



MAÍRA DOS SANTOS PIRES

**ESTRUTURA E REATIVIDADE DA
MAGHEMITA DOPADA COM Cu^{2+} EM UM
SISTEMA FENTON HETEROGÊNICO:
ASPECTOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS**

LAVRAS - MG

2016

MAÍRA DOS SANTOS PIRES

**ESTRUTURA E REATIVIDADE DA MAGHEMITA DOPADA COM Cu^{2+}
EM UM SISTEMA FENTON HETEROGÊNEO: ASPECTOS TEÓRICOS E
EXPERIMENTAIS**

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

Orientador

Dr. Teodorico de Castro Ramalho

LAVRAS - MG

2016

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

Pires, Maíra dos Santos.

Estrutura e reatividade da Maghemita dopada com Cu^{2+} em um sistema Fenton heterogêneo: aspectos teóricos e experimentais /

Maíra dos Santos Pires. – Lavras : UFLA, 2016.

77 p. : il.

Dissertação (mestrado acadêmico) – Universidade Federal de Lavras, 2016.

Orientador: Teodorico de Castro Ramalho.

Bibliografia.

1. Maghemita. 2. Fenton. 3. Cálculos teóricos. 4. Oxidação. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

MAÍRA DOS SANTOS PIRES

**ESTRUTURA E REATIVIDADE DA MAGHEMITA DOPADA COM Cu^{2+}
EM UM SISTEMA FENTON HETEROGÊNEO: ASPECTOS TEÓRICOS E
EXPERIMENTAIS**

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

APROVADA em 25 de fevereiro de 2016.

Dr. Francisco Guilherme Esteves Nogueira UFSCar

Dr. Jonas Leal Neto UFLA

Dra. Katia Júlia de Almeida UFLA

Dr. Teodorico de Castro Ramalho
Orientador

LAVRAS - MG

2016

Dedico,

*Com amor e gratidão aos meus queridos pais, José Roberto e Maria Regina,
meus maiores exemplos de sabedoria e humildade. Ao meu irmão, Leonardo,*

pela amizade sincera e apoio incondicional.

Ao Telles, meu namorado, amigo e fiel companheiro.

Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

A Deus e a Nossa Senhora Aparecida, por terem iluminado e guiado meu caminho para a realização deste sonho.

Aos meus pais e ao Leo, minha fonte inesgotável de amor e carinho. Eu vivo por vocês!

Aos meus avós pelas orações que, com toda certeza, foram imprescindíveis para que eu pudesse chegar até aqui.

Aos meus tios Flávio e Luciana pelo apoio e presença constante em minha vida.

Ao meu namorado Telles, pela compreensão, amizade e amor. Crescemos juntos nesta caminhada!

A minha eterna amiga Maisa que, mesmo distante, está presente em todas as etapas de minha vida.

Ao meu orientador, professor Teodorico, exemplo de competência e humildade.

Ao professor Guilherme pelos ensinamentos, atenção e paciência durante todo o trabalho. Sua ajuda foi indispensável!

A Juliana, pela amizade e contribuição durante os experimentos.

Aos colegas do Grupo de Química Computacional, pelos momentos de alegria e descontração na nossa querida “Era do gelo”. Em especial a Lívia, pela amizade e companheirismo que perdura desde o início da graduação, e a Silviana, pessoa maravilhosa que tive o prazer de conhecer no início do mestrado.

À Universidade Federal de Lavras, ao Departamento de Química e a todas as pessoas que contribuíram, direta ou indiretamente, para a vitória deste dia.

“As nuvens mudam sempre de posição, mas são sempre nuvens no céu. Assim devemos ser todo dia, mutantes, porém leais com o que pensamos e sonhamos; lembre-se, tudo se desmancha no ar, menos os pensamentos”.

(Paulo Beleki)

RESUMO GERAL

Neste trabalho, um método polimérico simples foi utilizado na preparação de catalisadores de óxidos de ferro puro e dopado com Cu^{2+} , para a reação de decomposição de H_2O_2 . Os catalisadores foram caracterizados por Difractometria de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), acoplado ao Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), e Redução à Temperatura Programada – H_2 (H_2 -RTP). As imagens de MEV mostraram que ambas as amostras são constituídas por um aglomerado de partículas não homogêneas, as quais tendem a diminuir em tamanho com a dopagem por Cu^{2+} . O mapeamento de EDX revelou que os íons Cu^{2+} foram muito bem dispersos na matriz de óxido de ferro. O refinamento Rietveld dos padrões de DRX mostrou que os dois materiais são formados por hematita e maghemita, mas somente a maghemita tem os íons Fe^{3+} octaédricos isomorficamente substituídos por 2% em massa de íons Cu^{2+} . Os resultados de RTP revelaram que a dopagem por Cu^{2+} causou uma diminuição na temperatura de redução da maghemita à magnetita, em comparação com o catalisador não dopado. A dopagem por Cu^{2+} foi essencial para produzir um catalisador ativo para a decomposição de H_2O_2 . Testes catalíticos que utilizam fenol como um sequestrador de radicais mostraram que a decomposição de H_2O_2 foi fortemente inibida na presença de catalisadores dopados com Cu^{2+} , o que sugere que o H_2O_2 pode ser decomposto por um mecanismo via radicalar. As cinéticas de degradação do fenol revelaram um melhor comportamento do material dopado quando comparado ao óxido de ferro puro. Cálculos teóricos indicaram que a adição de Cu^{2+} na estrutura da maghemita cria locais de baixa densidade eletrônica, o que favorece as interações entre os átomos de oxigênio do peróxido de hidrogênio e os íons Cu^{2+} na superfície melhorando, assim, sua atividade catalítica. Esta é uma estratégia simples que pode ser estendida a outros materiais para a concepção de catalisadores heterogêneos ativos, para uso em processos de recuperação ambiental.

Palavras – chave: Maghemita. Óxidos de ferro. Fenton. Cálculos teóricos. Oxidação.

GENERAL ABSTRACT

In this work, a simple polymeric method was used to prepare undoped and Cu-doped iron oxides, catalysts for the H_2O_2 decomposition reaction. These catalysts were characterized by powder X-ray diffractometry (XRD), scanning electronic microscopy (SEM) coupled to an energy dispersive X-ray spectrometer (EDX), and H_2 -Temperature Programmed Reduction (H_2 -TPR). The SEM images showed that both samples are constituted by an agglomerated of inhomogeneous particles, which tend to decrease in size with Cu-doping. EDS mapping revealed that the Cu^{2+} ions were very well dispersed in the iron oxide matrix. The Rietveld refinement of the XRD patterns displayed that both samples are formed by hematite and maghemite, but that only maghemite had the octahedral Fe^{3+} ions isomorphically replaced by 2 wt.% Cu^{2+} ions. The TPR results revealed that Cu^{2+} doping caused a decrease in the reduction temperature of maghemite into magnetite when compared to undoped catalysts. The Cu-doping was essential to produce an active catalyst to H_2O_2 decomposition. Catalytic tests using phenol as a radical scavenger showed that the H_2O_2 decomposition was strongly inhibited in the presence of Cu-doped catalysts, suggesting that the H_2O_2 may be decomposed by a radical mechanism. Phenol degradation kinetics confirmed that the doping of maghemite with Cu^{2+} causes significant improvement in catalytic activity. Theoretical calculations revealed that Cu-doping in the maghemite structure creates sites of low electronic density, which favor the interactions between the hydrogen peroxide oxygen atoms and the surface Cu^{2+} ions, thus improving the catalytic activity. This simple strategy can be extended to other materials to design active heterogeneous catalysts for use in environmental remediation processes.

Keywords: Maghemite. Iron oxides. Fenton. Theoretical calculation. Oxidation.

LISTA DE FIGURAS

PRIMEIRA PARTE

Figura 1	Diferentes Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	16
Figura 2	Ilustração da estrutura da magnetita.....	22
Figura 3	Ilustração da estrutura da maghemita.....	24

SEGUNDA PARTE - ARTIGO

ARTIGO 1

Fig.1	Simplified flow chart for the preparation of the Cu-doped catalyst.....	52
Fig. 2	SEM images and EDX spectra of (a, c) undoped and (b, d) Cu-doped catalysts.....	56
Fig. 3	EDX mapping images of the Cu-doped catalyst.....	57
Fig. 4	Rietveld refinement of the powder XRD patterns of the undoped and Cu-doped catalyst.....	59
Fig. 5	Crystallographic structure of (a) undoped tetragonal maghemite, and (b) Cu-doped tetragonal maghemite.	59
Fig.6	(a) Temperature-programmed reduction of the undoped and Cu-doped catalysts, and (b) deconvolution of the main reduction peaks of the Cu-doped catalyst.....	62
Fig.7	XRD patterns of the Cu-doped catalyst obtained by <i>in situ</i> H ₂ reducing atmosphere using synchrotron source ($\lambda = 1.5498 \text{ \AA}$).	63
Fig. 8	(a) Decomposition of H ₂ O ₂ in the presence of catalysts (b) Decomposition of H ₂ O ₂ in the presence of catalysts and phenol. (Data: 25°C, 5 mL H ₂ O; 30 mg of catalyst; 2 mL H ₂ O ₂ 50% (v/v); 5 mL of 50 mgL ⁻¹ phenol).	65
Fig. 9	Performance of catalysts in the phenol degradation.....	66

Fig.10	Density of charge of Fe, O, and Cu atoms in the (a) undoped maghemite, and (b) Cu-doped maghemite. Red and green indicate regions of low and high density electronics, respectively.....	67
Fig.11	Illustration of the interaction between hydrogen peroxide and the surface of (a) undoped maghemite, and (b) Cu-doped maghemite. Atoms: red = oxygen, white = hydrogen, pink = iron, and brown = copper.	68
Fig.12	Mechanisms of H ₂ O ₂ decomposition on the catalyst surface. The energy values in each step are given in kcal mol ⁻¹ regarding the formation of intermediate. ΔET = Total energy involved in the process. M = Cu for the Cu-doped catalyst, and M = Fe for the undoped catalyst.....	69
Fig.13	The most favorable route for the generation of HO• radicals from the H ₂ O ₂ decomposition on the catalyst surface.	70
Fig.14	Route 1, less favorable to the generation of HO• radicals from the H ₂ O ₂ decomposition on the catalyst surface.	70

LISTA DE TABELAS

PRIMEIRA PARTE

Tabela 1	Interconversões entre as fases de óxidos de ferro	20
Tabela 2	Lista de fenóis que estão incluídos na lista dos principais poluentes	29

SEGUNDA PARTE - ARTIGO

ARTIGO 1

Table 1.	Crystallographic data of the undoped and Cu-doped maghemite obtained by the Rietveld refinement of the XRD data.....	55
Table 2.	Crystallographic phase, lattice parameters, and agreement factors for the refinements obtained from the Rietveld refinement of the undoped and Cu-doped maghemite.	60

SUMÁRIO

	PRIMEIRA PARTE	
1	INTRODUÇÃO	13
2	REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1	Processos Oxidativos Avançados (POAs)	15
2.1.1	Sistema Fenton homogêneo	17
2.1.2	Sistema Fenton heterogêneo	18
2.2	Óxidos de ferro	20
2.2.1	Ocorrência na natureza	20
2.2.2	Utilização de óxidos de ferro como catalisadores	21
2.2.3	Magnetita	21
2.2.4	Maghemita	23
2.2.5	Óxidos de ferro modificados	24
2.2.5.1	Óxidos de ferro dopados com cobre (Cu)	26
2.3	Poluentes orgânicos	28
2.4	Química Computacional	29
2.4.1	O programa ADF	31
2.4.2	Condições Periódicas de Contorno e o Teorema de Bloch	32
2.4.3	Teoria do Funcional de Densidade (DFT)	33
3	OBJETIVOS	36
	REFERÊNCIAS	37
	SEGUNDA PARTE – ARTIGO	47
	ARTIGO 1 Effect of Cu²⁺ doping on the reactivity of maghemite towards H₂O₂ reactions: an experimental and theoretical study	47
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	77

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

A poluição hídrica com os mais diversos rejeitos químicos tem acarretado grande preocupação para a sociedade contemporânea em decorrência, principalmente, da crescente difusão de indústrias e agroindústrias, setores responsáveis pela geração de elevados volumes de águas residuais contendo, na maioria das vezes, diversos compostos orgânicos (CUNHA; AGUIAR, 2014).

Segundo Fraiture e Wichelns (2010), a demanda por água será um dos principais entraves que inviabilizará o aumento da produção agrícola compatível com o crescimento populacional, tornando imprescindível o desenvolvimento de tecnologias que sejam eficazes do ponto de vista técnico, científico e operacional que permitam sua reutilização mediante a remoção de poluentes.

Partindo desse ponto de vista, dentre as novas tecnologias que podem ser empregadas para a remoção de contaminantes orgânicos, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são considerados como os mais promissores para aplicação. Geralmente, utilizam um forte agente oxidante (O_3 , H_2O_2) e/ou catalisadores (Fe, Mn, TiO_2) na presença ou não de fonte de irradiação, para gerar radicais livres OH^\bullet ($E^0 = 2,80V$), altamente reativos, capazes de mineralizar substâncias orgânicas refratárias, presentes nos efluentes industriais (ARAÚJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006).

Dentre os catalisadores mais utilizados para a degradação de compostos orgânicos, os óxidos de ferro destacam-se, em razão da interessante atuação em reações do tipo Fenton heterogêneo, processo que pode atuar em pH neutro, facilitando as atividades operacionais. A elevada disponibilidade da matéria prima também atrai bastante, uma vez que os óxidos de ferro são abundantemente encontrados na natureza sob a forma de minerais (AREDES;

KLEIN; PAWLIK, 2012; OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). Outra característica interessante é a capacidade que esses óxidos apresentam em acomodar diversos cátions em sua estrutura possibilitando, assim, a otimização de suas propriedades catalíticas (ROMERO et al., 2012).

Alguns trabalhos mostram que a adição de cobre (Cu) a óxidos de ferro pode trazer melhorias significativas quanto ao desempenho dos mesmos em reações Fenton heterogêneas (ZHANG et al., 2014). Assim como o Fe, ele também pode atuar em processos Fenton, neste caso, nas chamadas reações Fenton cuprosas, as quais são três vezes mais rápidas que as Fenton ferrosas. Além disso, o Cu é capaz de otimizar a atividade catalítica do Fe, uma vez que facilita a redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} , espécies mais reativas nesse tipo de sistema (CAUDO et al., 2006).

Entre os óxidos de ferro, pode-se destacar o interesse da maghemita (γ - Fe_2O_3) por parte da indústria, em razão da sua alta atividade catalítica aliada a uma estabilidade termodinâmica significativa. Caracteriza-se por ser um óxido ferrimagnético facilmente obtido a partir da oxidação da magnetita, pode apresentar estrutura cúbica ou tetragonal, onde cátions Fe^{3+} estão dispostos em sítios tetraédricos e octaédricos (HOSSEINI, 2008).

