



STEFANIA LIMA VIEIRA

**ÓXIDOS DE FERRO SINTETIZADOS A PARTIR DE FERRO
METÁLICO E SUAS APLICAÇÕES EM CATÁLISE**

LAVRAS - MG

2018

STEFANIA LIMA VIEIRA

**ÓXIDOS DE FERRO SINTETIZADOS A PARTIR DE FERRO METÁLICO E SUAS
APLICAÇÕES EM CATÁLISE**

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

Prof. Dr. Mario César Guerreiro

Orientador

LAVRAS - MG

2018

Vieira, Stefania Lima.

Óxidos de ferro sintetizados via ferro metálico e suas aplicações em catálise. / Stefania Lima Vieira. - 2018.
59 p. : il.

Orientador(a): Mário César Guerreiro.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2018.

Bibliografia.

1. Química ambiental. 2. Catálise. 3. Óxidos de ferro. I. Guerreiro, Mário César. II. Título.

STEFANIA LIMA VIEIRA

**ÓXIDOS DE FERRO SINTETIZADOS A PARTIR DE FERRO METÁLICO E SUAS
APLICAÇÕES EM CATÁLISE**

**IRON OXIDES SYNTHETIZED FROM METALLIC IRON AND THEIR
APPLICATIONS IN CATALYSIS**

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

Aprovada em 20 de julho de 2018

Dr. Jonas Leal Neto UFLA

Dra. Maria Cristina Silva UFSJ

Prof. Dr. Mário César Guerreiro

Orientador

LAVRAS- MG

2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me iluminar nos momentos mais difíceis, renovando minha esperança. À minha família, por me apoiar e motivar sempre em todas escolhas e decisões, e por oferecerem também base sólida de amor e carinho. Sempre serei grata também às minhas avós, lição diária de como enfrentar a vida sempre com bom-humor, companheirismo, respeito e fé. À minha irmã Alana, pelo exemplo de determinação. Ao meu noivo, Roberto, por me entender e me contagiar com seu otimismo.

Agradeço também às minhas amigas, por estarem sempre dispostas a me ouvir e me ajudar em todos os momentos. Ao pessoal do laboratório, em especial Marcela e Maísa, que são presentes que a vida me deu, além de todos que contribuíram para a minha melhora na esfera profissional e pessoal, como Júlia, Lara, Amanda, Ester, Will, Elton, Grasi, Mozart, Marco, Aline, Kassi e o Rafa, que ajudou imensamente no meu trabalho. Manifesto também minha gratidão ao meu orientador Mário Guerreiro, por todos ensinamentos, por me apoiar em minhas decisões e me motivar a traçar meu próprio caminho.

Deixo também meu agradecimento a todo pessoal de Mariana, pela imenso aprendizado e vivência e ao pessoal da UFOP, por toda ajuda e paciência. Por fim, agradeço à Universidade Federal de Lavras, local que me proporcionou excelentes bases para me desenvolver como profissional, e ao Departamento de Química, por todas oportunidades. À CAPES, CNPQ e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho realizou-se a síntese de óxidos de ferro magnéticos por meio da reação de ferro metálico com ácido clorídrico e ácido oxálico (MagA), sendo os materiais formados comparados àqueles sintetizados empregando-se cloreto de ferro II como sal precursor (MagS). Alguns materiais foram também dopados com níquel (MagANi e MagSNi). As caracterizações foram realizadas pelas técnicas de DRX, FTIR, MEV, TGA, Espectroscopia Raman e FRX, que indicaram presença de magnetita, maghemita e hematita nos materiais. Para avaliação da atividade catalítica foram realizados testes de decomposição de peróxido de hidrogênio na presença de água e compostos orgânicos, além de testes de descoloração de azul de metileno (AM) 10 mg L⁻¹ e preto remazol (REM) 10 mg L⁻¹ pela reação Fenton por um período de 180 min. Foi também avaliada a capacidade adsorção dos materiais. Todos apresentaram capacidade de degradação de 90% do composto azul de metileno, e baixa remoção do corante preto remazol. Para a adsorção, os testes resultaram em aproximadamente 80% de remoção do azul de metileno em 180 min para os materiais sem níquel e 55% de remoção do corante para os materiais contendo níquel. De maneira geral, os materiais sofreram lixiviação, com exceção do material MagA, sendo este mais indicado para aplicação em processo Fenton heterogêneo devido a seu baixo custo e bons resultados para a remoção do AM e do REM.

Palavras-chaves: Magnetita. Fenton. POA. Corantes. Azul de Metileno.

ABSTRACT

In this paper iron oxides were synthesized through the reaction of iron in hydrochloric acid and oxalic acid (MagA). The materials formed were compared to those synthesized using iron chloride II as precursor salt (MagS). Some materials were doped with nickel (MagANi e MagSNi). The materials were characterized by XRD, FTIR, SEM, TGA, FRX and Raman Spectroscopy, which indicated the presence of magnetite, maghemite and hematite in the materials. The catalytic capacity was evaluated by hydrogen peroxide decomposition in presence of water and organic compounds and discoloration tests of methylene blue (AM) 10 mg L⁻¹ and black remazol (REM) 10 mg L⁻¹ through the Fenton reaction during 180 min. The adsorption capacity was also evaluated. All materials presented 90% degradability of blue methylene compound, and low removal of remazol black dye. For adsorption, the tests resulted in approximately 80% removal of methylene blue in 180 min for the MagS and MagA catalysts and 55% dye removal for metal doped catalysts. Most of the catalysts presented leaching, excepted for MagA, which is more suitable for application in heterogeneous Fenton process due to its low cost and good results for dye degradation of AM and REM.

Keywords: Magnetite. Fenton. AOP. Dyes. Methylene Blue.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	10
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	12
2.1 A química e a questão ambiental.....	12
2.2 Catálise e aplicações.....	13
2.3 Óxidos de ferro como catalisadores.....	15
2.4 Métodos de síntese de óxidos de ferro.....	18
2.5 Processos Oxidativos Avançados.....	21
2.6 Processo Fenton.....	23
2.7 Corantes.....	24
3 OBJETIVOS.....	27
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4.1 Síntese dos materiais.....	28
4.1.1 Síntese via ferro metálico.....	28
4.1.2 Síntese via sal precursor.....	28
4.2 Caracterização dos materiais.....	30
4.2.1 Difractometria de Raios X.....	30
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	30
4.2.3 Espectroscopia vibracional na região do IV.....	30
4.2.4 Fluorescência de Raio X.....	30
4.2.5 Espectroscopia Raman.....	31
4.2.6 Análise Termogravimétrica.....	31
4.3. Testes Catalíticos.....	32
4.3.1 Decomposição de peróxido em água.....	33
4.3.2 Decomposição de peróxido em meio orgânico.....	33
4.3.3 Avaliação em processos catalíticos.....	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1 Caracterização dos materiais.....	36
5.1.1 Espectroscopia vibracional na região do IV.....	36
5.1.2 Análise de Difractometria de Raios X.....	36
5.1.3 Espectroscopia Raman.....	38

5.1.4	Análise Termogravimétrica.....	40
5.1.5	Fluorescência de Raio X.....	42
5.1.6	Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura.....	42
5.2	Testes catalíticos.....	45
5.2.1	Decomposição de Peróxido de Hidrogênio.....	45
5.2.2	Degradação, adsorção e ciclos.....	48
6	CONCLUSÃO.....	54
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55

1 INTRODUÇÃO

O intenso desenvolvimento tecnológico e industrial dos séculos XX e XXI permitiu que a população tivesse acesso a uma quantidade cada vez maior de produtos e informações, o que simplificou e melhorou a vida da sociedade de diversas formas. Entretanto, como consequência observou-se uma intensa degradação do ambiente, com a redução drástica de recursos naturais e intensa poluição de águas, do solo e do ar. Dessa maneira, um dos grandes desafios da humanidade é conciliar o necessário desenvolvimento social e econômico com a preservação dos recursos naturais.

Dessa forma, o conhecimento de diversas áreas tem sido direcionado para desenvolver soluções no contexto ambiental, como o tratamento ou reaproveitamento de resíduos gerados pelas diversas atividades produtivas. A química tem papel fundamental nesse cenário, visto que o conhecimento de reações de degradação e conversão pode permitir sua aplicação em processos que transformam substâncias de pouco interesse e elevado impacto ambiental em outras que tenham menor impacto ou maior possibilidade de aplicação.

Esse trabalho abordará mais especificamente a área da química conhecida como catálise, a qual utiliza a ação de catalisadores para aumentar a eficiência das reações. Outra aplicação possível é utilizar resíduos de produtos industriais para a síntese de novos materiais que possam ser aplicados em reações de interesse.

A catálise pode ser classificada, resumidamente, em dois tipos: heterogênea, em que se usa um catalisador em fase diferente dos reagentes, e homogênea, em que se usa o catalisador e reagentes na mesma fase.

Os catalisadores sólidos óxidos de ferro possuem ampla aplicação, além de baixo valor, alta disponibilidade e facilidade de síntese em laboratório. Dentre as diferentes fases que podem ser encontradas naturalmente no meio ambiente ou sintetizadas, a magnetita se destaca por apresentar propriedades magnéticas, o que permite que essa seja removida de soluções com o auxílio de um ímã, e reutilizada. Ademais, esse óxido pode ser utilizado como catalisador em uma grande variedade de reações.

Além disso, ao sintetizar óxidos de ferro em laboratório, é possível promover alterações que potencializem seu uso como catalisador. Dentre as diversas possibilidades, pode-se citar a dopagem com metais de transição, que pode promover alterações na estrutura ou superfície do óxido e aumento na capacidade catalítica.

Dentre as rotas clássicas utilizadas para sintetizar óxidos de ferro em laboratório, o mais comum é o método de coprecipitação. Entretanto, tal método possui a desvantagem de utilizar grandes quantidades de reagentes e água no processo. Ademais, esse utiliza de sais de ferro, que tem preços relativamente altos.

Devido à grande diversidade de aplicações, tem-se procurado obter novas rotas de síntese de óxidos de ferro, com o objetivo de reduzir o custo, tempo e a quantidade de reagentes gastos em relação as rotas convencionais, o que reduz o impacto ambiental do processo.

O foco deste trabalho será uma nova rota de síntese, que utiliza da reação de ferro metálico com ácido clorídrico e ácido oxálico, visando a obtenção de magnetita. Tal rota, além de ser inovadora, oferece como vantagem a redução de custos e de resíduos gerados em relação as rotas tradicionais. Além disso, será realizada a dopagem com níquel, a qual pode melhorar a capacidade de atuação do óxido de ferro como catalisador.

Os óxidos de ferro podem ser aplicados como catalisadores em diferentes reações, como os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA). Esses processos objetivam a formação de espécies de alto poder oxidativo, principalmente o radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$), que tem o potencial de degradar moléculas de difícil decomposição e obter produtos que possam ser reaproveitados ou descartados no meio ambiente sem causar danos (em alguns casos, ocorre à completa mineralização). O POA utilizado neste trabalho será a reação Fenton, que utiliza compostos de ferro ou ferro metálico em presença do peróxido de hidrogênio para a geração do radical hidroxila. Essa reação será testada para a oxidação do corante têxtil azul de metileno, como forma de avaliar o potencial e as características catalíticas dos óxidos de ferro formados através da nova rota de síntese.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 A química e a questão ambiental

O mundo vive atualmente um dilema: a intensa evolução industrial e tecnológica foi capaz de proporcionar uma revolução no modo de vida de grande parte da sociedade, facilitando muitos aspectos do cotidiano. Por outro lado, houve também uma intensa degradação do ambiente, e o uso não racional dos recursos naturais reduziu drasticamente a disponibilidade desses. Logo, o grande desafio da atualidade é encontrar maneiras de conciliar o desenvolvimento com a preservação do ambiente, de forma a não esgotar os recursos naturais disponíveis no planeta e não permitir que a poluição prejudique a saúde e qualidade de vida dos seres vivos. Este objetivo foi muito bem descrito pela ONU em 1987, que definiu o significado de desenvolvimento sustentável como: “aquele que atende as necessidades das gerações atuais sem comprometer a capacidade das gerações futuras de atenderem as suas necessidades e aspirações”. (BRUNDTLAND, 1987).

Apesar dos intensos esforços para reduzir os impactos ambientais das atividades antrópicas, esses persistem e em alguns locais ainda se ampliam constantemente. Entretanto, segundo Santos de Araujo et al. (2016), problemas de poluição e de contaminação levaram a um aumento das exigências ambientais, impondo a necessidade de otimização dos próprios processos industriais e o eventual descarte dos resíduos gerados.

É neste contexto que é possível relacionar a química com a área ambiental. A chamada química verde tem por objetivo viabilizar processos e produtos buscando evitar ou minimizar o impacto negativo causado ao homem e ao meio ambiente. (SOUZA-AGUIAR, 2014).

Segundo Lenardão et al. (2003), diversas conferências sobre esse tema foram realizadas entre 1997 e 2011, as quais incluíam temas como produtos e processos, produção de energia, resíduos químicos e educação.

A química verde pode ser resumida em 12 princípios, que se baseiam em reduzir ou não utilizar reagentes tóxicos nos processos químicos e análises, assim como na não geração de resíduos através desses processos (MARCO et al., 2018).

Diversos recursos podem ser utilizados visando alcançar esses objetivos. Os catalisadores, por exemplo, tem sido aplicados em diversas reações de interesse ambiental, como aquelas destinadas a tratamentos de resíduos e geração de energia. Esses podem ajudar a reduzir o gasto energético das reações e diminuir a quantidade de resíduos gerados. (MARCO et al., 2018). É importante considerar também, que o próprio processo de síntese dos

catalisadores pode gerar resíduos de alto impacto ambiental. Logo, é importante buscar métodos eficientes para a produção desses materiais.

