. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 378, p. 1-10, out. 2019.

YU, J. et al. Catalytic activity of Cu<sub>x</sub>Mn<sub>x</sub>Fe<sub>3-2x</sub>O<sub>4</sub>/multi-walled carbon nanotubes (0 ≤ x ≤ 0.1) nanocomposites for p-nitrophenol degradation in catalyst/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system. **Water Science And Technology**, v. 79, n. 12, p. 2345-2356, 15 jun. 2019.

YU, T.; BRESLIN, C. B. Graphene-Modified Composites and Electrodes and Their Potential Applications in the Electro-Fenton Process. **Materials**, v. 13, n. 10, p. 1-24, 14 maio 2020.

YUAN, L. Magnetically Recoverable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Modified Bentonite as a Heterogeneous Catalyst of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Activation for Efficient Degradation of Methyl Orange. **Polish Journal Of Environmental Studies**, v. 26, n. 5, p. 2355-2361, 28 set. 2017.

ZANG, H. et al. Structural effects on the catalytic activity of carbon-supported magnetite nanocomposites in heterogeneous Fenton-like reactions. **Rsc Advances**, v. 8, n. 29, p. 16193-16201, 2018.

ZHANG, A.; ZHU, L.; NAN, Z. Ni-doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles coupled with SnS<sub>2</sub> nanosheets as 0D/2D heterogeneous catalyst for photo-Fenton reaction. **Materials Chemistry And Physics**, v. 224, p. 156-168, fev. 2019.

ZHANG, J. et al. Catalytic Activity of Titanomagnetite in Heterogeneous Fenton Reaction: contribution from structural Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup>. **Journal Of Nanoscience And Nanotechnology**, v. 17, n. 9, p. 7015- 7020, 1 set. 2017.

ZHANG, Y. et al. Three-dimensional heterogeneous Electro-Fenton system with a novel catalytic particle electrode for Bisphenol A removal. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 393, p. 1-10, jul. 2020.

ZHANG, Y. et al. Heterogeneous degradation of organic contaminants in the photo-Fenton reaction employing pure cubic β-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 245, p. 410-419, maio 2019.

ZHAO, C. et al. Facile synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MIL-101 nanocomposite as an efficient heterogeneous catalyst for degradation of pollutants in Fenton-like system. **Rsc Advances**, v. 7, n. 39, p. 24453-24461, 2017.

ZHENG, Y. et al. A charcoal-shaped catalyst NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in electro-Fenton: high activity, wide pH range and catalytic mechanism. **Environmental Technology**, p. 1-13, 13 nov. 2019.

ZHOU, R. et al. Glutathionecoated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with enhanced Fenton-like activity at neutral pH for degrading 2,4-dichlorophenol. **Journal Of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 3, p. 1275-1283, 2018.

ZHOU, Y. et al. Structure-based synergistic mechanism for the degradation of typical antibiotics in electro-Fenton process using Pd-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> model catalyst: theoretical and experimental study. **Journal Of Catalysis**, v. 365, p. 184-194, set. 2018.

ZHU, N. et al. Surface Modification of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. **Nanomaterials**, v. 8, n. 10, p. 1-27, 9 out. 2018.

ZHUANG, Y. et al. Fe-Chelated polymer templated graphene aerogel with enhanced Fenton-like efficiency for water treatment. **Environmental Science: Nano**, v. 6, n. 11, p. 3232-3241, nov. 2019.