Diante desse contexto, este trabalho concentrou-se na otimização da atividade catalítica da maghemita, a fim de gerar radicais OH^\bullet a partir de H_2O_2 , para isso, íons Cu^{2+} foram adicionados ao óxido de ferro. Estudos teóricos e experimentais deram suporte para a investigação das propriedades dos materiais antes e após a dopagem.

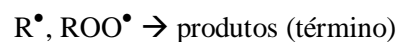
2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Tendo em vista a necessidade do desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes que garantam um baixo nível de contaminantes e que sejam economicamente viáveis, os chamados Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm despertado bastante interesse. Eles atuam na degradação de substâncias recalcitrantes por meio de procedimentos de baixos custos e fáceis de serem trabalhados (VIANNA; TÔRRES; AZEVEDO, 2008).

Os POAs são processos de oxidação que geram radicais hidroxilas (HO^\bullet), espécies altamente oxidantes, em quantidades suficientes para provocar a mineralização da matéria orgânica a dióxido de carbono (CO_2), água e íons inorgânicos provenientes dos heteroátomos. Esses radicais possuem potencial de oxidação da ordem de 2,8 V, menor apenas do que o flúor que é de 3,03 V (MASOMBOON; LU; RATANATAMSKUL, 2008).

O mecanismo mais aceito para a degradação de um composto orgânico genérico (R) pelo radical hidroxila pode ser representado de acordo com as Equações 1 a 4 (LIOTTA et al., 2009).



Diversos processos podem gerar esses radicais HO^\bullet , os quais são classificados em homogêneos ou heterogêneos dependendo da fase em que se encontra o catalisador, que pode estar sob irradiação ou não (LIN; MA, 2000; PERA-TITUS et al., 2004; TEZUKA; IWASAKI, 1998). (Figura 1).

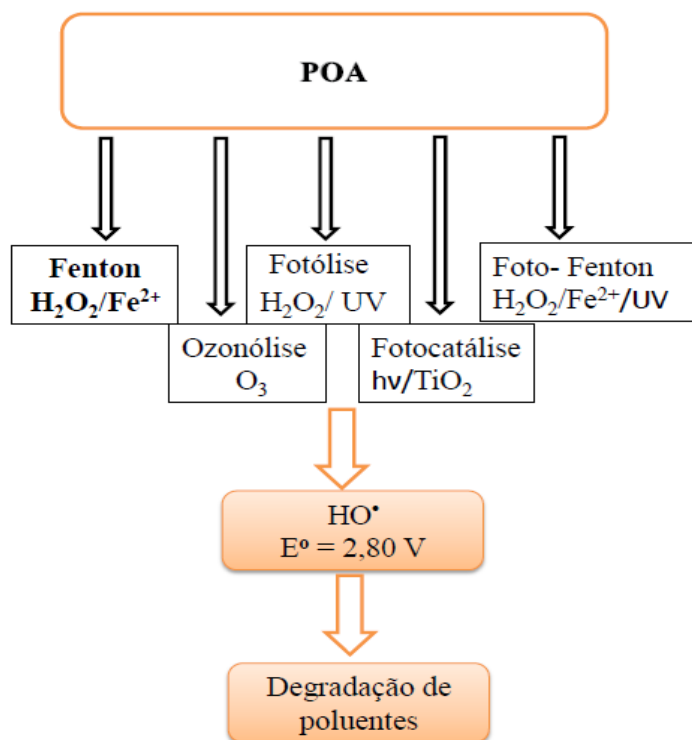


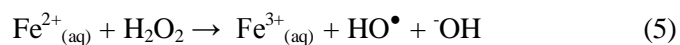
Figura 1 Diferentes Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Dentre os processos citados na Figura 1, o sistema Fenton, descoberto em 1894, é ainda hoje considerado um dos métodos POAs mais eficientes para tratamento de efluentes. Segundo Neyens e Baeyens (2003), as principais vantagens do reagente Fenton são os custos relativamente baixos, a abundância do ferro na natureza e a sua ocorrência em diferentes espécies de minerais. Os processos que ocorrem via sistema Fenton, mais especificamente Fenton

heterogêneos, serão ferramentas fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

2.1.1 Sistema Fenton homogêneo

Nos processos homogêneos, os compostos orgânicos poluentes encontram-se na mesma fase em que os catalisadores. Dentre os processos homogêneos, pode-se destacar o processo Fenton clássico, no qual ocorre a geração de radicais HO^\bullet pela decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) catalisada por Fe^{2+} em meio ácido, de acordo com a Equação 5 (FENTON, 1894).



Outro mecanismo para a geração de HO^\bullet e hidroperóxidos (HOO^\bullet) é a partir de espécies de Fe^{3+} , como descrito nas Equações 6 e 7.



A diferença entre os mecanismos descritos na Equação 5 e nas Equações 6 e 7 está na velocidade de decomposição do H_2O_2 . A reação catalisada por Fe^{2+} apresenta uma constante de velocidade da ordem de $k = 76 \text{ mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Equação 5), enquanto que a constante de velocidade para decomposição do H_2O_2 na presença de Fe^{3+} é da ordem de $k = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}$ (MACHADO, 2007).

Esses processos ocorrem em meio aquoso, apresentando algumas limitações para aplicações em larga escala, como a necessidade do meio reacional ser ácido (pH ~3), uma vez que o radical HO^\bullet é predominante neste

meio, havendo assim a preocupação com a correção do pH dos efluentes antes do seu descarte no ambiente. Esse método também é responsável pela formação de lodo de sais de ferro, por meio da reação de hidrólise do Fe (TOLEDO et al., 2003). A presença de lodo no sistema torna o processo mais oneroso, pois demanda um passo adicional no tratamento, que é a retirada desses compostos (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). Segundo a resolução do CONAMA nº 357 de 2005, a quantidade de ferro presente no efluente tem que ser controlada, não devendo ultrapassar 15 mL L^{-1} , para descarte no meio ambiente.

Como alternativa para tentar minimizar essas desvantagens, surge o interesse pelo desenvolvimento de catalisadores para o processo Fenton heterogêneo. Nesse sistema, o catalisador apresenta-se em uma fase diferente dos reagentes e as reações químicas ocorrem na interface entre as duas fases (GUIMARÃES et al., 2008; MOURA et al., 2006). O processo Fenton heterogêneo possui a vantagem de poder atuar em pH neutro, não necessitando da etapa de acidificação e posterior neutralização, evitando, assim, a formação de lodo. Além disso, os sistemas heterogêneos facilitam os processos operacionais de tratamento de efluentes como limpeza e reciclo dos tanques e reatores (NOGUEIRA et al., 2007).

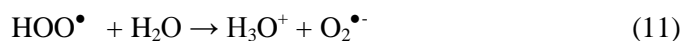
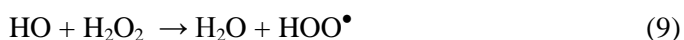
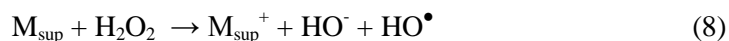
2.1.2 Sistema Fenton heterogêneo

Os processos Fenton heterogêneos, consistem na utilização de peróxido de hidrogênio em conjunto com um catalisador sólido contendo ferro, sendo que a principal função do metal (Fe) presente na superfície do material é a transferência de elétrons, similar ao mecanismo descrito nas Equações 5, 6 e 7. Sendo assim, observa-se que uma das etapas fundamentais no processo Fenton nos materiais que contém somente Fe^{3+} é a sua redução a Fe^{2+} (Equação 6), etapa lenta do processo. Apesar da maior velocidade de reação entre Fe^{2+} e H_2O_2 , vale

ressaltar que a utilização de Fe^{3+} torna-se conveniente, pois, neste estado de oxidação, o ferro é mais abundante e tem menor custo (AGUIAR et al., 2007).

A substituição do sal solúvel de Fe^{2+} por sistemas catalíticos heterogêneos à base de compostos sólidos de ferro tem sido estudada, a fim de diminuir as desvantagens do processo. Sistemas redox heterogêneos ativos estão substituindo, cada vez mais, os sistemas redox homogêneos na pesquisa em catálise, em algumas aplicações tecnológicas e na remediação de contaminações ambientais. Diferentes óxidos de ferro também têm sido aplicados como catalisadores para várias moléculas e íons metálicos, principalmente, em processos de remediação ambiental (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

O mecanismo de decomposição de H_2O_2 utilizando catalisadores heterogêneos ainda é investigado. Contudo, para decomposição sobre superfícies metálicas tem-se o mecanismo Haber-Weiss modificado: (PARDIECK; BOUWER; STONE, 1992)



Em processos heterogêneos, o processo de transferência de elétrons ocorre por um mecanismo similar ao Haber-Weiss tradicional (HABER; WEISS, 1934). Nas equações 8-12, M_{sup} e M_{sup}^+ representam o metal imobilizado na superfície de uma matriz ou presente na constituição de óxidos, em sua forma fundamental, não carregada, e após oxidação (GUIMARAES, 2007).

2.2 Óxidos de ferro

Óxidos de ferro são materiais de ocorrência natural e estão amplamente distribuídos na esfera global. Sua abundância, associada à facilidade de síntese em laboratório, suas propriedades magnéticas, elétricas, morfológicas, físicas e químicas, torna-os potencialmente relevantes e interessantes em várias aplicações tecnológicas. São reconhecidos como óxidos de ferro os compostos que são formados pelos elementos químicos ferro (Fe) e oxigênio (O) (ZHAO; ZENG; XIA, 2009).

2.2.1 Ocorrência na natureza

Dentre os óxidos e hidróxidos de ferro, os mais conhecidos são magnetita (Fe_3O_4), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e uma característica interessante é a possibilidade de interconversão entre eles (CORNELL; SCHWERTMANN, 1998).

Tabela 1 Interconversões entre as fases de óxidos de ferro

Precursor	Produto	Transformação
Goethita	Hematita	Tratamento térmico ou desidroxilação
Goethita	Maghemita	Desidroxilação térmica
Hematita	Magnetita	Redução
Magnetita	Hematita	Oxidação
Magnetita	Maghemita	Oxidação

Fonte: Cornell e Schwertmann (1998).

2.2.2 Utilização de óxidos de ferro como catalisadores

O ferro é um elemento que pode apresentar-se sob diferentes estados de oxidação, como Fe^0 , FeO , Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e FeOOH (LELIS, 2003; MOURA et al., 2005). O comportamento redox desse elemento metálico aliado à baixa toxicidade e facilidade de obtenção, faz com que seus óxidos sejam amplamente utilizados na remediação de águas contaminadas uma vez que são alternativas atraentes para a aplicação em processos catalíticos heterogêneos (AREDES; KLEIN; PAWLIK, 2012). As diferentes características físico-químicas desses óxidos podem torná-los mais ou menos favoráveis para as reações oxidativas. Propriedade como área específica, tamanho dos poros/volume e estrutura cristalina têm principais efeitos sobre as suas atividades (HUANG; LU; CHEN, 2001; XUE; HANNA; DENG, 2009). Além desses fatores, a concentração de Fe^{+2} é determinante nos sistemas de oxidação Fenton (XUE; HANNA; DENG, 2009), em razão da maior velocidade da reação no processo (Equação 5). Esses catalisadores sólidos apresentam poderosos potenciais de degradação de poluentes recalcitrantes, como corantes e compostos fenólicos. De acordo com Oliveira, Fabris e Pereira (2013) alguns estudos comprovam a elevada eficiência da maghemita, para degradação de compostos orgânicos.

2.2.3 Magnetita

A magnetita (Fe_3O_4) é um mineral bastante estudado por métodos químicos e físicos de análise, em decorrência de suas propriedades magnéticas, ópticas e dielétricas. Ocorre, naturalmente, em rochas máficas e acredita-se que ela, juntamente com seu produto de intemperismo, a maghemita, possua correlação com a fertilidade natural de solos tropicais (SILVA, 2013).

Esse óxido é um mineral ferrimagnético que contém ferro em dois estados de oxidação, Fe^{2+} e Fe^{3+} . É uma fonte importante de minério de ferro, que é um óxido de ferro misto com FeO e Fe_2O_3 , apresentando estrutura semelhante à montmorilonita, de espinélio invertida, com os íons O_2^- coordenados tanto a íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , nos interstícios octaédricos, quanto a íons Fe^{3+} em interstícios tetraédricos (Figura 2). Como os íons Fe^{3+} são divididos igualmente entre as posições tetraédricas e octaédricas, não existe momento magnético resultante de presença desses íons. Entretanto, todas as espécies Fe^{2+} residem nos interstícios octaédricos, sendo que estas são responsáveis pela magnetização de saturação ou, ainda, pelo comportamento magnético do material (FABRIS et al., 1997).

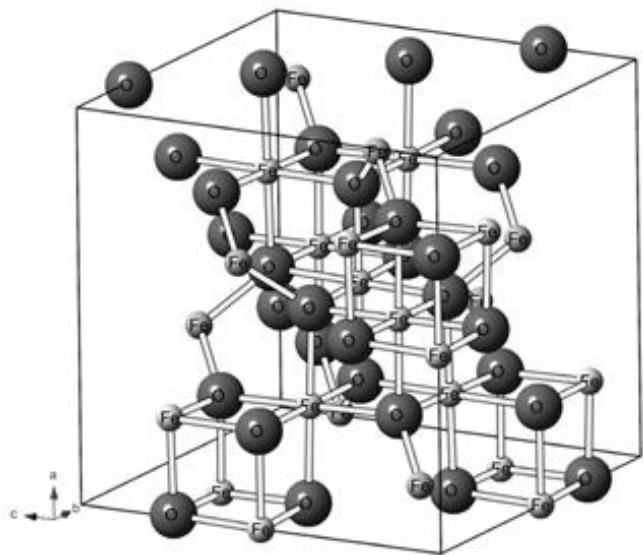


Figura 2 Ilustração da estrutura da magnetita

Fonte: Oliveira, Fabris e Pereira (2013).

2.2.4 Maghemita

Ocorre, principalmente, em solos tropicais derivados de rochas básicas, podendo ser encontrada também em solos de regiões de clima temperado (FABRIS et al., 1997; GOULART et al., 1997).