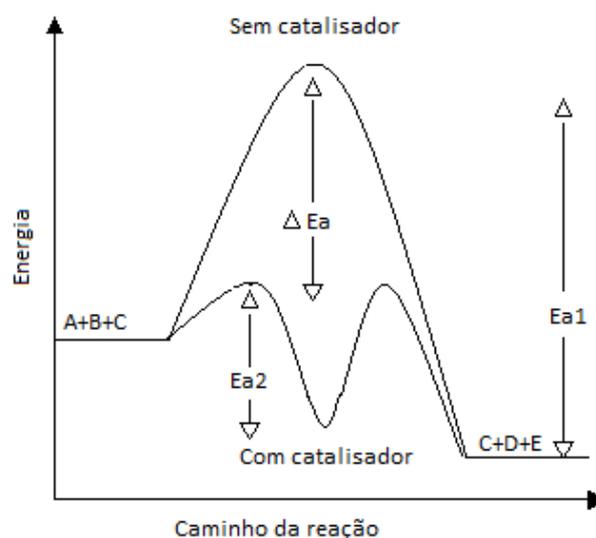
2.2 Catalisadores e aplicações

O termo catálise deriva da palavra grega *katálusis* que significa dissolução, decomposição, e foi adotado originalmente pelo químico sueco Jöns Jacob Berzelius no ano de 1836. (RINALDI et al., 2007).

A catálise está relacionada ao uso de um catalisador, o qual pode atuar pela redução da energia de ativação das reações, sendo este processo representado na Figura 1. Segundo Atkins (2006), essa substância oferece uma via reacional que evita a etapa lenta, determinante da velocidade da reação, além de poder auxiliar na seletividade da reação de interesse (SCHLOGL, 2015). Nesse processo, o catalisador não sofre modificação de sua natureza química.

É importante ressaltar, que como definido por Deutschmann et al. (2011), o aumento da velocidade do processo reacional ocorre sem alterar o equilíbrio termodinâmico entre reagentes e produtos.

Figura 1- Catalisador e redução de energia.



Fonte: Do autor (2018).

A catálise tem grande importância para a indústria química, e é utilizada para fabricar uma enorme variedade de produtos, desde commodities pesados até produtos da química fina. (GUPTA e PAUL, 2014). Essa também é assunto fundamental quando se fala sobre tratamento

de resíduos, tendo atraído grande atenção das comunidades científicas devido à sua capacidade de transformar os compostos orgânicos em compostos inorgânicos, mostrando bons valores práticos e potenciais. (DAPENG, 2009 *apud* HE et al. 2018). Nesse contexto, a catálise pode ser considerada uma tecnologia fundamental para alcançar os objetivos da química sustentável, mas é necessário esforço e inovação no projeto de novos catalisadores e tecnologias catalíticas. (CENTI e PERATHONER, 2003).

De maneira geral, pode-se classificar a catálise em homogênea e heterogênea. Na primeira, catalisador e reagentes estão na mesma fase, e esta apresenta como grandes vantagens à elevada atividade catalítica (pois todos os sítios catalíticos, locais para ocorrer à reação, estão acessíveis aos reagentes, visto que o catalisador está solubilizado no meio reacional) e elevada seletividade. (RIBEIRO e SOUZA, 2011). Embora apresente as vantagens citadas acima, estima-se que 85% de todos os processos químicos sejam executados através de reações catalíticas, com uma proporção de aplicações de catálise heterogênea para homogênea de aproximadamente 75:25. (CORNILIS e HERRMANN, 2003). Isto se deve ao fato da catálise homogênea apresentar também algumas desvantagens, sendo a principal a dificuldade de separação do catalisador do produto final, o que pode levar a dificuldades na purificação do produto. (RIBEIRO e SOUZA, 2011).

Já na catálise heterogênea, o catalisador encontra-se em fase diferente a dos reagentes, ocorrendo as reações de interesse na superfície do catalisador. Os catalisadores sólidos podem ser aplicados na remoção dos contaminantes em efluentes. Além disso, os reagentes suportados em matrizes sólidas também apresentam estabilidade térmica e química mais elevada (PRADO, 2003).

Entretanto, neste tipo de aplicação, há uma dificuldade de compreensão mais profunda do mecanismo dos processos multifásicos que ocorrem na superfície do catalisador. (CORNILIS e HERRMANN, 2003). Atkins (2006) afirma que a superfície de sólidos em geral, apresenta-se heterogênea com distribuição não uniforme de átomos e/ou grupos funcionais, além da ocorrência de diversos defeitos estruturais ao longo dos planos externos.

Com o aumento da produção industrial e desenvolvimento de reações e substâncias cada vez mais complexas, tem-se ampliado a variedade de catalisadores e seus métodos de produção. Hoje se sabe que os materiais catalíticos existem sob diversas formas e seu preparo envolve diferentes protocolos com diferentes métodos de preparação, muitas vezes até em maior número do que a quantidade de catalisadores conhecidos (SCHWARZ et al., 1995).

Segundo Schwarz et al. (1995), o objetivo ao se produzir catalisadores é produzir um produto comercial que pode ser usado como catalisador estável, ativo e seletivo. Isso pode ser

conseguido variando os reagentes, métodos de síntese, formato final de catalisador, tamanho e outros fatores.

Neste contexto, vale destacar os nanocatalisadores, que, segundo Ribeiro e Souza (2011), têm alta área superficial, o que aumenta o contato entre os reagentes e sua superfície, levando a um grande aumento da atividade catalítica, além de serem facilmente separáveis do meio reacional devido a sua insolubilidade. Após a síntese adequada, cada catalisador é direcionado a sua área de aplicação, que segundo Ribeiro e Souza (2011), pode ser: indústria química, área ambiental, controle de emissões poluentes nas indústrias e veículos automotores ou produção de fármacos e na indústria de alimentos, dentre outros.

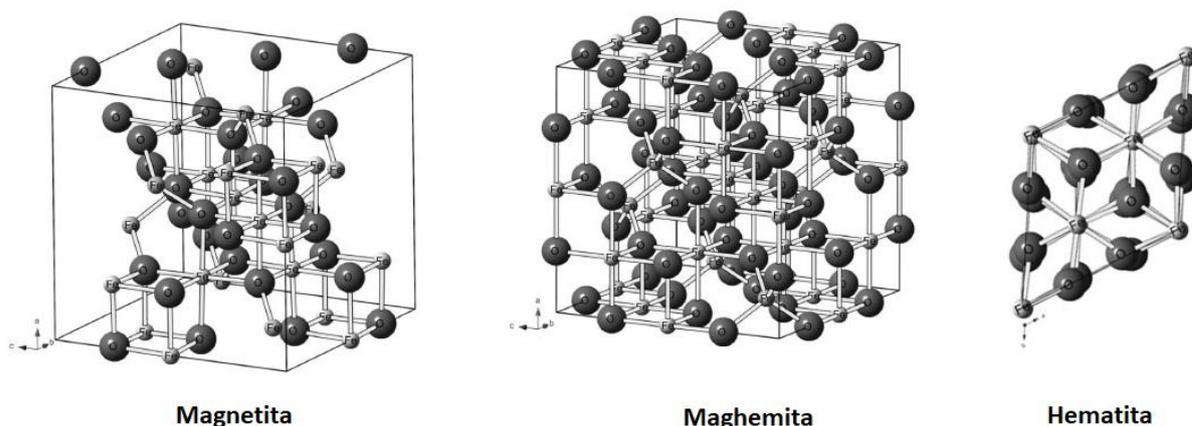
2.3 Óxidos de ferro como catalisadores

Os óxidos de ferro são compostos muito abundantes na crosta terrestre e de baixo custo, além de serem facilmente sintetizados em laboratório (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). Além disso, possuem grande estabilidade e boa relação custo-efetividade, elevado poder de oxidação, alta resistência à corrosão e propriedades ambientalmente amigáveis que preenchem muitos requisitos de um bom catalisador (PRADHAN e PARIDA, 2012).

Suas propriedades estão relacionadas com as dimensões e morfologias de suas estruturas. (SILVA et al., 2015). Além disso, o elemento ferro tem sido amplamente utilizado em aplicações tecnológicas, sendo empregado em variados processos industriais devido ao comportamento químico redox. (OLIVEIRA et al., 2013).

Diversas são as fases e formas dos óxidos (como por exemplo, goethita, wustita, lepidocrocita, ferridrita, feroxita, bernalita, e os mais amplamente estudados hematita, magnetita, maghemita) (SILVA et al., 2015). Esses consistem em arranjos de ânions (normalmente hexagonais ou cúbicos) com os interstícios parcialmente preenchidos com ferros divalentes ou trivalentes, com predomínio da coordenação octaédrica FeO_6 (SILVA et al., 2015). A Figura 2 representa os principais tipos de óxidos de ferro e suas estruturas.

Figura 2- Estrutura dos principais óxidos de ferro.



Fonte: OLIVEIRA et al. (2013).

A hematita (do grego: haima = sangue), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, é composta por cela unitária hexagonal, havendo seis fórmulas mínimas por cela unitária. (SILVA et al., 2015). Sendo o óxido de ferro mais estável, a hematita é amplamente usada como catalisador (WU et al., 2015).

Outro óxido com características interessantes para aplicação em catálise é a maghemita. Ela se difere da magnetita por apresentar apenas cátions de Ferro no estado trivalente. Sua célula unitária é do tipo cúbica de face centrada baseada em 32 íons O^{2-} , íons Fe^{3+} e 2,67 vacâncias. (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). Uma propriedade importante da maghemita, é seu comportamento superparamagnético abaixo de certo tamanho crítico e em temperaturas superiores a sua temperatura de bloqueio, o que significa que estas partículas só apresentam comportamento magnético sob a ação de um campo magnético externo, e quando este é retirado, elas serão desmagnetizadas. (MAHMOUDI et al., 2011 *apud* SILVA et al., 2015).

Segundo Silva et al. (2015), a magnetita, Fe_3O_4 , e a maghemita apresentam estruturas semelhantes, sendo diferenciadas pelo fato da magnetita consistir de íons Fe^{2+} ocupando 8 sítios tetraédricos e íons Fe^{3+} ocupando 16 sítios octaédricos numa célula unitária, enquanto na maghemita esse sítios são ocupados apenas por átomos trivalentes. Gawande et al. (2013) afirma que os catalisadores suportados por nanomagnetita são reagentes emergentes e versáteis no domínio da catálise heterogênea para o desenvolvimento de processos sustentáveis, visto que esses são fáceis de sintetizar, tem uma superfície ativa para adsorção ou imobilização de metais e ligantes e podem ser separados magneticamente após a reação. (YANG et al., 2011).

Na área ambiental e de tratamento de poluentes em meio aquoso, diversos são os trabalhos empregando os óxidos de ferro em reações de degradação de diversos contaminantes. Como exemplo podem-se citar os estudos de Giannakis et al. (2018), que mostraram que reações utilizando óxidos de ferro se mostraram eficientes para a desinfecção de efluentes. Já

Fontecha-Cámara et al. (2016) mineralizaram totalmente o ácido gálico utilizando três óxidos de ferro mistos, enquanto Gupta e Gupta (2015) reportaram em seu trabalho, a degradação fotocatalítica do benzo(a)pireno na superfície de óxidos de ferro puro sintetizados em laboratório, e também em solos com diferentes pH na presença da magnetita.

Ademais, processos Fenton e foto-Fenton aplicados na presença de óxidos e oxihidróxidos de ferro têm sido amplamente relatados na literatura, principalmente em estudos de degradação envolvendo espécies de importância ambiental (ex. corantes têxteis). (OLIVEIRA et al., 2013).

Os óxidos de ferro também apresentam como vantagem o fato de poderem ser sintetizados em laboratório por diversas rotas de síntese buscando-se o melhor método, que resulta em área superficial suficiente, boa porosidade, e resistência mecânica. (SCHWARZ et al., 1995).

A combinação de ferro com elementos dopantes resultou em inúmeros estudos que geraram dados promissores sobre a atividade catalítica destes elementos. Vários trabalhos reportaram melhora na capacidade de oxidação de contaminantes através de introdução de metais de transição (Ex: Mn, Cr, Ti e Nb) na estrutura da magnetita (POURAN et al., 2016). Trabalhos recentes, como o de Huang et al. (2018), mostraram que a magnetita sintetizada com cobre decompõe o peróxido de hidrogênio bem mais rápido do que aquela não dopada, visto que os íons Cu^{2+} aceleraram a regeneração do Fe^{2+} . Essa propriedade pode favorecer o uso deste óxido para a decomposição de poluentes orgânicos recalcitrantes através da reação Fenton.

A dopagem com o metal níquel também tem mostrado resultados promissores. Ishikawa et al. (1998) citado por Rana e Johri (2013) relatou maior estabilidade da magnetita a oxidação do ar na presença de Níquel. Já o trabalho Zhang et al. (2017) mostrou que o catalisador NiFe_2O_4 teve excelente performance no processo Fenton heterogêneo, através de rápida troca de elétrons entre Ni^{2+} e Fe^{3+} , que acelera a redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} , aumentando a eficiência catalítica. Xie et al. (2017) relata que a dopagem da magnetita com níquel aumentou sua eficiência para a degradação do composto DDT. Esse aumento pode ser associado a modificação através da dopagem com Níquel, que promove o ciclo $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ na reação Fenton.

2.4 Métodos de síntese de óxidos de ferro

Diversos são os métodos utilizados para síntese de óxidos de ferro em laboratório. O método escolhido vai influenciar no valor final do catalisador, na sua estrutura e morfologia, na

quantidade de resíduos gerados ao final do processo produtivo e principalmente na eficiência do catalisador quando este é destinado a uma reação específica.

CORNELL e SCHWERTMANN (2003) citam três principais métodos de síntese de catalisadores, sendo estes resumidos por OLIVEIRA et al. (2013):

“-reação em estado sólido pela decomposição térmica de sais de ferro ou ainda oxihidróxidos. Esse método pode promover a formação de hematita, goethita ou magnetita;
- processos de redução na presença de compostos orgânicos, o que levaria à formação de fases reduzidas como magnetita ou, mesmo, mistura de magnetita com maghemita;
- precipitação de sais de Fe^{2+} seguida de oxidação ou, mesmo, a precipitação de íons Fe^{3+} diretamente por hidróxidos de sódio ou potássio.”

No método da decomposição térmica, uma mistura de precursores é preparada a temperatura ambiente, e então aquecida. Através desse método, obtém-se partículas amplamente dispersas, com distribuição uniforme de tamanho e elevada cristalinidade. (Wu et al., 2015).

Já a o processo de redução na presença de orgânicos inclui várias técnicas químicas de cristalização de substâncias num recipiente fechado com solução aquosa ou não aquosa sob alta temperatura e pressão de vapor (Wu et al., 2015).

O método conhecido como precipitação ou coprecipitação é o mais comum e mais utilizado. Para a síntese de óxidos de ferro magnéticos, segundo Wu et al. (2015), misturam-se íons férricos e ferrosos em uma proporção molar de 1:2 em soluções muito básicas, podendo a reação ocorrer em temperatura ambiente ou elevada.

Devido ao fato dos óxidos de ferro (especialmente aqueles com propriedades magnéticas) terem apresentado as mais diversas aplicações, tem-se desenvolvido vários métodos de síntese inovadores, além dos mais tradicionais já citados. WU et al. (2015) citam novos métodos como o sol-gel, microemulsão, síntese por ultrassom ou micro-ondas, biossíntese, método eletroquímico, métodos utilizando aerossol/vapor e outros.

Todos essas rotas de síntese podem ser aprimoradas de forma que se obtenha óxidos de ferro com características mais favoráveis para sua aplicação em catálise, podendo ser utilizados métodos como a dopagem. Segundo Liang et al. (2013) as propriedades físicas e químicas de óxidos substituídos dependem da natureza, estrutura e dispersão dos cátions dopantes na estrutura do material.

Para realizar a dopagem dos óxidos de ferro, os métodos de síntese tradicionais são modificados, incluindo-se na rota de síntese alguma substância que contenha o elemento de interesse.

Na reação em estado sólido, por exemplo, compostos moleculares (sais, óxidos, dentre outros) que contém o cátion do óxido a ser dopado e um sal do metal de interesse são mecanicamente misturados como e então aquecidos a altas temperaturas, em atmosfera de oxigênio, permitindo que dopante se difunda pela superfície do óxido. (MC FARLAND et al., 2013).

Já no método da combustão, ocorre a adição de um combustível orgânico adequado a uma solução aquosa dos sais metálicos desejados. Essa mistura é aquecida até inflamar, causando uma reação rápida e auto-sustentável. (MC FARLAND et al., 2013).

Mihoc et al. (2013) testaram a obtenção de óxido de ferro utilizando a reação de combustão, variando os reagentes utilizados como combustíveis (como por exemplo o ácido oxálico e ácido cítrico) e obtiveram as fases magnetita e maghemita, aplicando-as posteriormente para adsorver e remover o fenol e clorofenol de águas residuárias.

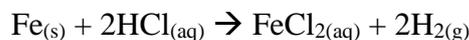
Uma metodologia nova para a síntese dos óxidos de ferro que pode se mostrar muito vantajosa é a rota que utiliza como etapa inicial a dissolução de ferro metálico em ácidos fortes, como o ácido clorídrico. A principal vantagem desta reação seria o uso de reagentes menos dispendiosos, visto que o ferro, em sua forma metálica, tem preço menor do que o nitrato de ferro e cloreto de ferro, tradicionalmente utilizados, como representado na Tabela 1, obtida com base nos preços dos reagentes da marca Alfa Aesar.

Tabela 1 - Comparação do preço dos reagentes utilizados para as sínteses através de ferro metálico e ácido clorídrico e através do cloreto de ferro II

Reagentes	Preço (dólares/g)	Quantidade utilizada (g)	Valor gasto (dólares)
Ferro metálico, 200 mesh, +99%	0,1856	2	0,3712
Ácido clorídrico, 36%	0,0288	15	0,432
		Total=	0,8032
Cloreto de ferro tetrahidratado, 98%	0,152	9,7	1,4744

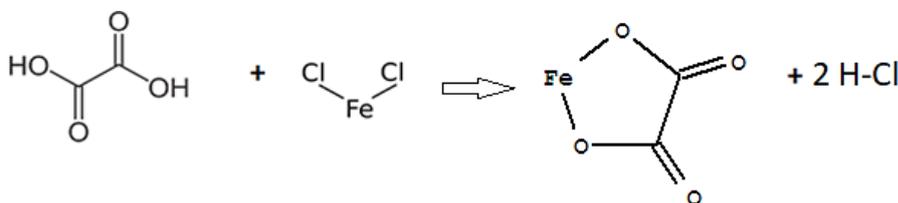
Fonte: Do autor (2018).

Observa-se que o valor total da síntese utilizando cloreto de ferro tetra hidratado seria 83% maior do que o custo de se utilizar ferro metálico. A reação para a formação do cloreto de ferro é:



Além do uso do ferro na forma metálica, outro recurso interessante é a formação de um complexo com ferro e ânions orgânicos, como o oxalato, representado na Figura 3.

Figura 3 - Reação entre o ácido oxálico e cloreto de ferro.



Fonte: Do autor.

A decomposição do complexo em atmosfera controlada permite que se tenha controle sobre a fase de óxido de ferro obtida. Outra vantagem é o fato dessa reação não necessitar de gotejamento de base (etapa fundamental no método da coprecipitação), sendo necessário apenas o tratamento térmico do oxalato para a formação do óxido desejado, o que torna o processo mais rápido e com menor gasto de reagentes e água.

O artigo publicado por Hermaneck et al. (2006) registrou os materiais formados pela decomposição térmica do oxalato ferroso em atmosfera inerte, servindo de guia para reação em estado sólido para a formação de óxidos de características magnéticas. Além disso, o ânion orgânico pode funcionar como ponte para ligar o ferro ao elemento dopante, formando-se como intermediário um oxalato misto.

É interessante notar que como resíduos dessas reações são gerados apenas H₂ puro, que é de grande interesse para outras áreas de pesquisa, e ácido clorídrico, que pode ser reaproveitado para dissolver mais ferro metálico e gerar mais cloreto ferroso. Além disso, a quantidade residual desse ácido é muito baixa.

Logo, a síntese que utiliza da reação do ácido clorídrico com o ferro metálico, e então a reação do cloreto ferroso com o ácido oxálico, além de ser inovadora, traz como vantagens a redução de custo em relação às sínteses tradicionais: a redução do custo total, a redução na

quantidade de resíduos formados (além do fato desses poderem ser reaproveitados) e a formação de um intermediário de interesse.

2.5 Processos Oxidativos Avançados

Outros exemplos de reações favorecidas pela presença de catalisadores são os Processo Oxidativos Avançados (POA). Esses objetivam a geração de radicais OH^\bullet para a degradação de compostos orgânicos (SANTOS DE ARAÚJO et al., 2016), sendo os principais resumidos na Figura 4:

Figura 4 - Principais Processos Oxidativos Avançados.

SISTEMAS HOMOGÊNEOS	COM IRRADIAÇÃO
	O_3/UV
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
	FEIXE DE ELÉTRONS
	US
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$
	UV/US
	SEM IRRADIAÇÃO
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
	O_3/OH^-
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (FENTON)	
SISTEMAS HETEROGÊNEOS	COM IRRADIAÇÃO
	$\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$
	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
	SEM IRRADIAÇÃO
	ELETRO-FENTON

Fonte: (Huang *et al.*, 1993; Teixeira e Jardim, 2004)

Observa-se que “o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é a fonte mais comum de radicais OH^\bullet , seja por sua decomposição catalítica na presença de íons metálicos ou de óxidos semicondutores, ou por irradiação com luz ultravioleta (UV).” (SALGADO et al., 2009)

Dentre as diversas aplicações dos POA, pode-se destacar sua aplicação na área ambiental. Alguns exemplos, como a química de Fenton, fotólise e fotocatalise, sonólise, além das tecnologias de oxidação eletroquímica, têm sido aplicados a remoção ou a degradação de poluentes recalcitrantes. (SANTOS DE ARAÚJO et al., 2016). Esses se destacam por poderem efetivamente ser usados na eliminação (mineralização) de componentes tóxicos, visto que

destroem as moléculas orgânicas poluentes, ao invés de simplesmente removê-las para outra fase (SALGADO et al., 2009).

No entanto, vale ressaltar que em alguns casos os produtos de degradação dos POA podem ser mais tóxicos e menos biodegradáveis dos que os compostos originais. Um critério importante a ser considerado na avaliação de tecnologias de tratamento é a formação potencial de poluentes orgânicos persistentes (POP) e outros subprodutos tóxicos. (SANTOS DE ARAÚJO et al., 2016). Para evitar tal problema, também podem ser utilizados em conjunto processos físicos e até outros processos químicos. Além disso, é geralmente aceito que as taxas de degradação dos POA podem ser afetadas por vários fatores, incluindo a complexidade do efluente, o tipo e a concentração do contaminante, quantidade e tipo dos oxidantes, catalisadores utilizados e a configuração do meio experimental. (DEWIL et al., 2017).

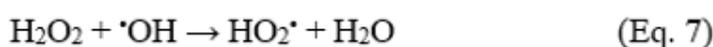
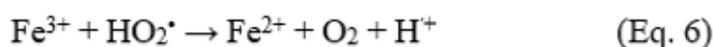
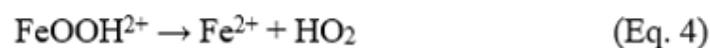
Muitos estudos comprovam que os Processos Oxidativos Avançados, baseados na geração do radical reativo OH^{\bullet} , podem promover a degradação de corantes em poucos minutos, sendo, potencialmente, um método interessante de se estudar (VINOGDOPAL et al., 1998). Além de corantes, diversos outros contaminantes podem ser degradados, como fármacos, herbicidas, efluentes com elevado teor de matéria orgânica e outros.

Como exemplo de aplicação, pode-se citar o trabalho de Sirtori et al. (2009), no qual houve a descontaminação um efluente industrial farmacêutico real com energia solar aplicado ao foto-Fenton (um exemplo de POA) combinado com tratamento biológico. O processo foto-Fenton aumentou a biodegradabilidade e reduziu o carbono orgânico dissolvido (DOC) da solução inicial. Nesse contexto, é importante perceber que o campo de Processos Oxidativos Avançados pode se beneficiar enormemente dos avanços na área de ciência de materiais, onde novos materiais com propriedades fascinantes são descobertos. (DEWIL et al., 2017). Dentre eles, pode-se citar os óxidos de ferro magnéticos, que tem-se mostrado catalisadores promissores para as mais diversas aplicações de POA.

2.6 Processo Fenton

Dentre a grande variedade de Processos Oxidativos Avançados, tem recebido destaque o processo Fenton. Isso se deve a diversos fatores, dentre eles o fato de utilizar como oxidante o peróxido de hidrogênio, considerado um reagente de baixo custo, grande disponibilidade e ambientalmente correto.

O processo Fenton consiste em um conjunto de reações fortemente influenciadas pelo pH, que são representadas de maneira simplificada abaixo.



Fonte: Nogueira et al. (2007)

Vale ressaltar que a o processo Fenton tradicional é realizado na forma homogênea, com catalisadores e reagentes na forma líquida. Mas este processo carrega o inconveniente de ter que ser realizado em pH ácido para evitar a precipitação do ferro. Além disso, as reações de degradação mediadas por Fenton em meio homogêneo exigem a remoção do lodo de Fe^{3+} . (BOZZI et al., 2003).

Com o objetivo de reduzir tal problema, descobriu-se a aplicabilidade deste processo também na sua forma heterogênea. Desta forma, torna-se possível utilizar o catalisador na fase sólida, o que acaba com o inconveniente da necessidade de se utilizar pH de aproximadamente 3, podendo ocorrer todo o processo na forma neutra. Com isso, não há também a necessidade de neutralização ao final do processo, o que leva a redução da quantidade de reagentes utilizados e de tempo gasto na reação, além de evitar que seja gerado o lodo como resíduo final. Outra vantagem é o fato de que o catalisador pode ser facilmente removido da solução, e se possível reutilizado. A etapa de remoção do catalisador é ainda mais simples quando este possui propriedades magnéticas.

O processo Fenton heterogêneo vem sendo amplamente aplicado para degradação de contaminantes, tendo-se obtido muitos resultados promissores. De maneira geral, alguns dos principais materiais utilizados como catalisadores na fase sólida aplicados a esta reação são os óxidos de ferro. Como exemplo, pode-se citar o trabalho de Wang et al. (2015), que indicou que a o processo Fenton heterogêneo utilizando o óxido de ferro goethita como catalisador é eficiente para a degradação de matéria orgânica.

O número de trabalhos utilizando óxidos de ferro aplicados em reação Fenton cresce constantemente. Uma busca na base de pesquisa Science Direct utilizando as palavras Fenton e óxidos de ferro (em inglês iron oxides), mostra um resultado de 23824 trabalhos neste tema no ano de 2018. É possível notar também que o número de trabalhos cresce anualmente. Dentre

os óxidos de ferro mais comuns, o mais utilizado nas reações de Fenton é a magnetita. Esses dados são representado na Tabela 2.