A estrutura da maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é muito similar à da magnetita, porém a principal diferença é a presença de Fe^{3+} como o único cátion na estrutura. Cada célula unitária contém uma média de 32 íons O^{2-} , 21,33 íons Fe^{3+} e 2,66 vacâncias, sendo que os cátions estão distribuídos em 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos. As vacâncias estão localizadas nos sítios octaédricos (KARUNAKARAN; SENTHILVELAN, 2006). A maghemita pode ser originada a partir da oxidação da magnetita, nesse caso, um íon de Fe^{2+} sai do sítio, deixando uma vacância na rede cristalina e outro íon de Fe^{2+} se transforma em Fe^{3+} . Caracteriza-se como óxido ferrimagnético à temperatura ambiente e suas propriedades magnéticas dependem do tamanho de partículas e dos efeitos de superfície. Partículas maiores que 10 nm são magnéticas à temperatura ambiente, enquanto partículas menores são superparamagnéticas (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

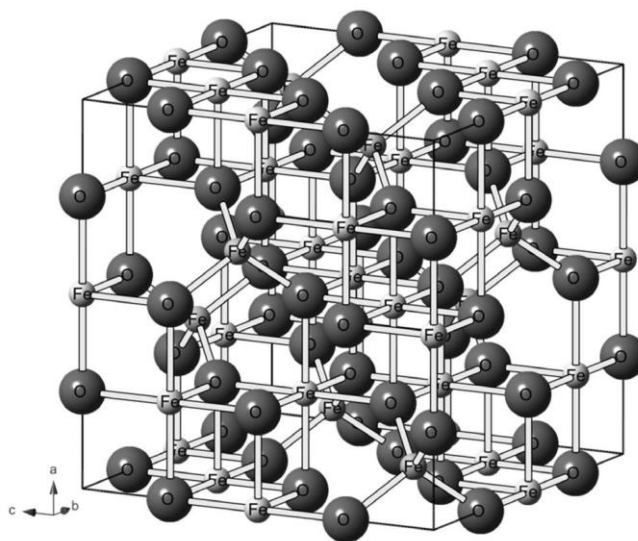


Figura 3 Ilustração da estrutura da maghemita

Fonte: Oliveira, Fabris e Pereira (2013).

2.2.5 Óxidos de ferro modificados

Embora os óxidos de ferro puros sejam largamente aplicados na degradação de contaminantes em reações do tipo Fenton, algumas modificações em suas estruturas têm sido colocadas em prática, com o intuito de otimizar suas atividades catalíticas. Segundo Guimarães et al. (2008), o tratamento térmico da superfície do catalisador sob atmosfera de H_2 , por exemplo, resultou na geração de sítios Fe^{2+} na superfície da goethita e, por isso, aumentou significativamente sua eficiência em reação Fenton para a degradação de quinolinas .

Os agentes quelantes, por outro lado, podem aumentar a eficiência dos minerais de ferro a um pH quase neutro (XUE et al., 2009), por meio dos seus efeitos positivos sobre a taxa de dissolução não-redutora / redutiva de óxido de ferro (WANG et al., 2008). Xue et al. (2009) comprovaram o melhor desempenho da magnetita para a decomposição de pentaclorofenol quando esse

óxido foi trabalhado em conjunto com os agentes quelantes EDTA, carboximetilo β -ciclodextrina (CMCD), oxalato, tartarato, citrato e succinato.

Outra modificação interessante é a substituição das espécies de ferro dos minerais por outros metais de transição ativos. Existem vários desafios quanto à implementação prática desses óxidos de ferro substituídos para utilização como catalisadores heterogêneos, em razão da instabilidade dos cátions na sua estrutura e da necessidade de métodos de produção relativamente simples e baratos (COSTA et al., 2003; LIANG, 2013; ZHONG et al., 2013). Com isso, as atenções estão cada vez mais voltadas para o desenvolvimento de óxidos de ferro dopados por elementos que sejam capazes de otimizar ainda mais as propriedades catalíticas dos óxidos puros. A escolha do substituinte é um passo primordial, uma vez que o ideal é a obtenção de um catalisador ativo e de baixo custo.

Diversos trabalhos comprovaram que a atividade catalítica em processos heterogêneos pode ser maximizada, mediante o desenvolvimento de sistemas, envolvendo a dopagem dos óxidos de ferro com metais de transição, uma vez que estes podem facilitar as transferências eletrônicas (ZHONG et al., 2013).

Estudos mostram que nióbio é capaz de melhorar a atividade de goethitas na decomposição de H_2O_2 e na oxidação de alguns corantes, bem promover um aumento na área superficial mediante a diminuição no tamanho das partículas (OLIVEIRA et al., 2007).

Óxidos de ferro dopados com cobalto e manganês têm sido usados como catalisadores heterogêneos em química fina, na oxidação aeróbica de vários alquenos monoterpênicos para a obtenção de novos produtos com valores agregados, como derivados mono-oxigenadosalílicos e epóxidos (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). Além dessa aplicação, o trabalho de Costa et al. (2006) mostrou que os sistemas criados pela dopagem da magnetita com cobalto,

manganês e níquel apresentam elevado potencial para aplicação em processos de oxidação avançada baseados em sistemas Fenton heterogêneos.

A magnetita também foi estudada na presença dos dopantes cobre e alumínio. Segundo os autores, o cobre favorece a formação da fase ativa (magnetita) e sua estabilidade. O alumínio atua aumentando a área específica (promotor textural), enquanto o cobre aumenta a atividade dos sítios catalíticos (promotor estrutural). No caso do cobre, essa ação pode ser atribuída às modificações eletrônicas causadas por sua interação com átomos de ferro (ARAÚJO; SOUZA; RANGEL, 2002).

O interesse pela dopagem da magnetita com Cu é decorrente, principalmente, do fato de esse elemento atuar em reações Fenton, além das propriedades sinérgicas que pode trazer ao material, uma vez que estudos anteriores apontam a alta eficiência do Cu em reações de degradação de vários compostos orgânicos (PEREZ-BENITO, 2004; SOTELO et al., 2004; TIMOFEEVA et al., 2009).

2.2.5.1 Óxidos de ferro dopados com cobre (Cu)

O elemento cobre encontra uma variedade enorme de aplicações: na fabricação de motores e circuitos elétricos, tubulações, serpentinas de aquecimento, telefones entre outros. Além disso, em razão de sua resistência a soluções moderadamente ácidas e alcalinas, é utilizado na fabricação de evaporadores, alambiques e aparelhos químicos. É importante ressaltar que as ligas de estanho e cobre formam o bronze, de vasto emprego na indústria mecânica, e com o zinco forma o latão, dentre diversas outras ligas metálicas (ROCHA, 1999). Esse metal também desempenha importante papel em diversas reações catalíticas e está, muitas vezes, combinado a outro elemento metálico. O primeiro catalisador bimetálico contendo cobre foi elaborado por Montassier et

al. (1991) para ser aplicado na transformação do glicerol (BRAGA, 2012). No trabalho de Braga (2012), óxidos de cobre e alumínio e óxidos de cobre e silício foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos e testados como catalisadores na reação de conversão do glicerol a acetol em fase gasosa. Os dados obtidos revelaram que a atividade e a seletividade a acetol aumentaram com o acréscimo do teor de cobre e com o aumento da área superficial.

A similaridade entre os raios iônicos das espécies Fe^{3+} e Cu^{2+} facilita a incorporação deste último na matriz do óxido de ferro (ARAUJO; RANGEL, 2000; DRY; PLESSIS; LEURITZ, 1966; SIDHU; GILKES; POSNER, 1978). Redutibilidade das espécies de Fe^{3+} para Fe^{2+} foram observadas nos trabalhos de Khan e Smirniotis (2008) após adição de cobre à estrutura de óxidos de ferro. De acordo com os autores, a dopagem com Cu aumenta a mobilidade na rede dos átomos de oxigênio e dos grupos hidroxilas facilitando, assim, a sua redução. Esse comportamento pode aumentar ainda mais a atividade catalítica do material em procedimentos que ocorrem via reagente Fenton. Além disso, conforme discutido anteriormente, o Cu apresenta a peculiaridade de atuar em reações denominadas Fenton cuprosas. De modo similar ao Fe, o Cu reage com o H_2O_2 formando complexos intermediários, que, em seguida, se decompõem formando o radical HO^\bullet (GOLDSTEIN; MEYERSTEIN; CZAPSKI, 1993).

Um extenso trabalho de revisão realizado por Pouran, Raman e Daud (2014), relativo à aplicação de óxidos de Fe modificados para utilização como catalisadores heterogêneos em reações do tipo Fenton, mostrou que há poucos trabalhos na literatura utilizando, especificamente, compostos de Fe modificados com Cu para degradação de compostos fenólicos. Dentre estes, pode-se citar o trabalho de Zhang et al. (2014) onde os autores verificaram que o composto de CuFeO_2 apresentou elevada atividade catalítica e maior estabilidade na degradação do Bisfenol A em comparação com os materiais CuO e Fe_3O_4 .

2.3 Poluentes orgânicos

Grande parte dos poluentes orgânicos que se encontra largamente distribuída no meio ambiente possui estrutura fenólica (ROSSATO, 2001). Fenol é um composto cristalino, incolor, de cheiro característico, solúvel em água e solventes orgânicos, sua toxicidade bem como a de seus derivados é decorrente dos caracteres ácidos e hidrofóbicos que apresentam, além das capacidades de formarem radicais. Uma vez que a penetração dos fenóis nos organismos depende de sua difusão pela membrana celular, um aumento na hidrofobicidade pode acentuar a toxicidade do contaminante. Esse comportamento está relacionado à melhor interação com células e estruturas de tecidos, em razão de sua maior solubilidade (CUNHA; AGUIAR, 2014).

Alguns fenóis mais reativos sofrem reações radicalares rapidamente e provocam a destruição da membrana celular em razão da peroxidação dos lipídeos (HAYASHI et al., 1999; SELASSIE et al., 1998). Segundo Cunha e Aguiar (2014) existem evidências de que fenóis podem participar da inibição da síntese, replicação e reparação do DNA e que podem induzir danos aos cromossomos e, conseqüentemente, levar à leucemia.

Vale ressaltar também que a solubilidade de fenóis em água e sua elevada mobilidade faz com que esses compostos atinjam com rapidez meios aquáticos, comprometendo a vida de peixes bem como o abastecimento da população por água potável (BARBOSA et al., 2014).

No Brasil, o tratamento de efluentes contaminados provenientes da agroindústria do café merece um cuidado especial, uma vez que o país é reconhecido, mundialmente, pela elevada produção e exportação do produto. O café pode ser processado por via seca ou via úmida, sendo que este último processo reduz os custos de secagem dos grãos e proporciona uma bebida de maior qualidade (DUARTE; PEREIRA; FARAH, 2010; SELVAMURUGAN et

al., 2010). No entanto, o processamento por via úmida gera grandes volumes de águas residuais (40-45 L de água por Kg de grãos processados) com acentuado teor de compostos fenólicos altamente tóxicos (KULANDAIVELU; BHAT, 2012). A resolução do CONAMA, nº 357, de 18 março de 2005 estabelece como padrão de lançamento para efluentes industriais o teor de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de fenóis totais expresso em $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

Na Tabela 2, apresentam-se alguns compostos fenólicos que são considerados prioritários na classificação de poluentes orgânicos.

Tabela 2 Lista de fenóis que estão incluídos na lista dos principais poluentes

Grupo	Compostos fenólicos
Fenol	Fenol
Cloro-fenóis	2-cloro-fenol; 2,4-dicloro-fenol; 2,6-dicloro-fenol; 2,4,5-tricloro-fenol; 2,4,6-tricloro-fenol; 2,3,4,5-tetracloro-fenol; 2,3,4,6-tetracloro-fenol; 2,3,5,6-tetracloro-fenol; pentacloro-fenol
Cresóis	2-metil-fenol; 3-metil-fenol; 4-metil-fenol; 2,4-dimetil-Fenol
Nitro-fenóis	2-nitro-fenol; 4-nitro-fenol; 2,4-dinitro-fenol
Outros	4-cloro-3-metil-fenol; 2-metil-4,6-dinitro-fenol; 2-cicloexil-4,6-dinitro-fenol, ácido cafeico, ácido clorogênico 2-sec-butil-4,6-dinitro-fenol

Fonte: Adaptada de Rodrigues, Silva e Silva (2010)

2.4 Química Computacional

Aliados às caracterizações experimentais, estudos teóricos têm sido bastante explorados na investigação das propriedades dos materiais. Cálculos computacionais permitem compreender melhor as propriedades eletrônicas e as

ligações interatômicas dos compostos, proporcionando uma maior confiabilidade quanto ao desempenho do mesmo na aplicação desejada.

A química computacional utiliza os resultados da química teórica, incorporados em programas de computador, para calcular as estruturas e propriedades de moléculas e sólidos. Com o avanço da tecnologia, tornou-se uma ferramenta bastante eficaz na busca de resultados mais precisos e confiáveis quanto à simulação de uma variedade de parâmetros químicos e correlatos. Enquanto seus resultados normalmente complementam a informação obtida a partir de experimentos químicos, eles podem, em alguns casos, prever fenômenos químicos não observados inicialmente (RIBEIRO; GRECA, 2003).

Atualmente, os cálculos teóricos permitem prever a energia envolvida em alguns processos químicos, calcular com precisão as geometrias, estabelecer a superfície de energia potencial de moléculas, determinar estados de transição e frequências vibracionais de ligações, podendo também auxiliar na determinação da estrutura e das propriedades químicas de diferentes estruturas moleculares, além de auxiliar na obtenção de correlações entre as entalpias de reação e a temperatura, efeitos isotópicos e energias de dissociação (VESSECCHI et al., 2008). Desse modo, a inserção da química computacional no cenário de desenvolvimento de materiais poderá proporcionar um grande salto quantitativo e qualitativo na pesquisa científica e no desenvolvimento tecnológico de produtos voltados ao agronegócio.

Uma das grandes vantagens dos métodos computacionais é seu baixo custo, comparativamente a métodos experimentais, já que evitam repetições de análises e reações, além de gastos com reagentes e materiais, visto que simulações podem ser feitas para otimizar e compreender processos, reações e interações intra e intermoleculares.

Existem dois grupos de métodos que podem ser definidos para os diversos tipos de simulação de sistemas químicos: aqueles que utilizam técnicas

clássicas (mecânica clássica), em que nenhuma inclusão explícita de funções de onda é feita como mecânica molecular (MM), e os métodos quânticos que buscam resolver a equação de Schrödinger, direta ou indiretamente, como a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), os métodos *ab initio* (Hartree-Fock, etc.), e os métodos semiempíricos, tais como AM1 (Austin Model1), PM3 (ParametricMethod 3), PM6 (ParametricMethod 6) e RM1 (Recife Model 1), entre outros (XAVIER, 2009).

2.4.1 O programa ADF

O programa Amsterdam Density Functional (ADF) está sendo desenvolvido desde os anos setenta. Naquela época, chamada HFS, por Hartree-Fock-Slater, com o propósito explícito de explorar as vantagens computacionais do método DFT. Com posteriores (e ainda em curso) adições e melhorias, por meio da pesquisa de grupos em Química Teórica de Amsterdam e Calgary, o ADF evoluiu para um pacote de estado da arte para pesquisa em química quântica (PARAGI et al., 2013; POATER et al., 2012; SETH; ZIEGLER, 2012; WOLTERS; BICKELHAUPT, 2012, 2013; ZIJLSTRA et al., 2013).

O ADF suporta uma ampla variedade de funcionais de correlação e troca (XC) e incorpora os efeitos relativísticos com o formalismo Aproximação de ordem regular zero (ZORA) na abordagem escalar ou com os termos de spin-órbita incluídos. Conjuntos de base são construídos com funções orbitais do tipo Slater. Gradientes de energia e derivadas de segunda ordem (calculado analiticamente) permitem cálculos de mínimos de energia, estados de transição, caminhos de reação e frequências harmônicas com intensidades na região do infravermelho. Efeitos de solvatação e ambiente do campo elétrico podem ser levados em consideração e propriedades moleculares, incluindo deslocamentos químicos de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), espectroscopia de

ressonância paramagnética eletrônica (ESR) e várias propriedades de resposta, utilizando a Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TDDFT): energias de excitação, (hiper) polarizabilidades dependentes da frequência, intensidades Raman e coeficientes de dispersão podem ser calculados. A precisão numérica é controlada por um esquema de integração numérica flexível para a avaliação de integrais. QM / MM e técnicas de escalonamento linear estão disponíveis para o tratamento de sistemas muito grandes, enquanto paralelização acelera a execução em sistemas multi-CPU (TE VELDE et al., 2001). O ADF possui uma extensão, denominada ADF-BAND, que utiliza o método DFT aplicado para cálculos de estrutura em condições periódicas como é o caso dos cristais.

2.4.2 Condições Periódicas de Contorno e o Teorema de Bloch

Condições periódicas de contorno são comumente impostas a sistemas de cálculos de estrutura eletrônica. Esse procedimento facilita a resolução de diversos problemas, uma vez que torna mais viável a implementação de algoritmos. A metodologia é ideal para descrever sistemas com algum tipo de periodicidade, tais como cristais. Ao trabalharmos com condições periódicas de contorno, o problema consiste em lidar com um número infinito de elétrons em um potencial periódico, em decorrência núcleos ou íons (BATISTA, 2006). Esse problema é contornado, aplicando o Teorema de Bloch à função de onda eletrônica. O teorema estabelece que cada função de onda eletrônica pode ser escrita como o produto de uma função que contém a periodicidade do sistema por uma onda plana. A equação de Schrödinger é resolvida para o cristal, que tem ondas de Bloch como soluções:

$$\Psi_{nk}(r) = e^{ik \cdot r} u_{nk}(r) \quad (13)$$

Onde, k é chamado de vetor de onda e está relacionado com a direção do movimento do elétron no cristal, e n é o índice da banda que, simplesmente, são os números de bandas de energia.

O teorema de Bloch transforma o problema de calcular um número infinito de funções de onda eletrônica, em calcular um número finito de funções de onda em um conjunto infinito de pontos k . Como a função de onda em pontos k suficientemente próximos é quase idêntica, é possível representar a função de onda em uma região de pontos k pela função de onda de um único ponto k . Sendo assim, apenas um número finito de pontos k é requerido no cálculo (BATISTA, 2006).

2.4.3 Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

A Teoria do Funcional da densidade (DFT) é, atualmente, um dos métodos mais importantes em cálculos de estrutura eletrônica. Isso porque, em muitos casos, ela prevê resultados bem satisfatórios a um baixo custo computacional. Diferentemente das aproximações de Hartree-Fock (HF) e da interação de configurações, o objeto fundamental na DFT é a densidade eletrônica e não a função de onda do sistema. Isso reduz, significativamente, o custo computacional, uma vez que a função de onda de um sistema de N elétrons é um objeto de $3N$ variáveis, fora o spin, enquanto que a densidade eletrônica é um objeto de apenas 3 variáveis. Comparado aos outros métodos, também apresenta a vantagem da inclusão implícita da correlação eletrônica nos cálculos.

DFT tem suas raízes na teoria estatística dos átomos proposta por Thomas e Fermi, em que a energia cinética e a energia de Coulomb dos elétrons eram expressas somente pela densidade (FERMI, 1928; THOMAS, 1927). O

método DFT é baseado, então, na função densidade de probabilidade eletrônica ou função densidade eletrônica, comumente chamada simplesmente de densidade eletrônica ou densidade de carga, designada por $\rho(x, y, z)$. Um funcional de densidade é então usado para gerar energia a partir da densidade eletrônica, sendo que a minimização desse funcional leva à energia do estado fundamental do sistema multieletrônico. Cabe ressaltar que, um funcional é uma função de uma função que, neste caso, é a densidade eletrônica. Um funcional exato de densidade não é conhecido.

Os fundamentos da DFT são baseados no teorema de Hohenberg-Kohn (1964) que permite formular o problema de muitos corpos em termos da densidade eletrônica como variável básica. Esse teorema estabelece que a energia do estado fundamental é um funcional único da densidade eletrônica. Há a comprovação que existe um único funcional tal que:

$$E[\rho(r)] = E_{elec} \quad (14)$$

onde E_{elec} é a energia eletrônica exata. Além disso, demonstra-se que a densidade do elétron obedece ao teorema variacional. A fim de resolver a energia pelo método DFT, Kohn e Shan propuseram que o funcional tem a forma, de acordo com a equação 15:

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (15)$$

Em que o termo da energia potencial de atração núcleo-elétron V_{ne} é:

$$V_{ne}[\rho(r)] = \sum_j^{\text{nuclei}} \int \frac{Z_j}{|r - r_k|} \rho(r) dr \quad (16)$$

V_{ee} , é a energia potencial de repulsão elétron-elétron dada pela equação 17.

$$V_{ee}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2 \quad (17)$$

e E_{xc} , o funcional de correlação e troca, onde é, geralmente, escrito como uma soma de dois componentes, um componente de troca e outro de correlação. Eles são usualmente escritos em termos de uma energia de densidade ε , (BACHRACH, 2007; KOCH; HOUTHAUSEN, 2001).

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho(r)] &= E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] \\ &= \int \rho(r)\varepsilon_x[\rho(r)]dr + \int \rho(r)\varepsilon_c[\rho(r)]dr \end{aligned} \quad (18)$$

A energia de troca e correlação é definida como um funcional de densidade eletrônica, e inclui todos os termos não clássicos. A correlação eletrônica introduz o termo de troca referente à correlação entre elétrons de mesmo spin e a diferença entre a energia cinética exata e a do sistema de elétrons que não interagem. Esse funcional é que torna a DFT diferencial frente aos métodos *ab initio* (DUARTE; ROCHA, 2007).

3 OBJETIVOS

Tendo em vista as inúmeras vantagens que a adição de Cu^{2+} pode trazer aos óxidos de ferro, o trabalho teve como foco a obtenção dos catalisadores $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita) e $\text{Cu}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita dopada por íons Cu^{2+}) a partir do método dos precursores poliméricos. Então, por meio de estudos experimentais e teóricos, objetivou-se compreender os comportamentos dos dois catalisadores (antes e após dopagem) na geração dos radicais HO^\bullet , a partir da decomposição do H_2O_2 . Posteriormente, ambos os materiais foram avaliados quanto à capacidade de degradar poluentes orgânicos utilizando o fenol como molécula modelo.

Este trabalho está dividido em duas partes: a primeira está centralizada nos estudos já descritos na literatura, os quais estão mencionados no referencial teórico; a segunda diz respeito ao artigo, onde tem-se os resultados obtidos.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, A. et al. Mecanismo e aplicações da reação de Fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 623-628, jun. 2007.

ARAÚJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 11-14, jan. 2006.

ARAÚJO, G. C.; RANGEL, M. C. An environmental friendly dopant for the high- temperature shift catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 62, n. 2/3, p. 201-207, Nov. 2000.

ARAÚJO, G. C.; SOUZA, A. O.; RANGEL, M. C. Efeito da temperatura no desempenho catalítico de óxidos de ferro contendo cobre e alumínio. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 2, p. 181-185, ago. 2002.

AREDES, S.; KLEIN, B.; PAWLIK, M. The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. **Journal of Cleaner Production**, Oxford, v. 29/30, p. 208-213, July 2012.

BACHRACH, S. M. **Computational organic chemistry**. New Jersey: J. Wiley, 2007. 677 p.

BARBOSA, C. S. et al. Remoção de compostos fenólicos de solução aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (*Eichhorniacrassipes*): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n. 3, p. 447-453, fev. 2014.

BATISTA, R. J. C. **Nanopartículas e junções moleculares por primeiros princípios**. 2006. 12 p. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

BRAGA, T. P. **Efeito das propriedades físico-químicas de catalisadores contendo cobre na conversão seletiva do glicerol em acetol**. 2012. 31 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, n. 53, p. 58-63, 18 mar. 2005.

CAUDO, S. et al. Homogeneous versus heterogeneous catalytic reactions to eliminate organics from waste water using H₂O₂. **Topics in Catalysis**, New York, v. 40, n. 1, p. 207-219, Nov. 2006.

CORNELL, R. M.; SCHUWERTMANN, U. **The iron oxide: structure properties, reactions occurrences and uses**. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1998. 703 p.

COSTA, R. C. C. et al. Novel active heterogeneous Fenton system based on Fe₃-xM_xO₄ (Fe, Co, Mn, Ni): the role of M²⁺ species based the reactivity towards H₂O₂ reactions. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 129, n. 1/3, p. 171-178, Feb. 2006.

COSTA, R. C. C. et al. Remarkable effect of Co and Mn on the activity of Fe₃-xM_xO₄ promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with H₂O₂. **Catalysis Communications**, Amsterdam, v. 4, n. 10, p. 525-529, Oct. 2003.

CUNHA, F. S.; AGUIAR, A. P. Métodos para remoção de derivados fenólicos de efluentes aquosos. **Revista Virtual de Química**, Rio de Janeiro, v. 6, n. 4, p. 844-865, mar. 2014.

DRY, M. E.; PLESSIS, J. A. K.; LEURITZ, G. J. The influence of structural promoters on the surface properties of reduced magnetite catalysts. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 6, n. 2, p. 194-199, Oct. 1966.

DUARTE, G. S.; PEREIRA, A. A.; FARAH, A. Chlorogenic acids and other relevant compounds in Brazilian coffees processed by semi-dry and wet post-harvesting methods. **Food Chemistry**, Oxford, v. 118, n. 3, p. 851-855, Feb. 2010.

DUARTE, H. A.; ROCHA, W. R. Teoria do funcional de densidade. In: MORGON, N. H.; COUTINHO, K. (Ed.). **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo: Livraria da Física, 2007. p. 73-111.

FABRIS, J. D. et al. Iron-rich spinels from Brazilian soils. **Spogli Riviste**, Belgic, v. 110, n. 1, p. 23-32, set. 1997.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society Transactions**, Cambridge, v. 65, p. 899-911, Jan. 1894.

FERMI, E. Eine statistische begründung zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendungen auf die theorie des periodischen systems der elemente. **Zeitschrift für Physik**, Berlin, v. 48, n. 1, p. 73-79, 1928.

FRAITURE, C.; WICHELNS, D. Satisfying future water demands for agriculture. **Agricultural Water Management**, Amsterdam, v. 97, n. 4, p. 502-511, Apr. 2010.

GOLDSTEIN, S.; MEYERSTEIN, D.; CZAPSKI, G. The Fenton reagents. **Free Radical Biology and Medicine**, New York, v. 15, n. 4, p. 435-445, Oct. 1993.

GOULART, A. T. et al. Multiple iron-rich spinel phases and hematite in a magnetic soil developing on tuffite. **Physics and Chemistry of Minerals**, New York, v. 25, n. 1, p. 63-69, Nov. 1997.

GUIMARÃES, I. do R. **Utilização de óxidos de ferro naturais e sintéticos para a oxidação de compostos orgânicos**. 2009. 87 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

GUIMARÃES, I. do R. et al. Modified goethites as catalyst for oxidation of

quinoline: evidence of heterogeneous Fenton process. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 347, n. 1, p. 89-93, Sept. 2008.

HABER, F.; WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proceedings of the Royal Society**, London, v. 147, n. 861, p. 332-351, Nov. 1934.

HAYASHI, M. et al. A quantitative structure-activity relationship study of the skin irritation potential of phenols. **Toxicology in Vitro**, Oxford, v. 13, n. 6, p. 915-922, Dec. 1999.

HOSSEINI, S. M. Structural, electronic and optical properties of spinel MgAl_2O_4 oxide. **Physica Status Solidi B**, Weinheim, v. 245, n. 12, p. 2800-2807, Aug. 2008.

HUANG, H. H.; LU, M. C.; CHEN, J. N. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. **Water Research**, Kidlington, v. 35, n. 9, p. 2291-2299, June 2001.

KARUNAKARAN, C.; SENTHILVELAN, S. Fe_2O_3 -photocatalysis with sunlight and UV light: oxidation of aniline. **Electrochemistry Communications**, New York, v. 8, n. 1, p. 95-101, Jan. 2006.

KHAN, A.; SMIRNIOTIS, P. G. Relationship between temperature-programmed reduction profile and activity of modified ferrite-based catalysts for WGS reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 280, n. 1/2, p. 43-51, Feb. 2008.

KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **Chemist's guide to density functional theory**. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. 313 p.

KULANDAIVELU, V.; BHAT, R. Changes in the physico-chemical and biological quality attributes of soil following amendment with untreated coffee processing wastewater. **European Journal of Soil Biology**, Paris, v. 50, p. 39-43, May/June 2012.

LELIS, M. F. **Ferritas dopadas com Ni ou Co: síntese, caracterização reação catalítica na oxidação de monóxido de carbono.** 2003. 240 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.

LIANG, X. The valence and site occupancy of substituting metals in magnetite spinel structure Fe_3-xMxO_4 (M = Cr, Mn, Co and Ni) and their influence on thermal stability: an XANES and TG-DSC investigation. **Solid State Sciences**, Amsterdam, v. 15, p. 115-122, Jan. 2013.

LIN, J. G.; MA, Y. S. Oxidation of 2-chlorophenol in water by ultrasound/Fenton method. **Journal of Environmental Engineering**, Reston, v. 126, n. 2, p. 130-137, Feb. 2000.

LIOTTA, L. F. et al. Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: catalysts activity: review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 162, n. 2/3, p. 588-606, Mar. 2009.

MACHADO, L. L. **Utilização de composto carvão/ Fe_2O_3 e pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis.** 2007. 40 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MASOMBOON, N.; LU, M. C.; RATANATAMSKUL, C. Effect of hydrogen peroxide on the degradation of 2,6-dimethylaniline by Fenton processes Fresenius. **Environmental Bulletin**, Freising, v. 17, n. 8, p. 1073-1081, Jan. 2008.

MONTASSIER, J. C. et al. Aqueous polyol Conversions on ruthenium and on sulfur-modified ruthenium. **Journal of Molecular Catalysis**, Amsterdam, v. 70, n. 1, p. 99-110, Nov. 1991.