Tabela 2 - Trabalhos utilizando óxidos de ferro na reação Fenton.

Óxido de ferro	Trabalhos utilizando Fenton
Magnetita	1473 resultados
Maghemita	480 resultados
Goethita	874 resultados
Hematita	1046 resultados

Fonte: ScienceDirect (2018).

Tais dados mostram a importância de se buscar novas rotas de síntese com menor impacto e valor e maior aplicabilidade para a obtenção de óxidos de ferro com características desejáveis para a catálise.

2.7 Corantes

Dentre os diversos poluentes provenientes dos processos industriais, pode-se citar os corantes: compostos utilizados durante o processo de produção de alimentos, roupas, e diversos outros materiais.

O lançamento dessas substâncias sem tratamento adequado pode causar grande impacto nos meios aquáticos, pois essas reduzem a penetração de luz e afetam a fotossíntese. Ademais, os corantes podem permanecer no ambiente por um longo período de tempo, devido a sua grande estabilidade térmica e resistência a biodegradação. (GITA et al., 2017).

A indústria têxtil é uma das principais utilizadoras dessas substâncias, empregando diversos tipos de corantes em seus processos, que variam de acordo com o tipo de tecido, disponibilidade econômica, intensidade e tipo da coloração desejada. A Tabela 3 exemplifica alguns tipos de pigmentos de acordo com o tipo de tecido utilizado e sua porcentagem não fixada.

Tabela 3 - Tipos de corantes têxteis.

Fibra	Tipo do Tecido	Porcentagem não fixada/%
Lã e Nylon	Corantes ácido e reativos para lãs	7--20
	Corante pré-metalizado	2--7
Algodão e Viscose	Corantes Azóicos	5--10
	Corantes Reativos	20--50
	Corantes Diretos	5--20

	Pigmentos	1
	Corantes Indigo	5--20
	Corantes sulfúricos	30--40
Poliéster	Dispersos	8--20
Acrílico	Corantes Básicos modificados	2--3

Fonte: Gita et al. (2017)

Pelos dados da Tabela 3 é possível perceber que alguns corantes tem baixa porcentagem de fixação, como o caso dos corantes reativos, que podem ter de 20 a 50% de perda. Esses são considerados também a maior classe de compostos orgânicos, comumente utilizados como pigmentos nas indústrias têxteis. A maioria desses corantes contém o grupo azo na sua estrutura, que é responsável pela fixação da coloração na fibra (ARAUJO et al., 2011). Dentre os corantes dessa classe, pode-se citar o preto reativo, amplamente utilizado em diversas áreas.

O rápido desenvolvimento da indústria têxtil resultou no fato dos corantes terem se tornado uma das maiores fontes poluidoras das águas (NIDHEESH e GANDHIMATHI, 2014) causando diversos impactos, resumidos na Tabela 4.

Tabela 4 - Efeito do lançamento de efluente têxtil no meio ambiente.

Efeitos Indiretos	Efeitos Diretos
Morte da vida aquática: como peixes, plantas e mamíferos	Problemas estéticos (Mudança de cor)
Eutrofização	Baixa penetração de luz solar, prejudicando a fauna e flora do ecossistema
Alérgeno acelera a microtoxicidade e genotoxicidade	Poluição da água subterrânea devido a penetração do contaminante através do solo
Supressão do sistema imune dos seres humanos	Depleção do oxigênio dissolvido

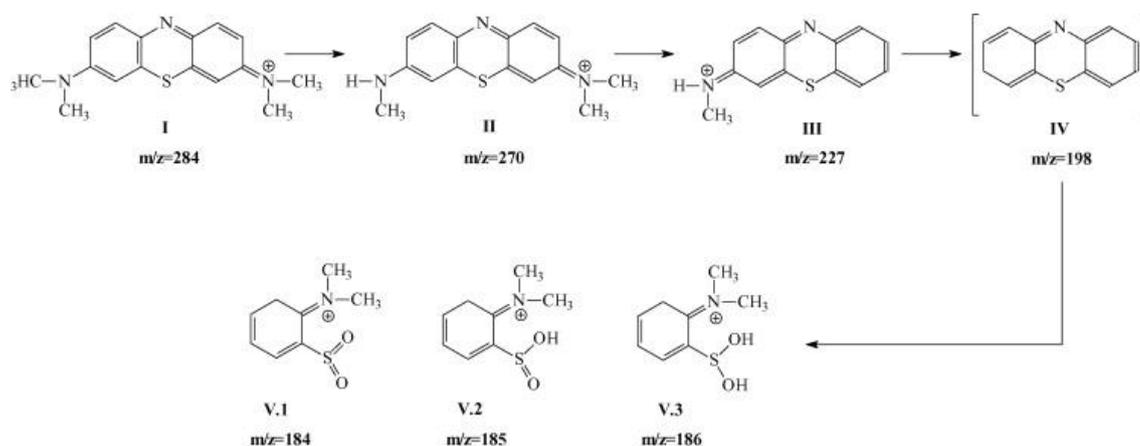
Fonte: Adaptado de Verma et al. (2012)

Outro corante amplamente conhecido é o azul de metileno. Esse possui uma variedade de aplicações, sendo utilizado no tingimento de algodão, lã e papel, tinturas temporárias para cabelos, etc. (OLIVEIRA et al., 2013b). Além disso, o grande número de estudos dessa substância mostram suas inúmeras aplicações, como na área de medicina, a exemplo do trabalho de Rodrigues et al. (2007), que apresenta um caso de aplicação para o tratamento clínico da analifilaxia. Já o trabalho de Nemezio et al. (2017), avaliou o efeito da terapia fotodinâmica induzida pelo azul de metileno em um modelo de biofilme de *Streptococcus mutans*.

Embora apresente inúmeras funções, quando lançado diretamente no meio ambiente, esta substância pode causar os impactos citados acima. Conseqüentemente, muito se tem pesquisado sobre os métodos de degradação dos corantes, sendo que o processo Fenton

utilizando óxidos de ferro (principalmente magnetita) como catalisadores, tem recebido destaque e apresentado bons resultados. Além disso, os mecanismos de degradação dessa substância são bem conhecidos, podendo esta ser utilizada como molécula modelo. Nas reações tipo Fenton, o radical $\text{OH}\cdot$ pode atacar suas ligações, como representado no esquema abaixo:

Figura 5 - Mecanismo de Degradação do azul de metileno.



Fonte: Oliveira et al. (2008)

Dentre as principais inovações nessa linha de pesquisa, pode-se citar o aprimoramento dos métodos de síntese dos catalisadores, de forma que a degradação ocorra de forma cada vez mais rápida, eficiente, e que a produção dos catalisadores destinados a esta aplicação não se torne uma nova fonte de altos gastos e geração de resíduos.

3 Objetivos

- Sintetizar o óxido de ferro magnetita através de uma nova rota: utilizando ferro metálico como precursor via formação de um complexo intermediário de ácidos carboxílicos,
- Sintetizar uma variante deste óxido, empregando-se nitrato de níquel.
- Obter a fase magnetita, utilizando uma rota de síntese com um custo menor do que as rotas tradicionais.
- Compreender as características químicas e morfológicas das fases obtidas, por meio de diferentes caracterizações.
- Avaliar a eficiência dos materiais como catalisador quando aplicado a reação tipo Fenton para a remoção de corantes.

- Entender os possíveis mecanismos e meios de perda da atividade dos materiais.
- Avaliar a possibilidade de reuso do material em reações tipo Fenton.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese dos materiais

Especificação dos reagentes utilizados:

- Ácido Clorídrico 37%: Marca Intex, P.A.
- Ferro Metálico: Marca Sigma-Aldrich, pureza >99%
- Ácido Ascórbico: Marca Nuclear, pureza >99%
- Ácido Oxálico: Marca Vetec, Grau Técnico.
- Nitrato de Níquel Hexahidratado: Marca Sigma-Aldrich, pureza >99%
- Cloreto de Ferro Tetra hidratado: Marca Sigma-Aldrich, pureza >99%

4.1.1 Síntese via ferro metálico

Para esta rota de síntese, acrescentou-se em um béquer de 250 mL: 200 mL de água destilada, 15 mL de ácido clorídrico e 2 g de ferro metálico. Essa mistura foi mantida em agitação magnética por um período de 48 h, tempo gasto para todo o ferro metálico ser dissolvido. Como o ferro em solução tende a oxidar, acrescentou-se à solução 1 g de ácido ascórbico com a finalidade de manter o metal em seu estado divalente. Posteriormente, foram adicionados 8 g de ácido oxálico, e a agitação foi interrompida. Foi observada então a formação de um precipitado sólido de cor amarelada. Descartou-se o sobrenadante, e o precipitado foi então seco em estufa a 60°C por 24 h. Posteriormente, o material formado passou por tratamento térmico em forno modelo Sanchis sob fluxo de nitrogênio de 50 mL min⁻¹, com aquecimento de 25 a 500°C (rampa de aquecimento de 5°C min⁻¹) e imediato resfriamento a uma taxa de aproximadamente (2°C min⁻¹) até temperatura ambiente.

Para o material contendo níquel, seguiu-se esta mesma metodologia. Entretanto, adicionou-se 5% de níquel em relação a massa de ferro. Para isto, acrescentou-se 0,5 gramas de nitrato de níquel hexahidratado após a dissolução do ferro metálico na solução ácida.

4.1.2 Síntese via sal precursor:

A segunda forma de síntese, realizada para comparação, partiu de uma quantidade de 9,7 g de cloreto de ferro II tetra hidratado dissolvidos em 200 mL de água, tendo as etapas seguintes utilizado a mesma quantidade de ácido ascórbico, ácido oxálico e, em um dos materiais, 0,5 g de nitrato de níquel hexaidratado. Formou-se um precipitado de mesma coloração, e esse foi também submetido ao mesmo processo de tratamento térmico, descrito no item 4.1.1.

Na Figura 6 observa-se as etapas de síntese dos materiais. A primeira imagem retrata o primeiro procedimento da síntese via ferro metálico, enquanto a segunda retrata a síntese via cloreto de ferro II. As etapas seguintes são semelhantes.

Figura 6 - Síntese de óxido de ferro via ácido orgânico.



Fonte: Do Autor (2018).

Ao final das sínteses, foram obtidos 4 materiais magnéticos, que foram nomeados de acordo com suas características, conforme a Tabela 4:

Tabela 4 - Nomes dos materiais de acordo com suas características.

Nome	Precursores	Dopagem
MagA	Ácido Clorídrico e ferro metálico	-
MagANi	Ácido Clorídrico e ferro metálico	Níquel
MagS	Cloreto de Ferro II	-
MagSNi	Cloreto de Ferro II	Níquel

Fonte: Do autor.

4.2 Caracterizações

4.2.1 Difratometria de raios-X

Foi utilizado o equipamento do laboratório de difração de raios-X do Instituto de Química da Universidade Federal de Ouro Preto, marca Shimadzu, modelo XRD-6100, D8 Advanced Bruker e Rigaku-Miniflex II. Utilizou-se a variação angular de 2-70°, radiação $K\alpha$ de Cu ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), corrente de 40 mA e tensão de 45 kV, com taxa de exposição de $1^\circ \Theta \text{ min}^{-1}$

¹, contando um intervalo de tempo de 5 s por incremento. A análise para o material MagA está sendo providenciada.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) LEO EVO 40 XVP. Este equipamento encontra-se no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME) da UFLA, localizado no Departamento de Fitopatologia. Utilizou-se uma tensão de 20 kV. A amostra foi colocada sobre a superfície do suporte de alumínio com fita de carbono dupla face. O material foi então coberto com uma camada delgada de ouro de poucos Å de espessura, em um evaporador (Balzers SCD 050). As imagens capturadas representam uma ampliação de 2100 e 4270 vezes do material, respectivamente.

4.2.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

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

4.2.4 Fluorescência de raios-X

Foi utilizado o aparelho de Fluorescência de Raios-X da marca Bruker, localizado no laboratório de Análises Químicas do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras. Para o preparo da suspensão, foram utilizados 50 mg de material; 2,5 mL de solução Tritón X-100 e 0,5 mL de Gálio (padrão interno) em um tubo Falcon 15 mL. Foram realizadas triplicatas das leituras. A concentração de cada elemento foi determinada calculando-se a média das três leituras de cada amostra.

4.2.5 Espectroscopia Raman

Para essas análises, foi utilizado o aparelho LabRAM HR Evolution do departamento de física da Universidade Federal de Lavras, representado na Figura 7. Utilizou-se laser de comprimento de onda de 532 nm, intensidade da radiação de 0,1 mW, lente de aumento de 100

vezes, e foram realizadas 5 acumulações de 300 segundos cada. A faixa espectral foi de 200 a 1600 cm^{-1} .

Figura 7 - Equipamento utilizado para espectroscopia Raman, LabRAM HR.



Fonte: Do autor (2018).

4.2.6 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando-se o aparelho DTG-60AH, da Shimadzu, da Central de Análises e Prospecção Química (CAPQ). Foi utilizado um termistor de Pt e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, como material de referência. Cerca de 6,0 mg das amostras foram aquecidas continuamente em uma faixa de temperatura situada entre 25° a 700°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C min^{-1} , sob atmosfera oxidante.