MOURA, F. C. C. et al. Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe^0/Fe_3O_4 composites. **Chemosphere**, Oxford, v. 60, n. 8, p. 1118-1123, Aug. 2005.

MOURA, F. C. C. et al. Investigation of reaction mechanisms by electrospray ionization mass spectrometry: characterization of intermediates in the degradation of phenol by a novel iron/magnetite/hydrogen peroxide heterogeneous oxidation system. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, Hoboken, v. 20, n. 12, p. 1859-1863, June 2006.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 98, n. 1/3, p. 33-50, Mar. 2003.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 400-408, mar./abr. 2007.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. Síntese e propriedades catalíticas em reações de oxidação de goethitas contendo nióbio. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 4, p. 925-929, abr. 2007.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D. F.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 1, p. 123-130, nov. 2013.

PARAGI, G. et al. Supramolecular ring structures of 7-Methylguanine: a computational study of its self-assembly and anion binding. **Molecules**, Basel, v. 18, n. 1, p. 225-235, Jan. 2013.

PARDIECK, D. L.; BOUWER, E. J.; STONE, A. T. Hydrogen peroxide use to increase oxidant capacity for in situ bioremediation of contaminated soils and aquifers: a review. **Journal of Contaminant Hydrology**, Baltimore, v. 9, n. 3, p. 221-242, Mar. 1992.

PERA-TITUS, M. et al. Degradation of chlorophenol by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 47, n. 4, p. 219-259, Feb. 2004.

PEREZ-BENITO, J. F. Reaction pathways in the decomposition of hydrogen peroxide catalyzed by copper (II). **Journal of Inorganic Biochemistry**, New York, v. 98, n. 3, p. 430-438, Mar. 2004.

POATER, J. et al. Solvent effects on hydrogen bonds in watson-crick, mismatched, and modified DNA base pairs. **Computational and Theoretical Chemistry**, Amsterdam, v. 998, p. 57-63, Oct. 2012.

POURAN, S. R.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. D. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. **Journal of Cleaner Production**, Oxford, v. 64, p. 24-35, Feb. 2014.

RIBEIRO, A. A.; GRECA, I. M. Simulações computacionais e ferramentas de modelização em educação química: uma revisão de literatura publicada. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 4, p. 542-549, jul./ago. 2003.

ROCHA, W. X. **Química 2000**. 1999. Disponível em:
<<http://www.geocities.com/Vienna/Choir/9201/metaisdetrasicao.htm>>. Acesso em: 10 jan. 2016.

RODRIGUES, G. D.; SILVA, L. H. M.; SILVA, M. C. H. Alternativas verdes para o preparo de amostra e determinação de poluentes fenólicos em água. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 6, p. 1370-1378, jul. 2010.

ROMERO, E. et al. Molybdenum addition to modified iron oxides for improving hydrogen separation in fixed bed by redox processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 37, n. 8, p. 6978-6984, Apr. 2012.

ROSSATO, S. S. Biossensores amperométricos para determinação de compostos fenólicos em amostras de interesse ambiental. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 1, p. 77-86, ago. 2001.

SELASSIE, C. et al. Phenol toxicity in leukemia cells: a radical processes? **Chemico-Biological Interactions**, Ireland, v. 113, n. 3, p. 175-190, June 1998.

SELVAMURUGAN, M. et al. High rate anaerobic treatment of coffee processing wastewater using up flow anaerobic hybrid reactor. **Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering**, London, v. 7, n. 2, p. 129-136, Feb. 2010.

SETH, M.; ZIEGLER, T. Range-separated exchange functionals with slater-type functions. **Journal of Chemical Theory and Computation**, Washington, v. 8, n. 3, p. 901-907, Feb. 2012.

SIDHU, P. S.; GILKES, R. J.; POSNER, A. M. The synthesis and some properties of Co, Ni, Zn, Cu, Mn and Cd substituted magnetites. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, Nedlands, v. 40, n. 3, p. 429-435, May 1978.

SILVA, G. A. **Estudo de óxidos magnéticos em solos de Roraima**. 2013. 30 p. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Roraima, Boa Vista, 2013.

SOTELO, J. L. et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenolic solutions over a $\text{LaTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ perovskite catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 47, n. 4, p. 281-294, Feb. 2004.

TE VELDE, G. et al. Chemistry with ADF. **Journal of Computational Chemistry**, Hoboken, v. 22, n. 9, p. 931-967, July 2001.

TEZUKA, M.; IWASAKI, M. Plasma induced degradation of chlorophenols in an aqueous solution. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 316, n. 1/2, p. 123-127, Mar. 1998.

THOMAS, L. H. Wave mechanical treatment of the fermi gas. **Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, Cambridge, v. 23, p. 542-544, 1927.

TIMOFEEVA, M. N. et al. The effect of Fe/Cu ratio in the synthesis of mixed Fe, Cu, Al-clays used as catalysts in phenol peroxide oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 90, n. 3/4, p. 618-627, Aug. 2009.

TOLEDO, L. C. et al. Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds. **Chemosphere**, Oxford, v. 50, n. 8, p. 1049-1054, Mar. 2003.

VESSECCHI, R. et al. Application of computational quantum chemistry to chemical processes involved in mass spectrometry. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 4, p. 840-853, Mar. 2008.

VIANNA, V. B.; TÔRRES, A. R.; AZEVEDO, E. B. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 6, p. 1353-1358, set. 2008.

WANG, X. et al. Photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole in the γ -Fe₂O₃/oxalate suspension under UVA light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 153, n. 1/2, p. 426-433, May 2008.

WOLTERS, L. P.; BICKELHAUPT, F. M. Halogen bonding versus hydrogen bonding: a molecular orbital perspective. **Chemistry Open**, Weinheim, v. 1, n. 2, p. 96-105, Apr. 2012.

WOLTERS, L. P.; BICKELHAUPT, F. M. Nonlinear d^{10} -ML₂ transition metal complexes. **Chemistry Open**, Weinheim, v. 2, n. 3, p. 106-114, June 2013.

XAVIER, M. J. **Estudo sistemático com complexos de inclusão a base de ciclodextrinas no controle de interferentes químico-ambientais: uma metodologia teórica.** 2009. 87 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, Aracaju, 2009.

XUE, X. et al. Effect of chelating agent on the oxidation rate of PCP in the magnetite/H₂O₂ system at neutral pH. **Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical**, Amsterdam, v. 311, n. 1/2, p. 29 -35, Sept. 2009.

XUE, X.; HANNA, K.; DENG, N. Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 166, n. 1, p. 407-414, July 2009.

ZHANG, X. et al. Degradation of bisphenol A by hydrogen peroxide activated with CuFeO₂microparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst: efficiency, stability and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 236, p. 251-262, Jan. 2014.

ZHAO, D. L.; ZENG, X. W.; XIA, Q. S. Preparation and coercivity and saturation magnetization dependence of inductive heating property of Fe₃O₄ nanoparticles in an alternating current magnetic field for localized hyperthermia. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 469, n. 1/2, p. 215-218, Feb. 2009.

ZHONG, Y. et al. A comparative study about the effects of isomorphous substitution of transition metals (Ti, Cr, Mn, Co and Ni) on the UV/Fenton catalytic activity of magnetite. **Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical**, Amsterdam, v. 372, p. 29-34, June 2013.

ZIJLSTRA, H. et al. Stereodivergent S_N2@P reactions of borane oxazaphospholidines: experimental and theoretical studies. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 135, n. 11, p. 4483-4491, Feb. 2013.

SEGUNDA PARTE – ARTIGO**ARTIGO 1 Effect of Cu²⁺ doping on the reactivity of maghemite towards
H₂O₂ reactions: an experimental and theoretical study**

Submetido para a revista New Journal of Chemistry

Abstract

In this work, polymeric method was used to prepare undoped and Cu-doped iron oxides catalysts for the H_2O_2 decomposition reaction. These catalysts were characterized by powder X-ray diffractometry (XRD), scanning electronic microscopy (SEM) coupled to energy dispersive X-ray spectrometer (EDX), and H_2 -Temperature Programmed Reduction (H_2 -TPR). The SEM images showed an inhomogeneous particles cluster in both samples, tending to decrease in size with the Cu-doping. The EDX mapping revealed a good dispersion of Cu^{2+} in the iron oxide. The XRD patterns Rietveld refinement displayed the samples constitution by hematite and maghemite, but only maghemite had octahedral Fe^{3+} ions isomorphically replaced by 2 wt.% Cu^{2+} . The TPR revealed that Cu-doping caused a decreasing in the reduction temperature of maghemite into magnetite, compared to undoped catalysts. The Cu-doping produced an active catalyst towards the H_2O_2 decomposition. Tests using phenol showed the strong inhibition from the H_2O_2 decomposition in Cu-doped catalysts, suggesting that H_2O_2 may be decomposed via radical mechanisms. The phenol degradation kinetics confirmed that the doping of maghemite with Cu^{2+} brings significant improvements in catalytic activity. Theoretical calculations revealed that Cu-doping in maghemite produces low electronic density sites, favoring the interactions between the oxygens of H_2O_2 and Cu^{2+} in surface, thus improving the catalytic activity. This strategy can extend to other materials to design active heterogeneous catalysts for environmental purposes.

Keywords: Maghemite, iron oxides, Fenton, theoretical calculation, oxidation.

Introduction

The growth of agribusiness in recent years led to a certain insecurity regarding the use of natural resources, among which we highlight the water. This sector generates a substantial volume of residual waters with many highly toxic organic compounds,¹ which can cause severe damages to the environment and public health. In the aquatic means, they may kill fishes even at concentrations as low as 1 mg L^{-1} . Furthermore, contaminants in sub-lethal dosages affect the nervous and circulatory systems, thus reducing the growth of blood cells in human beings.^{2,3}

Among the technologies that may be applied to treat contaminated effluents, the advanced oxidation processes (AOPs) have been considered the most promising mainly because it leads to the formation of less nocive compounds.⁴ AOPs are processes that generate hydroxyl radicals (HO^\bullet), which are highly oxidant species in amounts sufficient to induce the mineralization of organic matter to carbon dioxide, water, and inorganic ions from heteroatoms. These processes are classified as homogeneous and heterogeneous systems, in which hydroxyl radicals are generated with or without ultraviolet radiation and may involve the use of ozone (ozonolysis), hydrogen peroxide (Fenton) or semiconductors (photocatalysis).⁵ Among them, the heterogeneous Fenton-like systems are attractive because they act at neutral pH and make easier the operational processes for the treatment of effluents such as cleaning and recycling of tanks and reactors.⁶ These systems are based on the activation of H_2O_2 by metal ions (e.g. Fe^{2+} , Fe^{3+} ions) in a solid structure, by the electron transfer from the metal ions to the H_2O_2 molecules, according to the modified Haber-Weiss radical mechanism.^{7,8}

Different iron oxides including hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), $\delta\text{-FeOOH}$ and magnetite have been described as excellent catalysts for

heterogeneous Fenton-like reactions.⁹⁻¹³ The use of iron oxide catalysts is advantageous due to their high availability of raw material, once the iron is one of the most abundant elements on Earth crust, corresponding to 35% of the total mass of the planet,¹⁴ simple synthesis, and low-cost. Moreover, the iron oxides can accommodate several foreign ions on its structure such as Al^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} to improving its electronic, structural, and catalytic properties.¹⁵⁻²⁰

Several non-iron catalysts such as Al, Ru, Co, Ce, Mn, Cr and Cu multiple redox elements have been reported directly to decompose H_2O_2 into HO^\bullet through a conventional Fenton-like mechanism.²¹ Among these metals, the use of copper in Fenton-like reactions has several advantages such as: (i) it shows similar redox properties like iron; (ii) $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ system works over a broader range, compared to the $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ system working only at acidic pH; (iii) both Cu^+ and Cu^{2+} ions react with H_2O_2 forming intermediate complexes that decompose forming highly active HO^\bullet radical,²² (iv) Cu^{2+} complexes with organic degradation intermediates are readily decomposed by HO^\bullet radicals, whereas the Fe^{3+} complexes are highly stable. It is important to highlight that the copper reactions are three times faster than the ferrous ones.²³ On the other hand, the use of Cu^{2+} catalyst requires a large excess of H_2O_2 compared to Fe^{3+} based catalysts, to compensate the competitive scavenging by O_2 in aerobic conditions.

An attractive approach to design active Fenton-like catalysts consists in combining the properties of Fe and Cu ions in the same crystal structure to generate synergic effects, thus improving their electronic, structural, and catalytic properties. Studies have pointed that Cu is the highly active in heterogeneous Fenton reaction to degrading different organic compounds.²⁴⁻²⁸

Considering the several benefits that adding Cu may provide to the iron-based compounds, the objective of the present work was to evaluate through experimental and theoretical studies the effect of Cu^{2+} doping on the catalytic

properties of iron oxides prepared by a polymeric method for the H_2O_2 decomposition reaction.

Materials and Methods

Synthesis of the catalysts

The catalysts were synthesized by the polymeric precursor method, which provides nanostructures with good homogeneity, besides they are economically feasible.²⁹ The synthesis of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was carried out by dissolving 0.181 g of ferric nitrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) in 25 mL of water under stirring for 20 min at 50°C . To prepare an iron citrate complex, a solution of 0.1 mol L^{-1} of citric acid was added to the aqueous solution of the precursor iron, for which the citric acid/metallic cation ratio was kept in the proportion 3:1. The resultant solution was maintained at 70°C for 50 minutes. To obtain the polymerized resin, a previously prepared solution of 0.2 mol L^{-1} ethylene glycol was mixed with the Fe citrate solution in a citric acid/ethylene glycol volume ratio of 40:60, and kept at 110°C for 4h. The resin obtained after this process was ground and treated at 300°C for 3h to break and expand the polymer (puff). Then, the pyrolyzed polymer “puff” was calcined at 650°C for 3h to get the undoped catalyst.

The Cu-doped catalyst was prepared by a similar method to the previous one, but a second polymeric precursor, copper nitrate (II) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), was added in order to obtain the doped material in the proportion 2 wt.% Cu (Fig. 1).

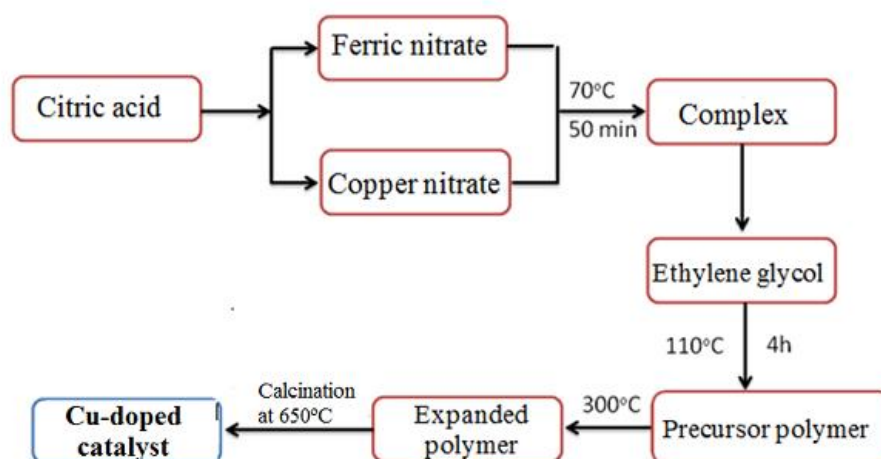


Fig.1 Simplified flow chart for the preparation of the Cu-doped catalyst.

Characterization of the catalysts

The crystalline phases of the catalysts were determined using a X'Pert Pro Multi-purpose X-ray diffraction (MPD) system employing Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.154$ nm) operated at 40 mA, and 45 kV. Silicon was used as an external standard. The Rietveld structural refinement was performed with FullProf_Suite 2015 software. The behavior of materials under reducing atmosphere were monitored by H₂-Temperature-Programmed Reduction (TPR) using a ChemiSorb 2750 (Micromeritics, USA) with a TCD detector at the heating rate of 10°C min⁻¹. TPR was ranged from 50°C to 1000°C in 10% H₂ in Ar at a flow rate of 20 mL min⁻¹. The Scanning Electronic Micrographs (SEM) were obtained using the equipment LEO 440 with an Oxford detector, with the electron beam operating at 15 kV. The elemental composition of catalysts was determined by Energy-dispersive of X-ray (EDX).

Catalytic tests

Decomposition of H₂O₂

The reaction of hydrogen peroxide decomposition was used to evaluate the catalytic behavior of the catalysts. The volumetric amount of O₂ formed in a closed system containing 5 mL of distilled water, 2 mL of 50% (v/v) H₂O₂ and 30 mg of catalyst allowed us to measure the rate of H₂O₂ decomposition. The system was mounted at room temperature under magnetic stirring. The H₂O₂ decomposition was monitored by the O₂ evolution according to the following Eq. (1):



The catalytic decomposition of H₂O₂ was also studied in the presence of 5mL of phenol 50 mg L⁻¹ as a radical scavenger.

The Fe and Cu contents leached to the solution after the H₂O₂ decomposition reactions were analyzed by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) (Model Spectra AA 55, Varian).

Phenol degradation kinetics

The kinetics were obtained for intervals of 15, 30, 60, 90 and 120 minutes of reaction. The dosage of the phenol was obtained using the procedures of the 4-aminoantipyrine colorimetric method. Initially was added 0.3 ml of 4-aminoantipyrine solution and 0.3 ml of ferricyanide solution to 1.8 ml of reaction medium containing 10 mg catalyst, 0.1 mL of H₂O₂ 50% (v/v) and 9.9

ml phenol 50 mg L^{-1} . After an interval of 10 minutes the absorbance reading was performed at a wavelength of 510 nm.³⁰

Computational studies

The ADF BAND package³¹, a program that enables calculations of periodic conditions, was used for all calculations. The method applied was DFT (Density Functional Theory) together with the functional PBE (Perdew, Burke y Ernzerhof),³² which is a generalized gradient approximation (GGA). The basis was Slater triple-zeta polarized-type (TZP) for copper, iron and oxygen atoms.

The structures of maghemite and Cu-doped maghemite were constructed based on the crystallographic data obtained by the Rietveld refinement (Table 1). The structure of Cu-doped maghemite was built through the isomorphic substitution of atoms of Fe by atoms of Cu in octahedral positions. The mechanism of H_2O_2 decomposition catalyzed by Cu-doped and undoped maghemite was investigated by inserting the peroxide molecule on the surface of catalysts. Next, the geometries of the reactants and possible intermediates and products involved in the decomposition reaction were optimized.

Table 1. Crystallographic data of the undoped and Cu-doped catalyst obtained by the Rietveld refinement of the XRD data.

Sample	Space Group	Lattice parameter/Å	Atom	Atomic coordinates		
				X	Y	Z
Undoped	P43212	a = 8.3452(9) c = 8.3423(9)	Fe1	0.744	0.996	0.120
			Fe2	0.620	0.620	0.000
			Fe3	0.364	0.867	0.984
			Fe4	0.140	0.140	0.000
			O1	0.615	0.869	0.986
			O2	0.119	0.377	0.995
			O3	0.137	0.861	0.007
			O4	0.383	0.631	0.997
Cu-doped	P43212	a = 8.3393(5) c = 8.3552(8)	Fe1	0.744	0.996	0.120
			Fe2	0.620	0.620	0.000
			Fe3	0.364	0.867	0.984
			Fe4	0.140	0.140	0.000
			Cu1	0.620	0.620	0.000
			Cu2	0.364	0.867	0.984
			O1	0.615	0.869	0.986
			O2	0.119	0.377	0.995
O3	0.137	0.861	0.007			
O4	0.383	0.631	0.997			

Results and Discussion

Characterization of the catalysts

The SEM images of the undoped and Cu-doped catalysts are shown in Fig. 2a-b. It was observed that both samples are constituted of an agglomerated of inhomogeneous particles. Also, the Cu doping (Fig. 2b) caused a reduction of the grain size when compared to the undoped catalyst (Fig. 2a). The EDX spectra collected in four different points of the samples revealed that the undoped catalyst is formed only by Fe and O, whereas Cu, Fe, and O compose the Cu-doped catalyst. The Cu content was found to be 1.98 wt.%, which is close to the 2 wt.% nominal content used in the synthesis.

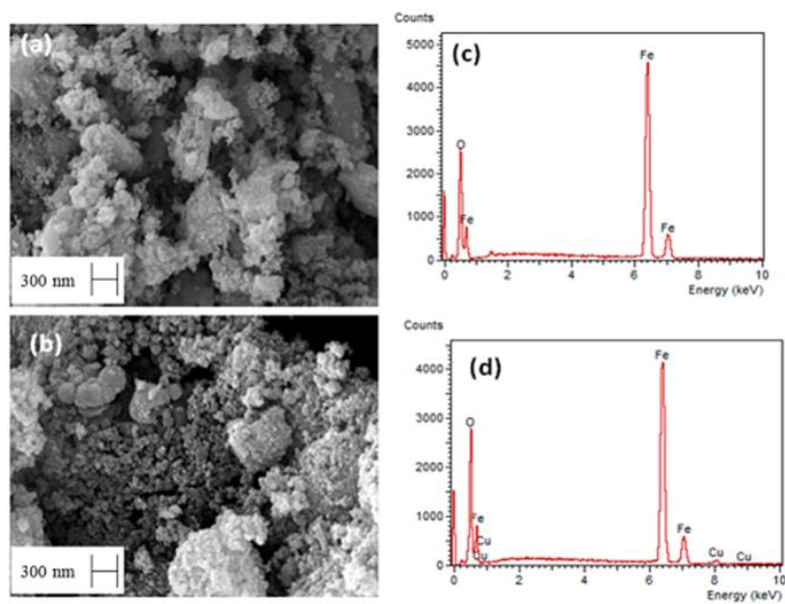


Fig. 2 SEM images and EDX spectra of (a, c) undoped and (b, d) Cu-doped catalysts.

In order to verify the distribution of the elements Cu, Fe and O in the Cu-doped catalyst, an EDX mapping was made in an area of 53 x 53 μm with magnification of 7000 x (Fig. 3). The images showed that the Fe, Cu and O are well dispersed in whole of the sample, suggesting that the polymeric method of synthesis proposed in this work allowed a good dispersion of Cu in the matrix of iron oxide (Fig. 3d).

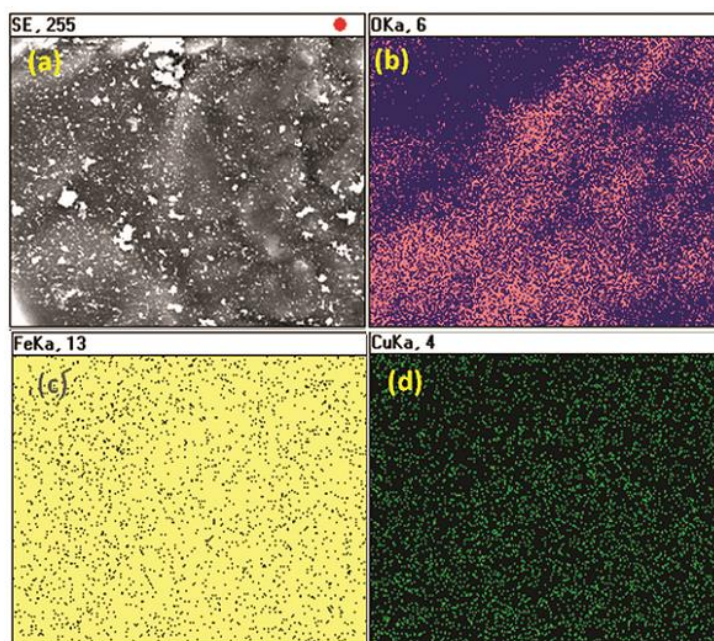


Fig. 3 EDX mapping images of the Cu-doped catalyst

To better understand the effect of Cu doping on the structure of the synthesized iron oxides phases, powder XRD analyses were performed. The qualitative analysis of the XRD patterns of the undoped and Cu-doped catalyst indicated that the maghemite (JCPDS 25–1402) and hematite (JCPDS 13–534) are the crystalline phases in both samples. The subsequent Rietveld refinement of XRD

data with Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt * Axial divergence asymmetry peak fitting gave the structural parameters and the refinement reliability factors, which are summarized in Table 2. Fig. 4 shows the refinement of XRD patterns of the undoped and Cu-doped catalysts. The Rietveld refinement yielded a goodness of fit indicator, S, of approximately 1.4 for both samples, indicative of good quality refined models. The lattice parameters “a” and “c” of the hexagonal unit cell of hematite did not change after the Cu doping, indicating that the Cu^{2+} ions did not replace the Fe^{3+} ions in the hematite structure. On the other hand, the tetragonal unit cell of maghemite in the Cu-doped catalyst is strongly distorted, decreasing in “a” direction and increasing in “c” direction (Fig. 5). This suggests the substitution of Fe^{3+} by Cu^{2+} ions in maghemite structure. The high spin Fe^{3+} ionic radius on octahedral coordination is 65 pm while the ionic radius for Cu^{2+} is 73 pm. To keep the charge balance, 3Cu^{2+} are required for each 2Fe^{3+} , and as a result of this replacement, a strong structural distortion in the maghemite structure was observed. The quantitative analysis of the XRD patterns showed that the undoped catalyst is formed by 41 wt.% maghemite and 59 wt.% hematite, whereas the maghemite content in the Cu-doped catalyst increased to 69.5 wt.% and the hematite amount decreased to 30.5 wt.%, suggesting that the Cu^{2+} ions play a significant role in the stabilization of the maghemite structure under heating in air atmosphere.

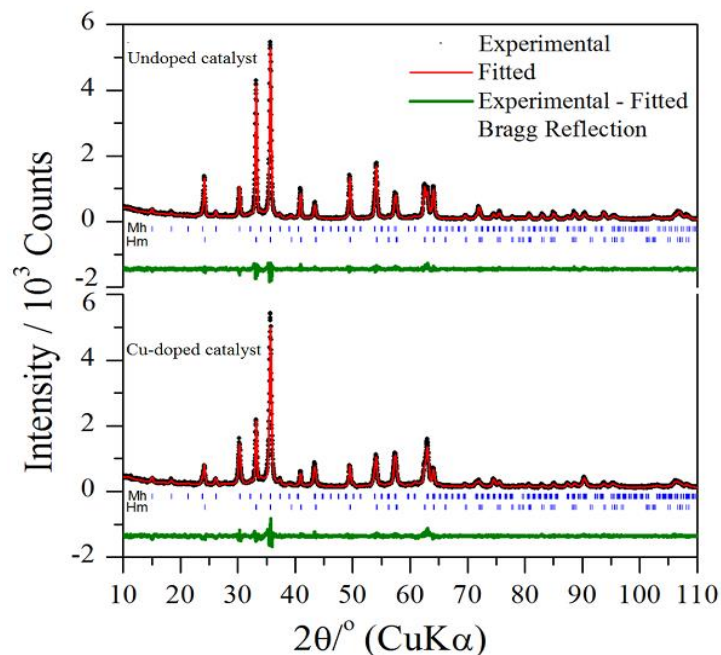


Fig. 4 Rietveld refinement of the powder XRD patterns of the undoped and Cu-doped catalyst

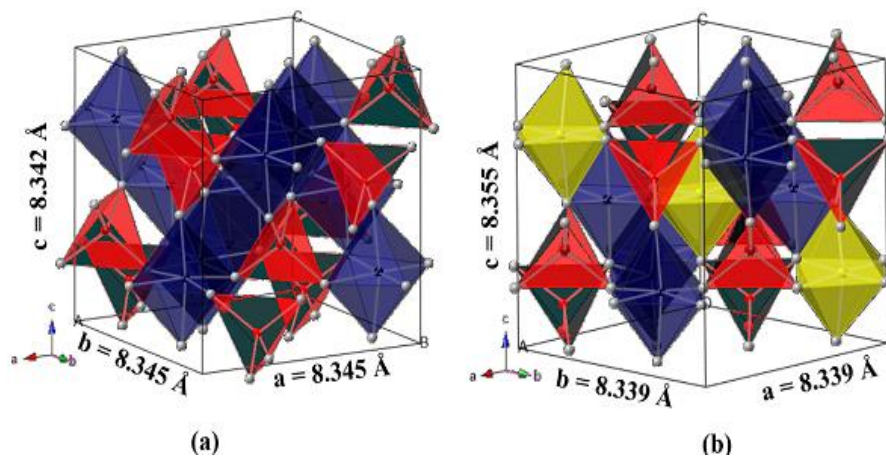


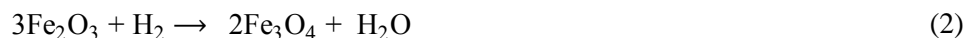
Fig. 5 Crystallographic structure of (a) undoped tetragonal maghemite, and (b) Cu-doped tetragonal maghemite.

Blue polyhedra = Fe³⁺ octahedral sites, Red polyhedra = Fe³⁺ tetrahedral sites, and Yellow polyhedra = Cu²⁺ octahedral sites.

Table 2. Crystallographic phase, lattice parameters, and agreement factors for the refinements obtained from the Rietveld refinement of the undoped and Cu-doped maghemite.