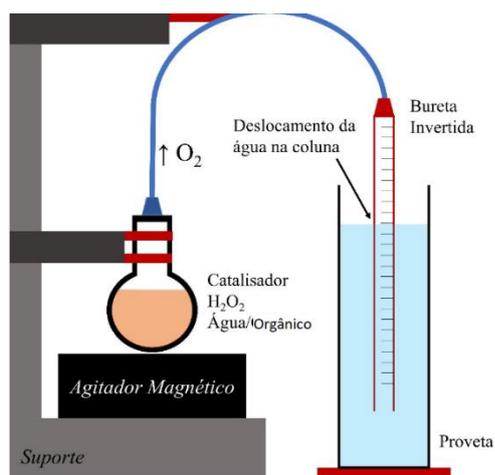
4.3 Testes Catalíticos

4.3.1 Decomposição de H_2O_2 em água

Para a decomposição de peróxido de hidrogênio utilizou-se o sistema representado na Figura 8. Esse teste tem por objetivo avaliar a capacidade e mecanismo de ação do catalisador, por meio da observação do volume de oxigênio deslocado pela reação do óxido de ferro com água ou compostos orgânicos sequestradores de radicais e peróxido de hidrogênio. Se o catalisador possui capacidade de gerar radicais, esses são consumidos por compostos como azul

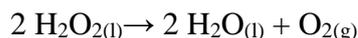
de metileno e ácido ascórbico, o que resulta em uma redução do volume de oxigênio deslocado em relação ao teste na presença de água. Entretanto, alguns óxidos de ferro podem atuar através de vacâncias em suas superfícies. Nesse caso, a reação com os compostos orgânicos não resulta em redução do volume de oxigênio deslocado.

Figura 8 - Sistema para estudo da atividade dos catalisadores na decomposição de H_2O_2



Fonte: Do autor (2018).

A decomposição do peróxido foi medida pela quantidade volumétrica de O_2 formada de acordo com a seguinte reação:



Para isso, foi utilizado um sistema fechado, com equalizador de pressão. Em um balão de 100 mL foram adicionados 2,0 mL de solução 50% de H_2O_2 , 5,0 mL de água destilada e 30,0 mg de óxido de ferro, sob agitação magnética em temperatura ambiente. O volume de O_2 liberado na reação foi medido a cada minuto pelo deslocamento da coluna de água na proveta invertida (equalizador de pressão) pelo período de 30 min. Para avaliar a possível lixiviação do ferro na solução, o catalisador foi removido magneticamente, e o teste então repetido nas mesmas condições.

4.3.2 Decomposição de H_2O_2 em meio orgânico

Foram feitos também testes de decomposição de H_2O_2 utilizando-se da mesma metodologia. Entretanto, a água foi substituída por soluções do corante azul de metileno 50 mg L^{-1} , e ácido ascórbico 50 mg L^{-1} , respectivamente.

4.3.3 Avaliação em Processos Catalíticos

Os catalisadores foram também submetidos a testes de degradação do azul de metileno, devido a facilidade de monitoramento de sua oxidação. Os testes de degradação foram realizados utilizando-se 10 mg dos materiais, $9,9 \text{ mL}$ de solução de azul de metileno nas concentrações de 50 , 25 e 10 mg.L^{-1} (sendo determinada a máxima concentração de corante que o catalisador é capaz de remover de maneira eficiente) e $0,1 \text{ mL}$ de H_2O_2 ($50\% \text{ V/V}$) em tubos de ensaio, com agitação magnética por um período de 3 h . Os testes de oxidação do composto modelo foram monitorados por medidas espectrofotométricas pela técnica de Uv-vísivel, UVPC 1800, Shimadzu, sendo realizadas medições em intervalos de 1 h por um período de 3 h . Utilizou-se a varredura de 800 a 400 nm^{-1} .

Foi realizado também o teste de degradação pela reação Fenton para o corante preto remazol na concentração de 10 mg L^{-1} , utilizando-se as mesmas quantidades de peróxido e de catalisador relatadas acima.

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

Para compreender se a remoção da cor do corante de azul de metileno era resultado apenas da adsorção ou se o catalisador atuaria através de adsorção e degradação, foi realizada a avaliação da capacidade de oxidação iniciada após o óxido ser deixado em contato com o azul de metileno concentrado (100 mg L^{-1}) por um período de 3 h , havendo após este intervalo de tempo, estabilização da cor.

Além dos testes de oxidação feitos, foi realizado também o teste de reuso dos catalisadores, objetivando avaliar se há perda de atividade dos materiais quando estes são utilizados mais de uma vez. Para isto, utilizou-se o azul de metileno na concentração de 10 mg L^{-1} e as mesmas quantidades de peróxido de hidrogênio e catalisador utilizadas no teste de oxidação. Ao final do período de 3 h , avaliou-se a porcentagem de cor removida. O teste foi então reiniciado com o corante na concentração de 10 mg L^{-1} , sendo reutilizado o mesmo catalisador, monitorando-se novamente a descoloração após um período de 3 h . Tal procedimento foi repetido 4 vezes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterizações

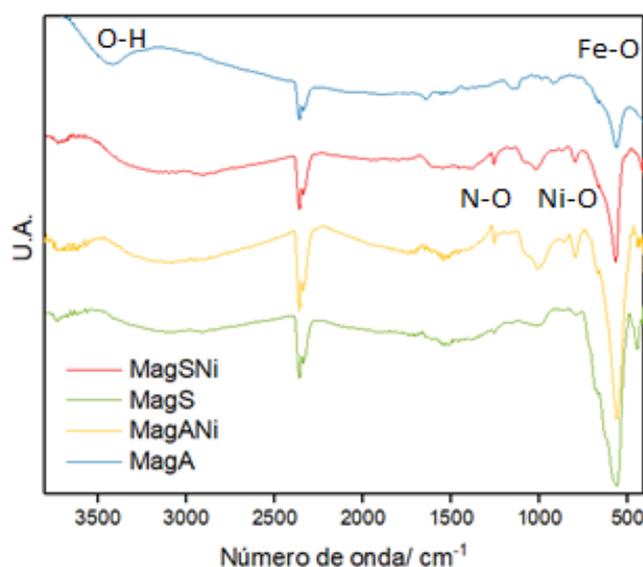
5.1.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Nos espectros de Infravermelho representados na Figura 9, é possível observar presença de bandas bem definidas em aproximadamente 555 cm^{-1} e 460 cm^{-1} para todos os materiais.

Essas são características das estruturas tipo espinélio, estando relacionadas ao estiramento vibracional dos ânions em direção aos cátions posicionados nos sítios octaédricos e tetraédricos, como relatado por Tahar et al. (2018). Nota-se também grande semelhança entre os espectros dos materiais MagSNi e MagANi, nos quais observa-se uma banda de baixa intensidade em aproximadamente 790 cm^{-1} , que pode estar associada à ligação Ni-O (MIHAIU et al., 2016). São observados também sinais em aproximadamente 1006 e 1260 cm^{-1} nos materiais com presença de níquel, que podem ser resultado da presença de nitrato ou outros compostos orgânicos que não foram totalmente removidos na reação de pirólise, sendo tal fato também reportado por Albuquerque et al. (2017).

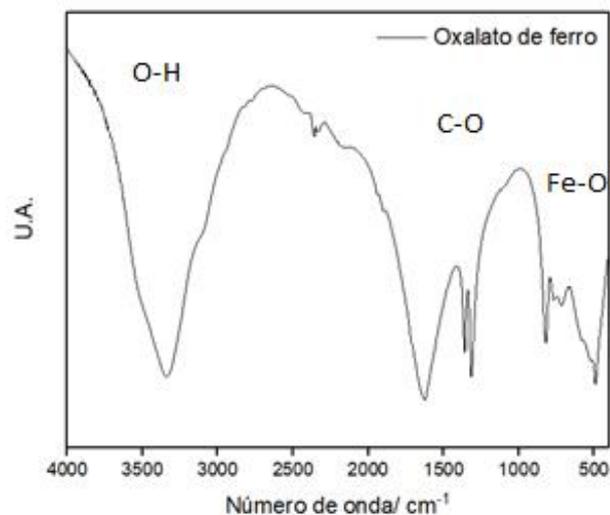
A banda de pequena intensidade observada entre 3300 e 3600 cm^{-1} corresponde ao estiramento O-H, podendo ser resultado adsorção de água do ambiente pelos materiais, como também foi relatado por Shahid et al. (2018).

Figura 9 - Análise Infravermelho para os óxidos de ferro



Foi realizada também análise do material intermediário formado antes do tratamento térmico, sendo o espectro muito semelhante ao obtido por D'Antonio et al. (2009) para o oxalato ferroso dihidratado. As bandas de alta intensidade entre 1300 e 1600 cm^{-1} relativas a ligação C-O, e em 540 cm^{-1} atribuídas ao estiramento Fe-O, além de bandas em 3300 cm^{-1} relacionadas a adsorção de água, corroboram com a teoria de que o complexo é o oxalato ferroso dihidratado.

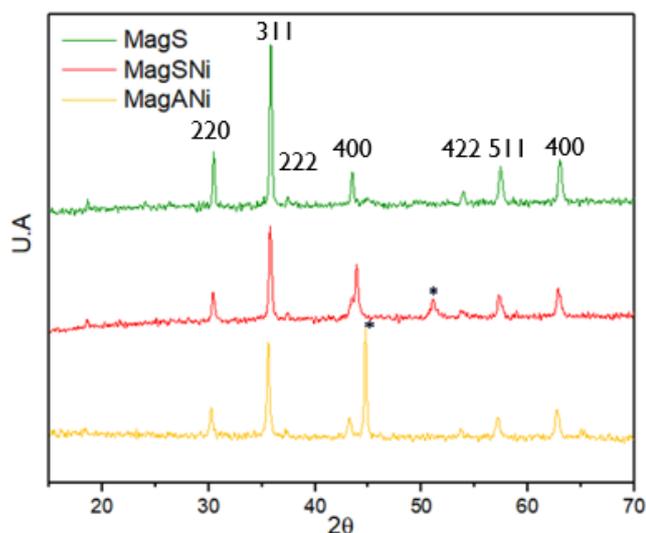
Figura 10 - Espectro Infravermelho obtido para o oxalato intermediário.



5.1.2 Difractometria de Raios-X

Conforme representado na Figura 11, todos materiais apresentam linhas de difração bem definidas e intensas em aproximadamente $2\theta = 30,4; 35,7; 37,4; 43,11; 53,9; 57,3$ e $62,9$, que de acordo com o JCPDS Card Number 19-0629 são relativas aos planos 220, 311, 222, 400, 422, 511, 440 característicos da fase magnetita. O material MagSNi apresentou grande intensidade também em aproximadamente $2\theta = 51,18^\circ$, que pode ser relacionado a fase hematita (JCPDS 1-1053). Por outro lado, o material MagANi apresentou linha de difração em $2\theta = 44,90^\circ$ e não apresentou em $18,6^\circ$ o que pode indicar presença de ferro na sua forma metálica (JCPDS-1-1252).

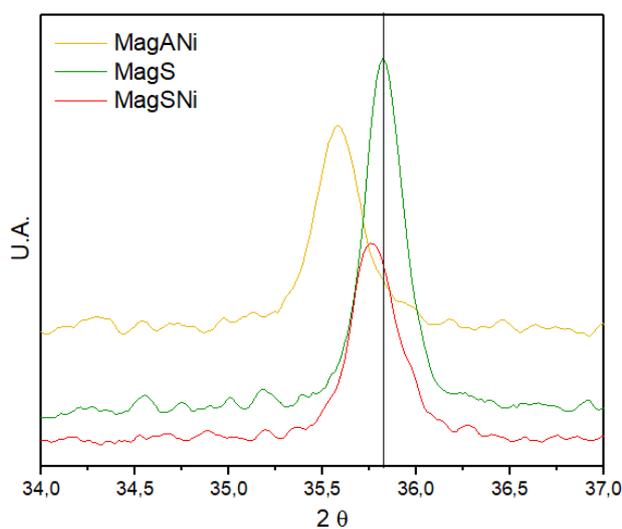
Figura 11 - Difractograma de Raios-X



A partir destes resultados, é possível perceber que os catalisadores, de maneira geral, apresentam perfis similares e com características predominantes da fase magnetita. Entretanto, não é possível descartar a possibilidade de presença de maghemita devido à proximidade e possibilidade de sobreposição das linhas de difração, também relatada por Martínez-Mera et al. (2017). Além disso, o material MagSNI apresenta características que o diferem do óxido Fe_3O_4 . Outro fato notável é a presença de picos bem definidos e estreitos nos difratogramas, que são indício da cristalinidade dos materiais.

O fato dos materiais com níquel apresentarem alargamento e deslocamento da linha de difração em aproximadamente $35,7^\circ$, como representado na Figura 12, pode ser um indício de que ocorreu a dopagem do material.

Figura 12 - Difratograma de Raios-X com aproximação em $2\theta = 34-37^\circ$.



Outras características que podem ser inferidas da análise de difratometria de raios-X são distância interplanar entre os planos hkl (d) e o tamanho dos cristalitos (D), calculado por meio da equação de Scherrer.

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

Sendo nesta equação: β correspondente a largura do maior pico a meia altura, K valor constante de aproximadamente 0,9; $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ (comprimento da radiação incidente) e θ metade do valor do ângulo 2θ correspondente a linha de difração de maior intensidade.

Tabela 5 - Características dos materiais avaliados por Difratometrias de Raios-X

Material	d (311) / \AA	D(nm)
MagANi	2,52	49,99
MagSNi	2,51	28,14
MagS	2,50	34,33

Como afirmado por Martínez-Mera et al. (2017), o cátion Fe^{2+} é maior que Fe^{3+} , o que reflete em uma maior distância interplanar. Logo, o aumento de d nos materiais com dopagem, pode ser um indício da substituição do Fe^{3+} no sítio octaédrico pelo níquel, resultando em maior proporção de íons Fe^{2+} em relação a Fe^{3+} e uma consequente redução da distância interplanar.

É possível inferir também que o material sintetizado a partir de ferro metálico e dopado com níquel apresenta tamanho do cristalito maior que os materiais MagS e MagSNi.

5.1.3 Espectroscopia Raman

Os resultados relativos a análise de espectroscopia Raman foram representados na Figura 13. Para melhor visualização, houve um aumento do espectro no intervalo de 200 a 600 cm^{-1} (Figura 14).

Figura 13 - Gráfico Espectroscopia Raman.

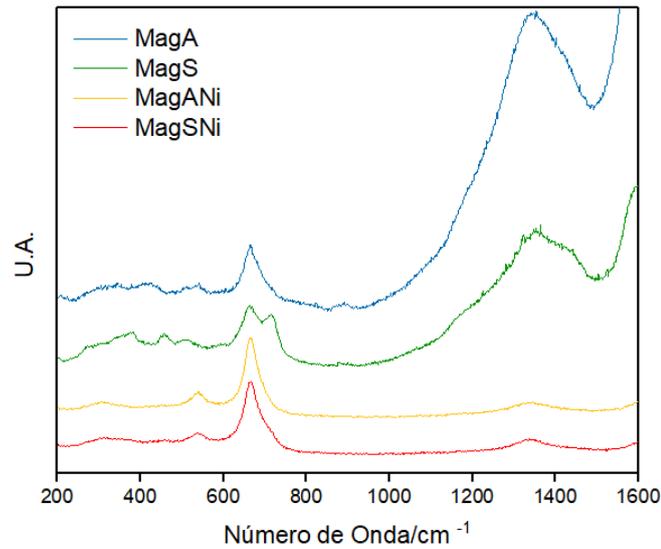
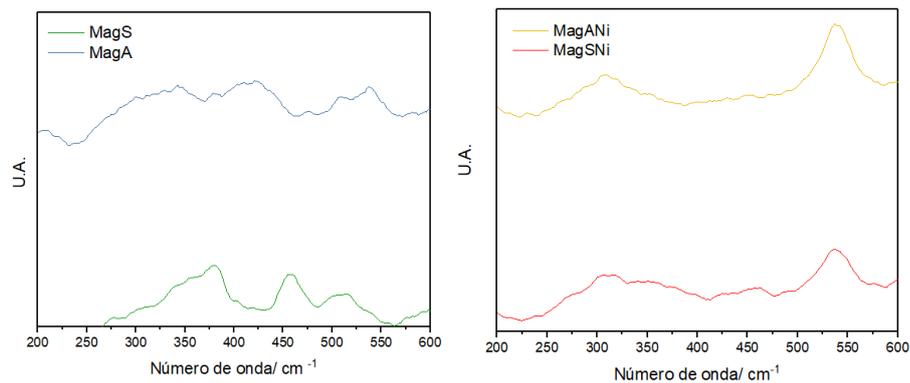


Figura 14 - Aproximação do Espectro Raman para os materiais



Através da análise dos espectros Raman, nota-se que o material MagA apresenta bandas bem definidas em 670, 320, 420 e 550 cm^{-1} , consideradas características da fase magnetita (De Faria et al., 1997). Entretanto, a curva ascendente entre 1000 e 1400 cm^{-1} é considerada característica da fase maghemita (De Faria et al., 1997), o que pode indicar a presença dessa segunda fase de óxido de ferro.

Para o material MagS, além de serem registradas as mesmas bandas do material MagA, observa-se o alargamento e deterioração das bandas na região de 400 a 600 cm^{-1} e o desenvolvimento de um novo sinal em aproximadamente 700 cm^{-1} , que indicam o primeiro estágio da oxidação da fase magnetita para a fase maghemita. (SHEBANOVA E LASOR 2003).

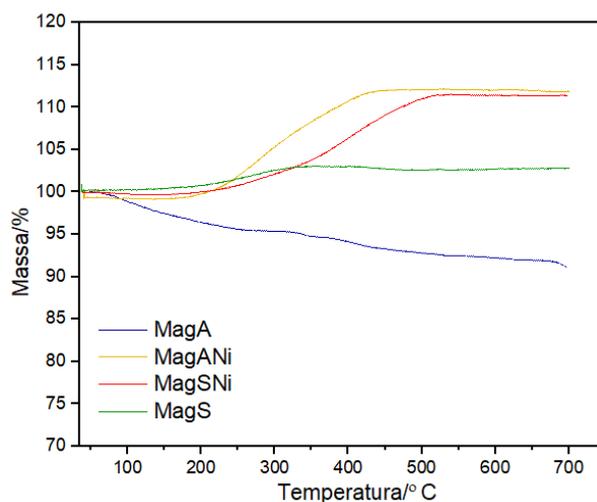
Os óxidos de ferro MagANi e MagSNi apresentam bandas pouco definidas em aproximadamente 320 cm^{-1} e outras bem definidas em 550 cm^{-1} e 670 cm^{-1} , características da

fase magnética Fe_3O_4 . É importante observar que esses óxidos apresentam bandas pouco expressivas em 1350 cm^{-1} , sendo de maior intensidade no material MagSNi. Nesses materiais não observa-se o desvio da linha base característicos da fase maghemita como os outros materiais, o que pode indicar presença de hematita.

A análise conjunta dos resultados leva a concluir que é possível encontrar nos materiais predominantemente as fases de óxidos de ferro: magnetita e maghemita. Entretanto, não se pode descartar a possibilidade de haver presença também de hematita, principalmente no material MagSNi, como também foi evidenciado pela análise de DRX. O fato dos materiais apresentarem características destes três óxidos pode ser atribuído a alta temperatura do tratamento térmico (500°C), que levou a formação de fases com presença de ferro na sua forma oxidada. Entretanto, os espectros dos materiais MagANi e MagSNi tem mais características do óxido Fe_3O_4 , indicando predominância desta fase. Tal fato pode ser indício da substituição do Ferro trivalente pelo Níquel. Esse fenômeno também foi observado por Matínez-Mera et al. (2017), que relatou em seu trabalho que nos materiais dopados com o metal de transição prata, havia predomínio da fase magnetita, enquanto que naqueles em que não havia dopagem, predominava a maghemita.

5.1.4 Análise Termogravimétrica

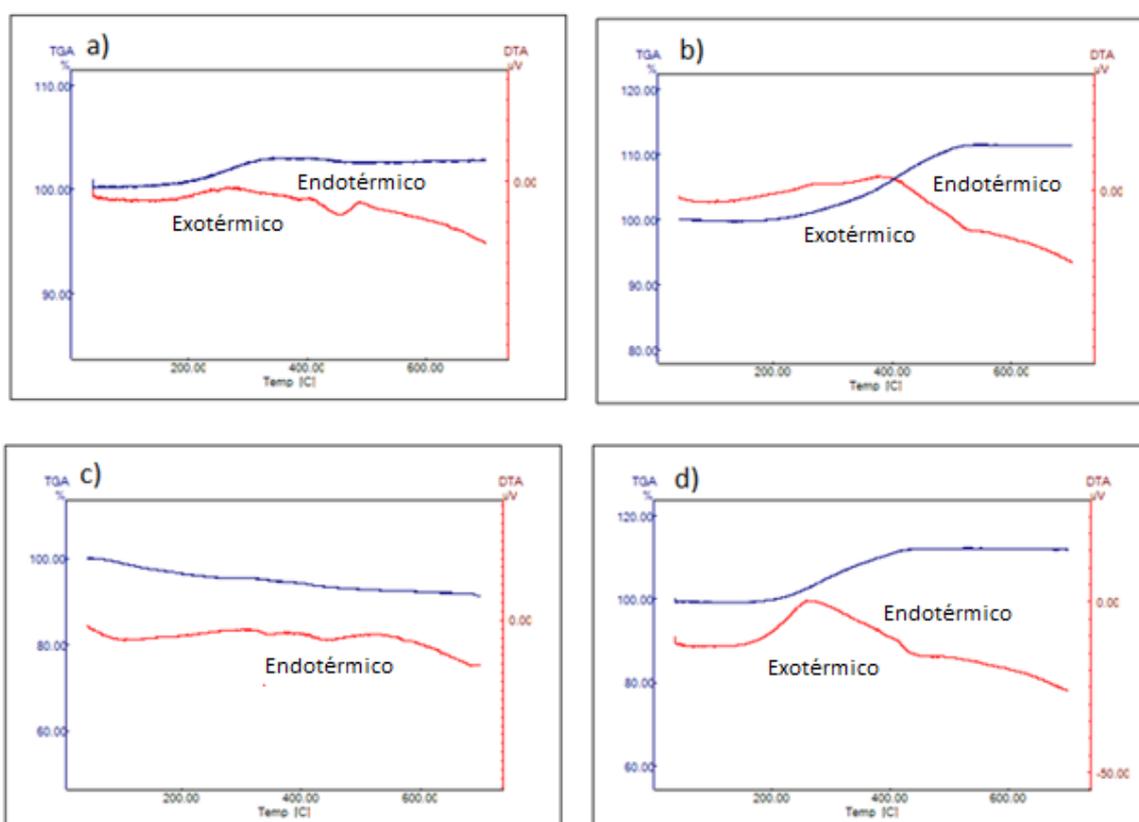
Figura 16 - Comparação da curva termogravimétrica dos 4 materiais.



Conforme observado nas curvas termogravimétricas acima, os materiais MagS, MagANi, e MagSNi apresentam perfis semelhantes, com ganho de massa entre 200 e 400°C , o que segundo Laipan et al. (2016), pode significar a presença de espécies de baixa valência. O fato do ganho de massa ser maior que o esperado pode ser indício de presença de ferro metálico.

Também pode estar ocorrendo a oxidação do níquel. Dang et al. (2010) também relataram ganho de massa da magnetita em atmosfera oxidante. Para o material MagS, o ganho de massa foi menor quando comparado aos outros materiais, o que pode indicar menor quantidade de ferro divalente na amostra. Já para o material MagA, não foi retratado esse evento. Isto provavelmente indica que todo o ferro do catalisador já se encontrava na forma oxidada, e corrobora com as outras caracterizações que indicam presença de maghemita nesse material.

Figura 17 - Comparação entre curva termogravimétrica e análise térmica diferencial para os materiais MagS(a), MagSNi(b), MagA(c) e MagANi(d).



Para as análises térmicas diferenciais, registrou-se evento exotérmico entre 200°C e 400°C, para os materiais MagANi e MagSNi, corroborando com a teoria de que houve ganho de massa nessa faixa de temperatura para estes materiais, provavelmente associada a oxidação das espécies metálicas. Este evento é menos intenso no material MagS, e não é registrado para o catalisador MagA, o que também evidencia a presença de ferro predominantemente em estado trivalente nestes catalisadores.

Observa-se discreto evento endotérmico em aproximadamente 430°C, que pode estar

relacionado a presença em baixa quantidade de nitrato e substâncias orgânica que não tenham sido completamente removidas durante o tratamento térmico.

5.1.5 Fluorescência de Raios-X

Os resultados das análises realizadas por meio de Fluorescência de Raios-X foram resumidos na Tabela 6.

Tabela 6 - Porcentagem de ferro e níquel nos catalisadores.

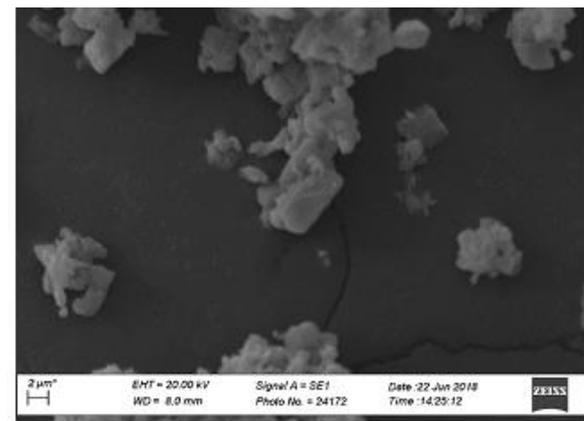
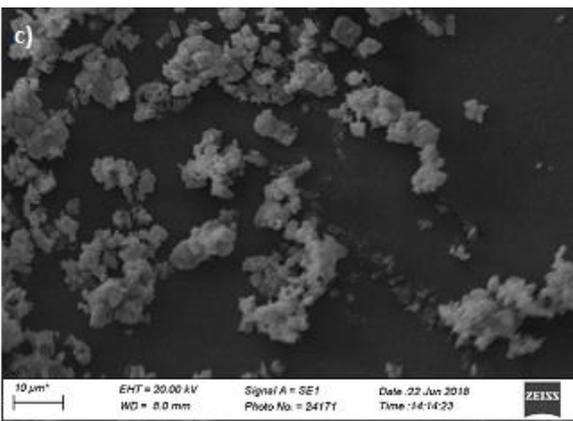
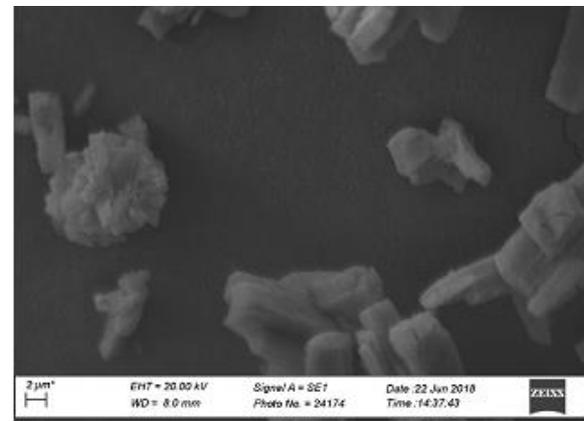
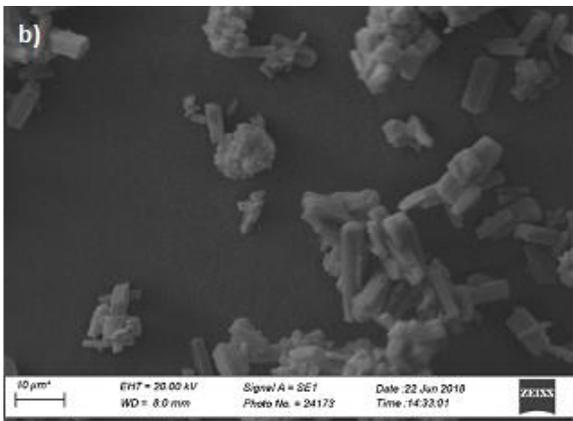
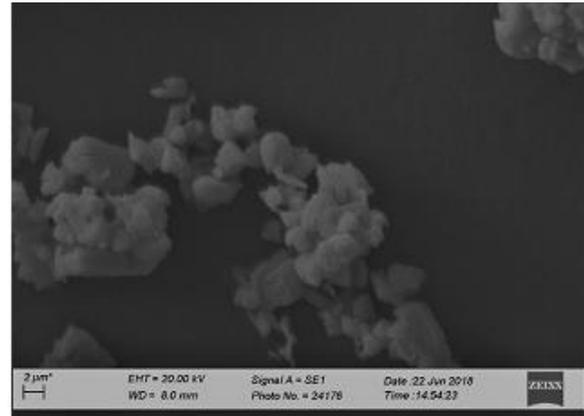
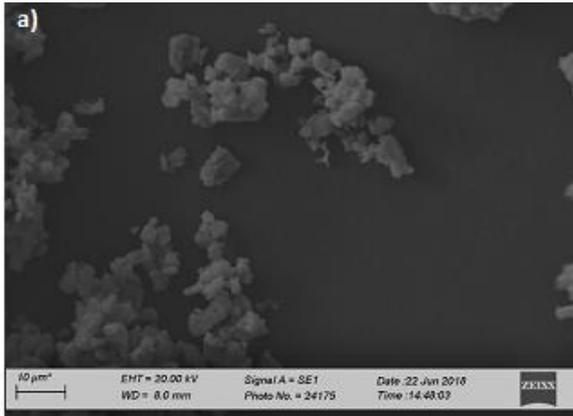
Elemento	MagS	MagSNi	MagA	MagANi
Ferro %	31,8	12,4	27,9	6,3
Níquel %	-	2,6	-	0,27