Sample	Space Group	Lattice parameter/Å	Phase	Agreement Factors					Phase percentual / wt. %	
				R_F	R_B	R_{wp}	R_{exp}	S		χ^2
Undoped	P43212	a = 8.3452(9) c = 8.3423(9)	γ -Fe ₂ O ₃	5.04	5.26					40.8(3)
						9.15	6.61	1.38	1.91	
	R-3c	a = 5.0330(1) c = 13.7509(3)	α -Fe ₂ O ₃	2.90	3.37					59.2(3)
Cu-doped	P43212	a = 8.3393(5) c = 8.3552(8)	γ -Fe ₂ O ₃	4.82	5.19					69.5(3)
						8.38	5.94	1.41	1.99	
	R-3c	a = 5.0332(1) c = 13.7504(5)	α -Fe ₂ O ₃	3.16	3.84					30.5(2)

The TPR profiles for the undoped and Cu-doped catalysts are displayed in Fig. 6a. It is observed that the undoped catalyst presents three main peaks of reduction centered at 406, 652, and 801°C. The first reduction stage that occurs at 406°C is due to the chemical reduction of hematite and maghemite into magnetite Eq.(2). The reduction peak centered at 652°C is assigned to the reduction of magnetite into wüstite Eq. (3), followed by the wüstite reduction into metal iron Eq.(4).^{33,34}



In contrast, the Cu-doped catalyst exhibited a significant decreasing in the reduction temperature of Fe^{3+} species. The deconvolution of the TPR profile of Cu-doped catalyst (Fig. 6b) revealed five reduction peaks. The first peak at approximately 180°C is attributed to the reduction of copper. In addition, it can be noted that the three first peaks are due to the reduction of hematite and maghemite into magnetite. The smaller reduction temperatures compared with the undoped catalyst (406°C) may be assigned to a small particle size of the iron oxides and the Cu doping of maghemite in the Cu-doped catalyst. Studies of Khan and Smirniotis³⁵ showed that the addition of ions Cu in iron oxides favors the reducibility of the species Fe^{3+} to Fe^{2+} . Moreover, doping with Cu increases the mobility of oxygen and hydroxyl groups in the iron oxides framework, thus making their reduction easier.³⁵

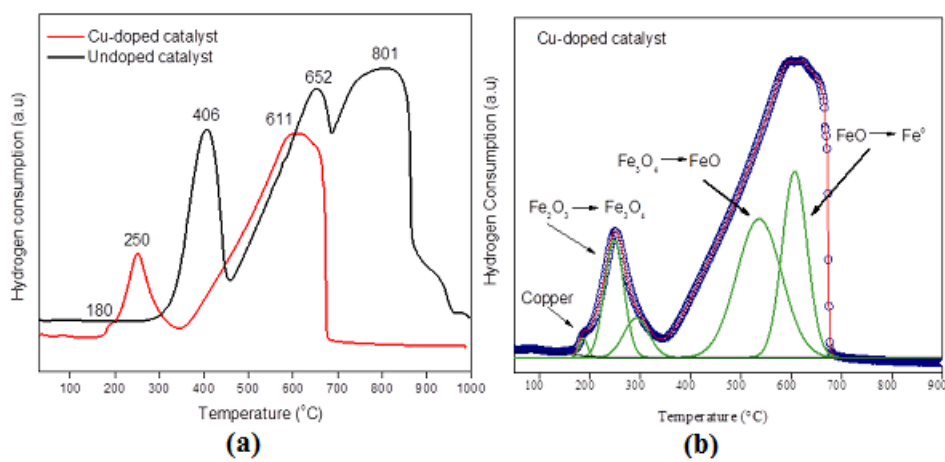


Fig.6 (a) Temperature-programmed reduction of the undoped and Cu-doped catalysts, and (b) deconvolution of the main reduction peaks of the Cu-doped catalyst.

To better understand the TPR profiles observed in Fig. 6, analyses of X-Ray diffraction were made *in situ* in an H_2 reducing atmosphere (Fig.7). It was noted that from 200°C to 400°C, a gradual displacement for smaller Bragg angles of the diffraction peaks of maghemite (M) and hematite (H) due to the partial reduction of Fe^{3+} ions in the structure of hematite and maghemite. After 400°C, the Fe^{3+} oxides are reduced by hydrogen producing magnetite (Fe_3O_4). At temperatures higher than 500°C, the diffraction peaks due to maghemite and hematite disappeared entirely, indicating the complete conversion of hematite and maghemite, as also verified by TPR.

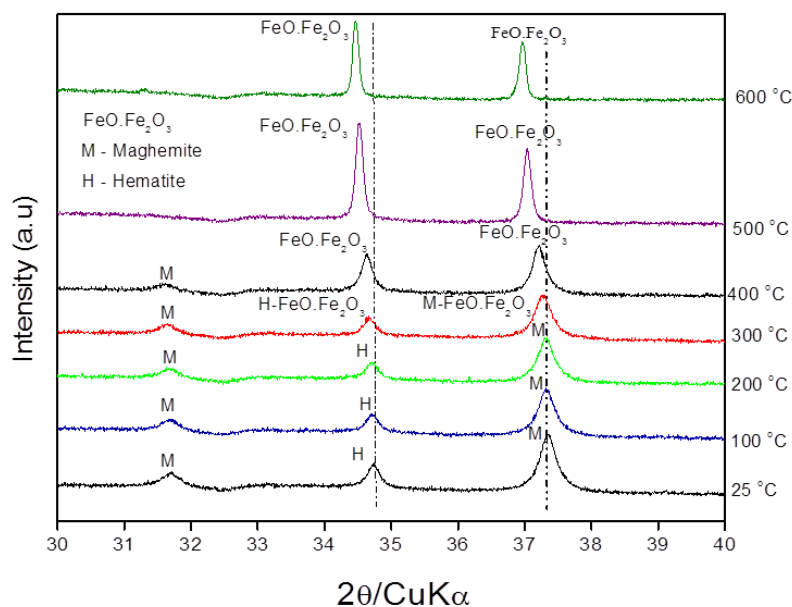


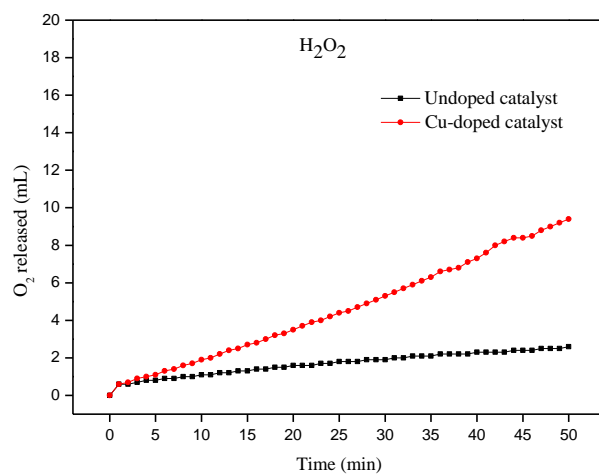
Fig.7 XRD patterns of the Cu-doped catalyst obtained by *in situ* H₂ reducing atmosphere using synchrotron source ($\lambda = 1.5498 \text{ \AA}$).

Catalytic tests of H₂O₂ decomposition

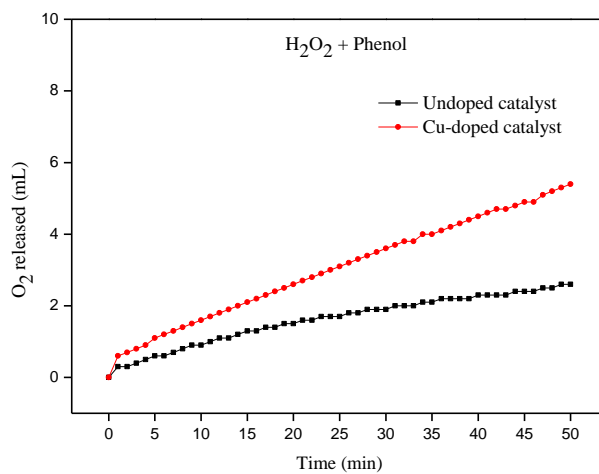
The profiles of H₂O₂ decomposition are presented in Fig. 8. It can be seen in Fig. 8a that the Cu doping significantly improved the O₂ evolution from H₂O₂ compared with the undoped catalyst. It suggests that the Cu²⁺ ions play a fundamental role in the catalytic activity of the materials. Experiments using phenol as a radical scavenger were performed to study the mechanism of H₂O₂ decomposition in the presence of the undoped and Cu-doped catalysts. It was observed in Fig.8b that the phenol did not affect the H₂O₂ decomposition significantly in the presence of the undoped catalyst. On the other hand, it strongly inhibited the O₂ evolution from H₂O₂ decomposition catalyzed by Cu-doped material. The reduction of approximately 50% in the O₂ evolution after 50

minutes of reaction suggests that the mechanism of H_2O_2 decomposition on the Cu-doped catalyst takes place via formation of radicals as intermediate species. Thus, once the radical is formed it can react in a competitive pathway with the phenol, decreasing the O_2 evolution. Moreover, these results indicate that the Cu^{2+} ions are essential to decompose H_2O_2 via a radical mechanism.

The contents of Fe and Cu leached from the materials were quantified by AAS. The results indicated that the iron content in solution was below the detection limit of AAS (detection limits for iron $0.0062 \mu\text{g ml}^{-1}$) whereas the Cu content in solution was 1.7 ppm (detection limits for copper $0.04 \mu\text{g ml}^{-1}$). These data suggest that the H_2O_2 decomposition may occur on the surface of the catalysts rather than in solution.



(a)



(b)

Fig. 8 (a) Decomposition of H_2O_2 in the presence of catalysts (b) Decomposition of H_2O_2 in the presence of catalysts and phenol. (Data: $25^\circ C$, 5 mL H_2O ; 30 mg of catalyst; 2 mL H_2O_2 50% (v/v); 5 mL of 50 $mg L^{-1}$ phenol).

The catalytic tests were realized to degradation phenol in the presence of H_2O_2 (Fig. 9).

The Cu-doped catalyst showed better performance in the degradation of the pollutant over time compared to undoped catalyst. In the absence of copper the ability of maghemite to degrade phenol remained at values close to 16 and 17%. However, after the addition this metal, about 32% degradation was obtained initially, this value increased to 45% with 30 minutes of reaction and remained constant to the end of the process. Through these data, it was observed that the addition of copper makes the most active catalyst for the degradation of phenol molecule, since it makes faster reaction, thus optimizing the process. It is estimated that this behavior also occur in the presence of other organic pollutants.

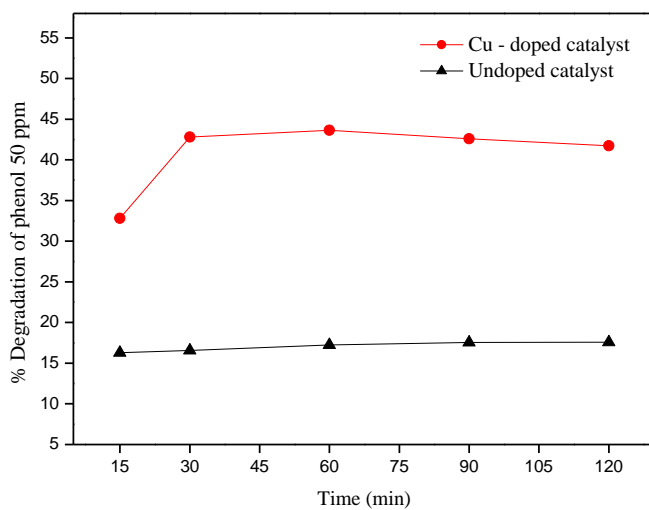


Fig. 9 Performance of catalysts in the phenol degradation

Theoretical study of the mechanism of H₂O₂ decomposition

The surface of maghemite and Cu-doped maghemite catalysts were modeled in the index plane (311), once the energy of this plane is 48.85 and 100.78 kcal mol⁻¹ lower than the energy of the planes (220) and (440), in undoped maghemite, and 55.21 and 122.80 kcal mol⁻¹ in Cu-doped maghemite, respectively. The order of increasing energy values found, $E_{311} < E_{220} < E_{440}$ is according to experimental studies of X-ray diffraction of this material (Fig. 4)

The improved catalytic activity of Cu-doped catalyst may occur due to changes in the electronic properties of maghemite. In fact, the map of electronic densities indicates more positive regions (lesser electronic density) close to Cu ions (Fig.10b). In this way, we may infer that the Cu is more susceptible to interact with the molecule of hydrogen peroxide than the iron ions, thus favoring the occurrence of the Fenton-like process.

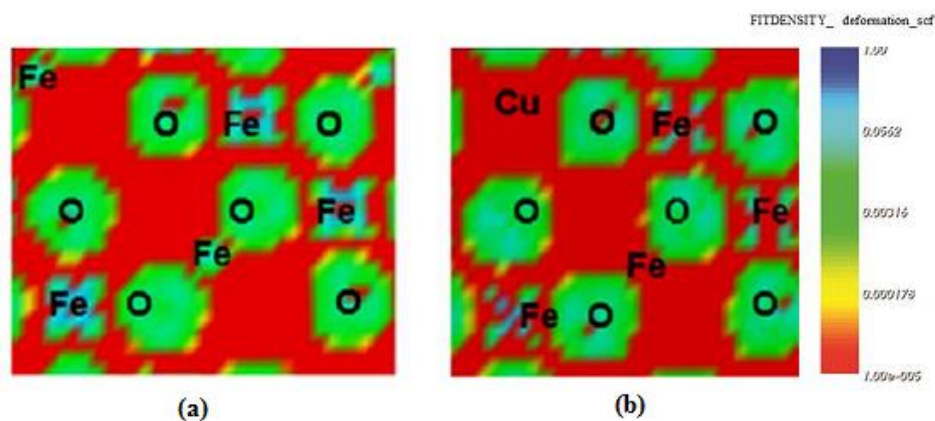


Fig.10 Density of charge of Fe, O, and Cu atoms in the (a) undoped maghemite, and (b) Cu-doped maghemite. Red and green indicate regions of low and high density electronics, respectively

To investigate the mechanism involved in the decomposition of H_2O_2 via radical generation, the molecule of hydrogen peroxide was placed on the surface of the catalysts (Fig.11).