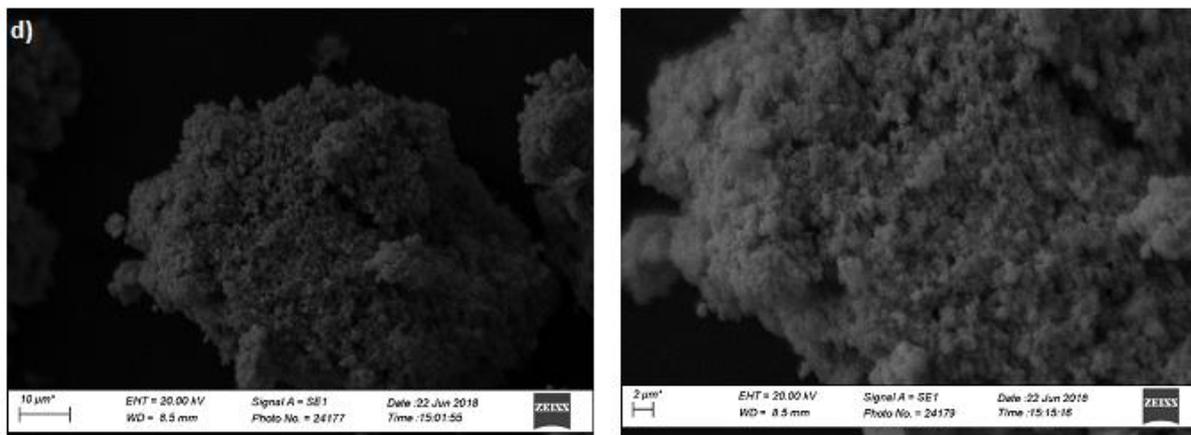
A porcentagem encontrada de cada elemento na amostra não foi condizente com os valores esperados. A porcentagem de ferro comumente encontrada na magnetita é de aproximadamente 70%, enquanto a porcentagem esperada de níquel era de 5%, com base em cálculos da massa de precursor adicionada. Tal acontecimento pode ser relacionado a perdas que ocorreram no preparo da suspensão ou erro analítico. Embora não tenha sido possível quantificar o níquel nas amostras, foi possível confirmar sua presença nos óxidos formados.

5.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

De maneira geral, pode-se observar que os materiais apresentam tendência a aglomeração, devido ao pequeno tamanho das partículas, como também foi retratado no trabalho de Kumar et al. (2015), que sintetizou nanopartículas de magnetita por meio de resíduo mineral. Tal característica também pode ser explicada com base no comportamento magnético do material. Observa-se também variação no tamanho dos catalisadores, representada na Figura 18.

Figura 18: Imagens obtidas em Microscópio Eletrônico de Varredura com 2 aproximações para os materiais MagA, MagANi, MagS, MagSNi, respectivamente.



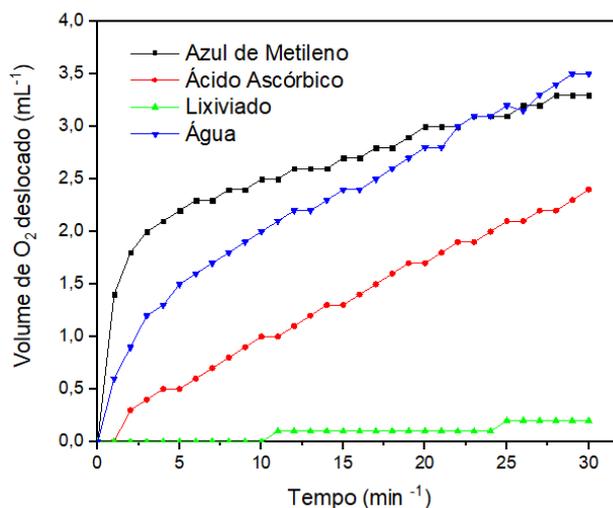


Por meio das imagens, é possível perceber que o catalisador MagA apresenta partículas ligeiramente maiores que o material MagS. Além disso, enquanto a inserção do níquel reduziu o tamanho das partículas do óxido MagSNi em relação ao MagS, houve aumento de tamanho no material MagANi em relação ao MagA. Observa-se também que os materiais não dopados apresentam partículas com superfícies com mais deformidades, e menor tendência a aglomeração. Tais diferenças muito provavelmente também estão relacionadas as diferenças nas fases de óxido de ferro obtidas, como foi inferido pelas outras caracterizações. Apesar destas diferenças, de maneira geral pode-se considerar que os catalisadores apresentam características cristalinas. Essas informações e os tamanhos médios observados dos materiais corroboram com os resultados obtidos pela difratometria de raios-X.

5.2 Testes catalíticos

5.2.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio:

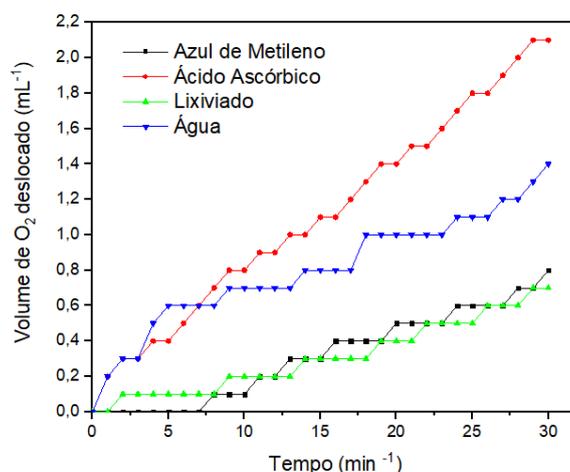
Figura 19 - Resultados dos testes de decomposição de H_2O_2 obtidos para o material MagA.



Para o material MagA, registrou-se um elevado volume de oxigênio deslocado na presença de água, e pequena redução na presença de azul de metileno. Realizou-se também o teste na presença do ácido ascórbico, substância com maior capacidade de sequestrar radicais. Observou-se então uma maior redução do volume deslocado, o que pode indicar que o catalisador atua através de mecanismo radicalar. Desta forma, quando a reação foi testada na presença de um composto orgânico com maior potencial sequestrador de radicais, maior redução do volume de oxigênio deslocado foi observada.

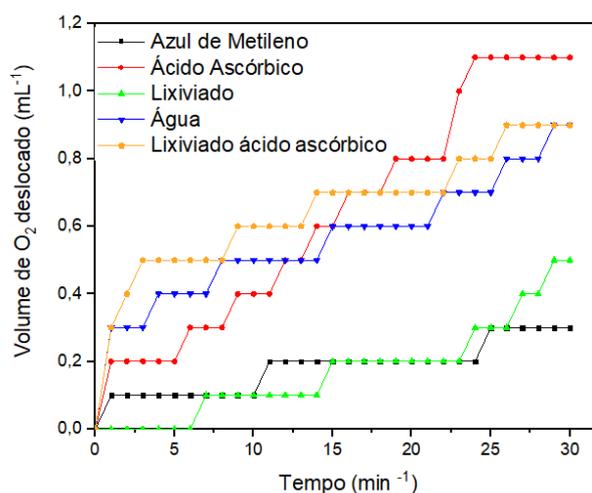
Observa-se que não houve lixiviação do ferro, pois após o catalisador ser retirado magneticamente da solução, não houve deslocamento significativo de O_2 .

Figura 20 - Resultados dos testes de decomposição de H_2O_2 obtidos para o material MagANi.



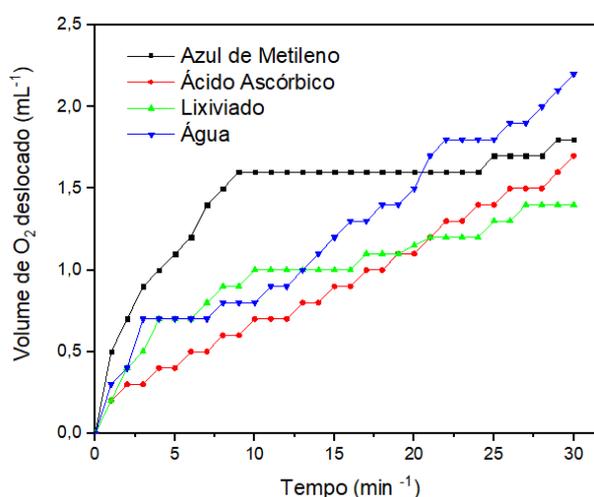
Para os testes realizados com o catalisador MagANi, foi deslocado um volume menor de O_2 na presença de azul de metileno do que na presença de água, evidenciando atuação através de mecanismo radicalar. Entretanto, pode-se observar que o volume deslocado na presença de ácido ascórbico é maior do que na presença de H_2O , o que pode ser explicado pelo fato desse ácido ter a capacidade de induzir a lixiviação do catalisador, atuando como um quelante do elemento ferro. Como o material já tem uma tendência a lixiviar (pois como representado no gráfico, após a remoção do catalisador da solução, ainda foi observado um volume de 0,7 mL de O_2 deslocado), na presença do ácido este fenômeno se intensifica.

Figura 21 - Resultados dos testes de decomposição de H_2O_2 obtidos para o material MagS.



Para o material MagS, foi registrada também uma redução do volume de O₂ deslocado na presença de azul de metileno em relação ao volume deslocado na presença de água. Registrou-se também um volume considerável deslocado durante o teste do lixiviado. Do mesmo modo, visualiza-se aumento do deslocamento de O₂ na presença de ácido ascórbico devido a capacidade deste composto orgânico de induzir a lixiviação. Este fato foi comprovado realizando-se o teste de lixiviado após reação com o ácido ascórbico e registrando-se também grande volume de O₂ deslocado.

Figura 22 - Resultados dos testes de decomposição de H₂O₂ obtidos para o material MagSNi.

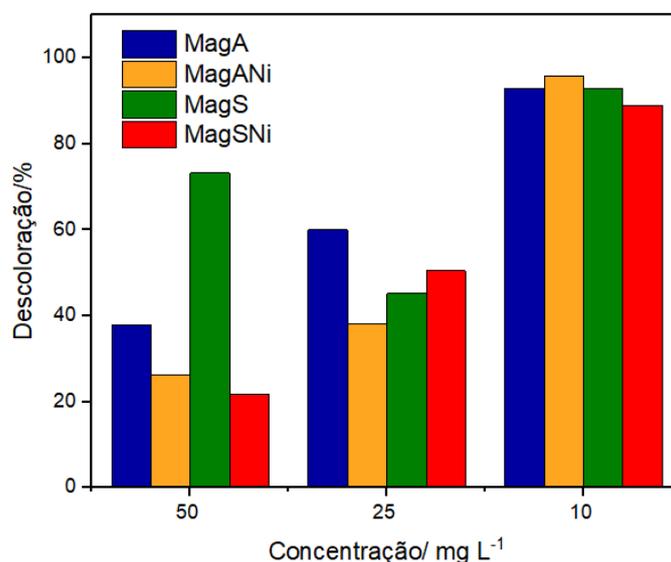


Para o material MagSNi, foi registrado um comportamento muito semelhante ao material MagA, com redução do volume de O₂ deslocado conforme aumento do potencial de sequestrar radicais do reagente utilizado. Observa-se que para este catalisador e para o MagA, a redução de volume deslocado na presença dos reagentes orgânicos é menor. Uma possível explicação para este fato é a maior capacidade de geração de radicais desses catalisadores, comprovada pelo maior deslocamento de volume de O₂ na presença de todos os reagentes. Isso faz com que mesmo na presença de materiais sequestradores de radicais, seja observada intensa atividade.