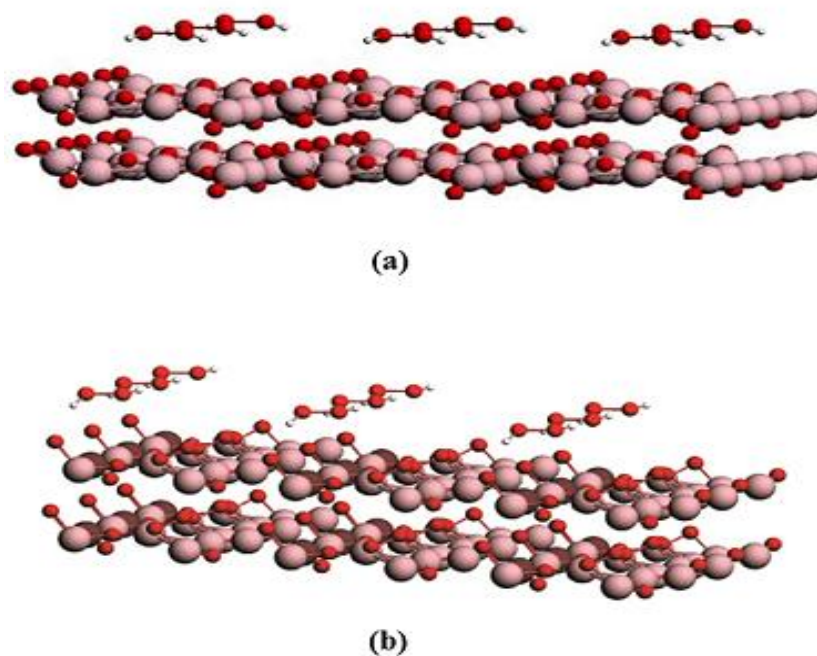


Fig.11 Illustration of the interaction between hydrogen peroxide and the surface of (a) undoped maghemite, and (b) Cu-doped maghemite. Atoms: red = oxygen, white = hydrogen, pink = iron, and brown = copper.

Different routes of reaction were investigated to obtain the HO^\bullet radicals by the most thermodynamically favorable way (Fig.12). In all the analyzed cases, it was considered the interaction between the oxygen atoms of hydrogen peroxide and the metal on the catalyst surface, which produced the complex HO—M—OH and the peroxy groups M—O—O—M , $\text{M—H}_2\text{O}_2$, M—OOH .

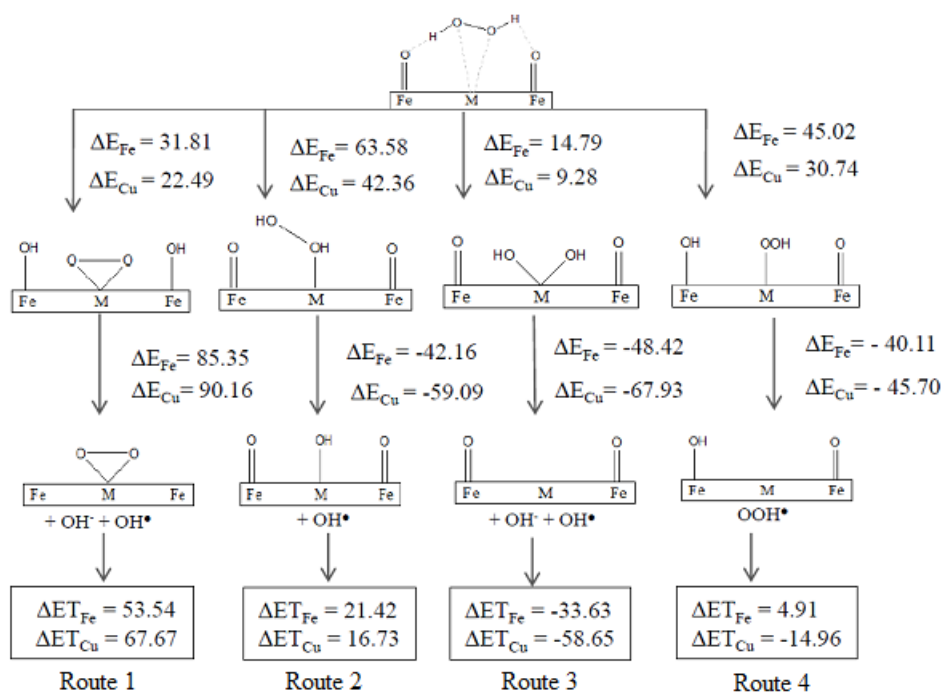


Fig.12 Mechanisms of H_2O_2 decomposition on the catalyst surface. The energy values in each step are given in kcal mol^{-1} regarding the formation of intermediate. ΔE_{T} = Total energy involved in the process. M = Cu for the Cu-doped catalyst, and M = Fe for the undoped catalyst

The thermodynamic study of the reactions involved in the catalytic process of H_2O_2 decomposition allowed us to observe that in all the suggested routes, the first intermediate complexes formed become more stable in the presence of Cu^{2+} ions. It may be due to the formation of more positive regions around the Cu atoms on the catalyst surface (Fig.10b), as previously discussed.

Based on theoretical calculations of the thermodynamic parameters of the H_2O_2 decomposition over the catalysts surfaces, we verified that the generation of HO^\bullet radicals occurs preferentially by the route 3 (Fig.13), which is

the most influenced by Cu^{2+} ions, once the energy is reduced in $25.02 \text{ kcal mol}^{-1}$ in the presence of the dopant.

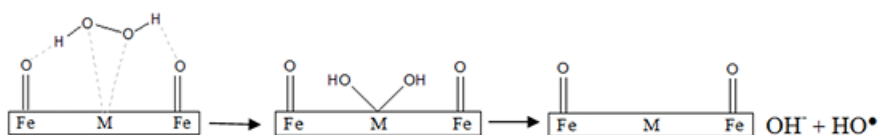


Fig.13 The most favorable route for the generation of HO^\bullet radicals from the H_2O_2 decomposition on the catalyst surface.

The favoring of this way over the others may be initially explained by the fact that the O-O chemical bond of the peroxide is unstable and easily broken into reactive radicals via a homolytic cleavage.³⁶

The route 1 has the lowest probability for the generation of HO^\bullet radical (Fig.14). By this route, (-OH) groups are formed by bonds between hydrogen atoms of hydrogen peroxide and oxygen atoms of the catalyst, consequently, they are less willing to leave the surface. Another factor which may explain the absence of this route is the formation of three-membered ring, capable of tensioning the compound.



Fig.14 Route 1, less favorable to the generation of HO^\bullet radicals from the H_2O_2 decomposition on the catalyst surface.

The route 2 is probably limited in the first stage of the mechanism, due to formation of a cationic compound. This step is difficult to occur, since it requires a large amount of energy.

By the route 4, the hydroperoxide (HOO^\bullet) radicals may be produced. They may react with the Fe^{3+} species generating Fe^{2+} ions, which are more reactive in Fenton processes. In this route, the complex formed, as well as those responsible for the generation of (HO^\bullet), presented greater stability after Cu doping.



Conclusions

Undoped and Cu-doped iron oxides catalysts were prepared by a simple polymeric method. The catalysts are constituted of hematite and maghemite, but the Rietveld refinement of the XRD data confirmed that only maghemite was doped with Cu^{2+} ions. The EDX mapping confirmed the good dispersion of Cu in the maghemite surface, which was essential to obtain an active catalyst for the H_2O_2 decomposition. Catalytic tests of H_2O_2 decomposition suggests that the Cu ions in the maghemite structure are the active site for O_2 evolution, but in the presence of phenol the H_2O_2 was strongly inhibited, suggesting a radical mechanism. The phenol degradation kinetics confirmed that the doping of maghemite with Cu^{2+} brings improvements in catalytic activity of the same. In the analyzed period, the Cu-doped catalyst showed excellent performance at all times, reaching 45% of degradation. Theoretical calculations indicate that Cu - doping in maghemite produces low electronic density sites , indicating that the Cu^{2+} ions are more likely to react with the hydrogen peroxide, thus favoring the formation of intermediates which then will decompose forming the radical HO^\bullet . This simple strategy can be extended to other materials for the production of heterogeneous catalysts active in environmental recovery processes

Acknowledgements

Authors thank the Brazilian funding agencies FAPEMIG, CNPq, and FAPESP as well as Federal University of Lavras and the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS) in Campinas, Brazil, for the XPD analyses.

Conflicts of Interest

Authors declare that there are no conflicts of interest regarding the publication of this paper.

References

1. C. de Fraiture and D. Wichelns, *Agric. Water Manage.*, 2010, **97**, 502-511.
2. G.M. Zhou and H.H.P. Fang, *Bioresour. Technol.*, 1997, **61**, 47-52.
3. R. Guerra, *Chemosphere*, 2001, **44**, 1737-1747.
4. M. Gonçalves, M.C. Guerreiro, L.C.A. Oliveira and C.L. Da Rocha, *Quim. Nova*, 2008, **31**, 1636-1640.
5. R.F.P. Nogueira and W.F. Jardim, *Quim. Nova*, 1998, **21**, 69-72.
6. R.F. Pupo Nogueira, A.G. Trovó, M.R.A. Da Silva, R.D. Villa and M.C. De Oliveira, *Quim. Nova*, 2007, **30**, 400-408.
7. D.L. Pardieck, E.J. Bouwer and A.T. Stone, *J. Contam. Hydrol.*, 1992, **9**, 221-242.
8. F. Haber and J. Weiss, *Proc. of the R. Soc. of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.*, 1934, **147**, 332-351.
9. M.C. Pereira, L.C.A. Oliveira and E. Murad, *Clay Miner.*, 2012, **47**, 285-302.
10. M.C. Pereira, C.M. Tavares, J.D. Fabris, R.M. Lago, E. Murad and P.S. Criscuolo, *Clay Miner.*, 2007, **42**, 299-306.
11. A.L. Andrade, D.M. Souza, M.C. Pereira, J.D. Fabris and R.Z. Domingues, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2009, **9**, 3695-3699.

12. M.C. Pereira, L.C.D. Cavalcante, F. Magalhães, J.D. Fabris, J.W. Stucki, L.C.A. Oliveira and E. Murad, *Chem. Eng. J.*, 2011, **166**, 962-969.
13. I.S.X. Pinto, P.H.V.V. Pacheco, J.V. Coelho, E. Lorençon, J.D. Ardisson, J.D. Fabris, P.P. de Souza, K.W.H. Krambrock, L.C.A. Oliveira and M.C. Pereira, *Appl. Catal. B Environ.*, 2012, **119-120**, 175-182.
14. L.C.A. Oliveira, J.D. Fabris and M.C. Pereira, *Quim. Nova*, 2013, **36**, 123-130.
15. E. Romero, R. Soto, P. Durán, J. Herguido and J.A. Peña, *Int J Hydrogen Energy*, 2012, **37**, 6978-6984.
16. L.C.A. Oliveira, M. Gonçalves, D.Q.L. Oliveira, A.L.N. Guarieiro and M.C. Pereira, *Quim. Nova*, 2007, **30**, 925-929.
17. L.C.R. Esteves, T.R.O. Oliveira, E.C. Souza, Jr., C.A. Bomfeti, A.M. Gonçalves, L.C.A. Oliveira, F. Barbosa, Jr., M.C. Pereira and J.L. Rodrigues, *Talanta*, 2015, **135**, 75-80.
18. H.S. Oliveira, L.C.A. Oliveira, M.C. Pereira, J.D. Ardisson, P.P. Souza, P.O. Patrício and F.C.C. Moura, *New J. Chem.*, 2015, **39**, 3051-3058.
19. T.D.S. Rocha, E.S. Nascimento, A.C. Da Silva, H.D.S. Oliveira, E.M. Garcia, L.C.A. De Oliveira, D.S. Monteiro, M. Rodriguez and M.C. Pereira, *RSC Adv.*, 2013,**3**, 20308-20314.
20. A.C. Silva, R.M. Cepera, M.C. Pereira, D.Q. Lima, J.D. Fabris and L.C.A. Oliveira, *Appl. Catal. B Environ.*, 2011, **107**, 237-244.
21. A.D. Bokare and W. Choi, *J. Hazard. Mater.*, 2014, **275**, 121-135.

22. A. Aguiar, A. Ferraz, D. Contreras, J. Rodríguez, *Quim. Nova*, 2007, **30**, 623-628.
23. S. Caudo, G. Centi, C. Genovese and S. Perathoner, *Top. Catal.*, 2006, **40**, 207-219.
24. J.L. Sotelo, G. Ovejero, F. Martínez, J.A. Melero and A. Milieni, *Appl. Catal. B Environ.*, 2004, **47**, 281-294.
25. J.F. Perez-Benito, *J. Inorg. Biochem.*, 2004, **98**, 430-438.
26. M.N. Timofeeva, S.T. Khankhasaeva, E.P. Talsi, V.N. Panchenko, A.V. Golovin, E.T. Dashinamzhilova and S.V. Tsybulya, *Appl. Catal. B Environ.*, 2009, **90**, 618-627.
27. S. Rahim Pouran, A.A. Abdul Raman and W.M.A. Wan Daud, *J. Clean. Prod.*, 2014, **64**, 24-35.
28. X. Zhang, Y. Ding, H. Tang, X. Han, L. Zhu and N. Wang, *Chem. Eng. J.*, 2014, **236**, 251-262.
29. H. Tu, X. Liu and Q. Yu, *J Power Sources*, 2011, **196**, 3109-3113.
30. L.S. Clesceri, A.R. Greenberg, R.R. Trussell (eds.). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 1989, 17. 4AA
31. G. Te Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J Baerends, C. Fonseca Guerra, S.J.A. Van Gisbergen, J.G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.*, 2001, **22**, 931-967.
32. J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys Rev Lett*, 1996, **77**, 3865-3868.

33. L.C.A. Oliveira, R.V.R.A. Rios, J.D. Fabris, V. Garg, K. Sapag and R.M. Lago, *Carbon*, 2002, **40**, 2177-2183.

34. R.C.C. Costa, F.C.C. Moura, J.D. Ardisson, J.D. Fabris and R.M. Lago, *Appl. Catal. B Environ.*, 2008, **83**, 131-139.

35. A. Khan and P.G. Smirniotis, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2008, **280**, 43-51.

36. S.C. Middleburgh, K.P.D. Lagerlof and R.W. Grimes, *J Am Ceram Soc*, 2013, **96**, 308-311.

(Versão preliminar)

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Tendo em vista os resultados obtidos até o momento, podemos dizer que o objetivo central do trabalho, que se refere à otimização da atividade catalítica da maghemita em processos Fenton heterogêneo mediante dopagem com cobre, foi alcançado. A inserção desse segundo metal na estrutura do óxido de ferro é, de fato, uma alternativa bastante promissora. Por meio dos testes catalíticos de decomposição do peróxido de hidrogênio na presença do contaminante pôde-se confirmar a ocorrência de um mecanismo radicalar. As cinéticas de degradação do fenol, molécula modelo que é composição básica de diversos poluentes orgânicos, trouxeram dados satisfatórios referentes à atuação do catalisador modificado. Caracterizações experimentais e teóricas permitiram compreender as mudanças estruturais que justificam esse comportamento e, além disso, os cálculos computacionais possibilitaram propor as vias mecanísticas envolvida na geração dos radicais hidroxilas, análise que não é comumente realizada, principalmente, envolvendo catalisadores sólidos. Espera-se que esta pesquisa contribua para o surgimento de novos catalisadores heterogêneos cada vez mais eficientes na área de remediação ambiental.