O material MagSNi apresenta grande volume de lixiviado, e conseqüentemente um volume relativamente alto de O₂ deslocado na presença de ácido ascórbico.

5.2.2 Degradação, adsorção e ciclos:

Figura 23 - Comparação da capacidade de descoloração de diferentes concentrações do AM.



Conforme representado na Figura 23, os materiais foram testados para descoloração de diferentes concentrações de azul de metileno. O potencial de descoloração foi satisfatório para a concentração de 10 mg L⁻¹ do corante, observando-se uma tendência de aumento da remoção da cor com a redução da concentração do composto orgânico. Embora o material MagS tenha apresentado potencial mais elevado na concentração de 50 mg L⁻¹ do que na concentração 25 mg L⁻¹, o melhor resultado foi para 10 mg L⁻¹.

A aplicação do catalisador para descoloração do preto remazol resultou em remoção de no máximo 32% deste composto (pelo material MagA), valor bem abaixo daquele obtido para o corante azul de metileno. Esse fato pode ser indício de que os materiais tem maior afinidade com corantes catiônicos. Além disso, a molécula do azul de metileno tem estrutura mais simples e conseqüentemente de mais fácil degradação do que a do preto remazol.

Figura 24. Estrutura dos corantes Preto Remazol e Azul de Metileno.

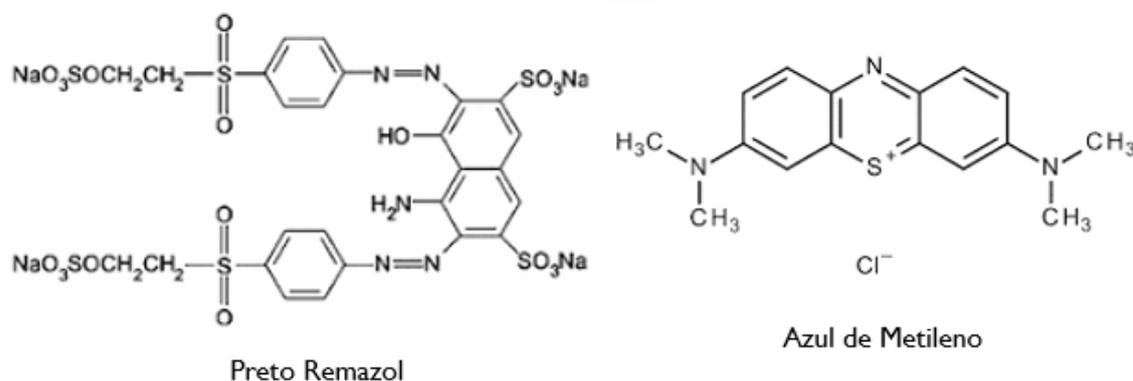
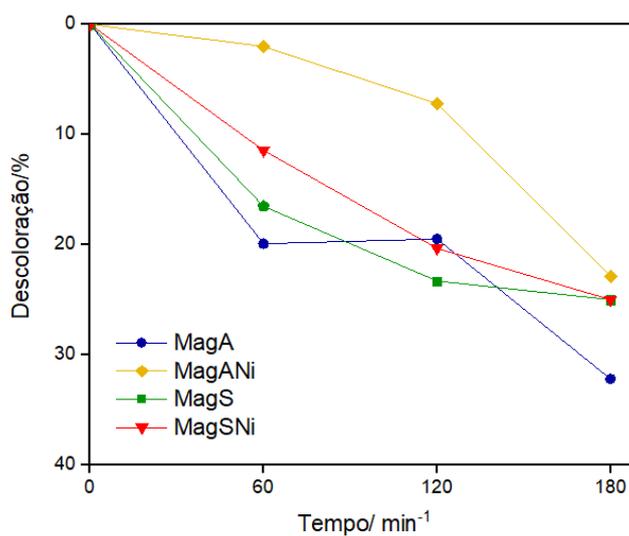
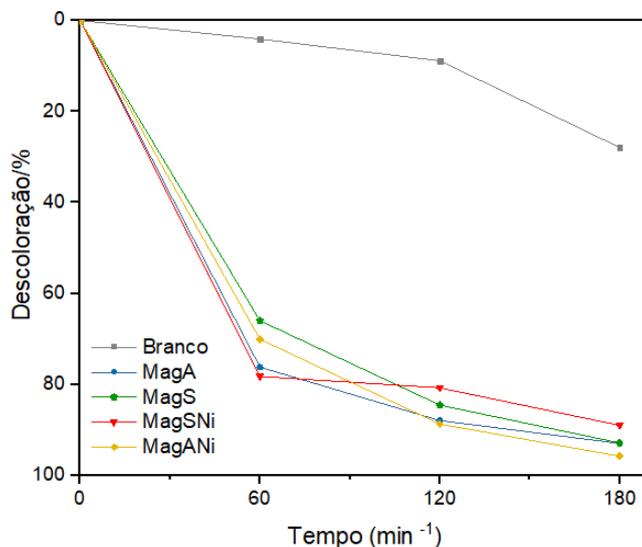


Figura 25 - Taxa de descoloração do corante Preto Remazol 10 mg L⁻¹.



Conforme representado na Figura 25, os materiais apresentaram elevada capacidade de remoção do azul de metileno, tendo os catalisadores reduzido mais de 90% a coloração em um intervalo de tempo de 180 minutos. Foi realizado um controle (branco) utilizando-se apenas o corante e peróxido de hidrogênio, o qual não apresentou atividade significativa.

Figura 26 - Taxa de descoloração do corante Azul de Metileno 10 mg L⁻¹

Observa-se que os catalisadores sintetizados utilizando-se o cloreto de ferro e aqueles sintetizados através da dissolução do ácido clorídrico não apresentaram diferença significativa na capacidade de remoção do corante. O mesmo se pode afirmar sobre os materiais com níquel e aqueles sem esse elemento: não foi registrada melhora efetiva na capacidade de descoloração do corante orgânico. Liang et al. (2013) também relatou que o níquel não influenciou na reação Fenton, visto que a espécie Ni²⁺ pode estabilizar, e pode não ter capacidade de atuar como gerador de radicais OH[·]. Embora o elemento tenha reduzido o tamanho do catalisador MagSNi, tal fato não resultou em melhor atividade catalítica. A presença de resquícios orgânicos nesses materiais pode ter prejudicado o efeito esperado da inserção do metal no catalisador, que seria redução do tamanho das partículas, aumento da área superficial e melhora da atividade catalítica.

Para o teste da capacidade de adsorção dos materiais, é possível encontrar diferenças significativas para os materiais com dopagem e sem, sendo essas características visíveis, como representado nas Figuras 27 e 28.

Figura 27 - Taxa de adsorção do corante Azul de Metileno 10 mg L^{-1}

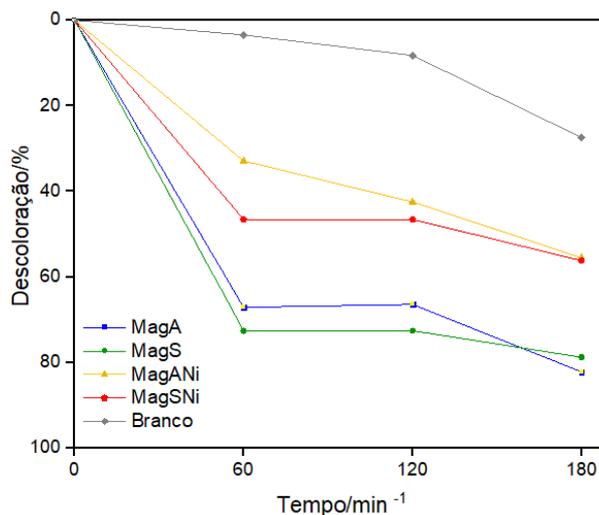


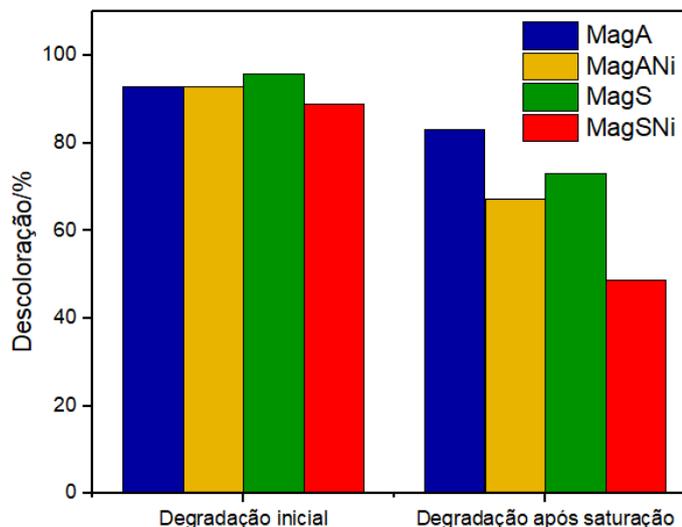
Figura 28 - Amostras após teste de adsorção



Para aqueles materiais com níquel, observou-se baixa capacidade de adsorção do azul de metileno, que resultou em uma remoção da cor de aproximadamente 55%. Já nos materiais sem a presença do metal, a capacidade de adsorção é maior. Tal fato pode ser explicado por diferenças estruturais dos óxidos de ferro, além de serem indício de que os materiais MagS e MagA provavelmente possuem maior área superficial.

Após o catalisador ser deixado por 3 horas em contato com azul de metileno concentrado, com objetivo de promover a saturação, foi adicionado peróxido de hidrogênio e analisada a sua capacidade de degradação do corante, sendo o resultado representado abaixo:

Figura 29 - Porcentagem de descoloração após saturação dos materiais.

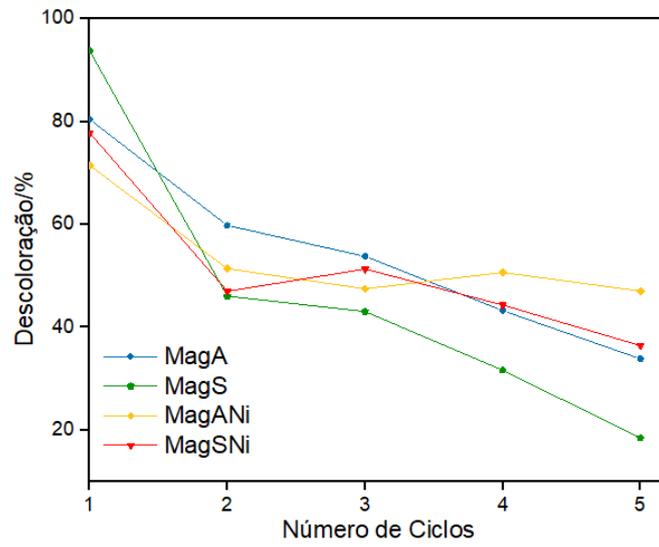


Avaliando o gráfico acima, é possível inferir que os materiais apresentam ação através de adsorção e posterior degradação do material, visto que após a saturação dos sítios através de azul de metileno concentrado (100 mgL^{-1}) e posterior aplicação do material para degradação, esses mantiveram atividade alta. A redução da atividade dos materiais MagANi e MagSNi, embora esses apresentem percentual de adsorção menor que os materiais não dopados, pode ser justificada pelo bloqueio dos sítios catalíticos através da saturação. Além disso, no processo de lavagem, pode ter ocorrido lixiviação e conseqüente redução da capacidade de degradação. A alta lixiviação do material MagSNi muito provavelmente está relacionada ao tamanho reduzido das suas partículas, como inferido pelas caracterizações.

Na avaliação dos ciclos de degradação do azul de metileno, verifica-se que os catalisadores MagA e MagSNi conseguiram remover 80% da cor inicialmente e 40% após 5 ciclos de 3 horas. O catalisador MagS foi aquele que apresentou maior redução da atividade catalítica, iniciando o teste com uma descoloração de 90% e finalizando o quinto ciclo com aproximadamente 20% de remoção da cor.

O material MagANi apresentou atividade de aproximadamente 51% no final de 5 ciclos. Entretanto, este material apresenta a modificação da coloração do azul de metileno para um tom levemente esverdeado, o que dificulta a leitura no equipamento UV-Vis. Esse fato provavelmente se deve a lixiviação.

Figura 30 - Porcentagem de descoloração do azul de metileno 10 mg L^{-1} após saturação dos materiais.



6 CONCLUSÃO

A síntese dos materiais pela reação de ferro metálico com ácido clorídrico e ácido oxálico e posterior tratamento térmico levou a formação de óxidos de ferro magnéticos com propriedades muito similares aos materiais sintetizados utilizando cloreto de ferro II tetra hidratado como precursor na etapa inicial e mesmas etapas de complexação e tratamento térmico (materiais MagA e MagS). Os óxidos continham características predominantes da magnetita.

Os tamanhos e características das partículas, bem como seu potencial para aplicação em atividade catalítica, foram muito próximos, tendo todos os catalisadores apresentado capacidade de remoção de mais de 90% do corante azul de metileno na concentração de 10 mg L⁻¹ em um período de 3 h, sendo esse potencial reduzido a menos de 50% após 5 ciclos. A capacidade de degradação para o corante preto remazol foi em média 30% para o mesmo intervalo de tempo.

Alguns materiais foram dopados com níquel, pela adição de nitrato de níquel na rota de síntese. Entretanto, a possível presença de compostos não removidos por tratamento térmico, como o nitrato, pode ter reduzido os efeitos esperados da dopagem na atividade do catalisador. O metal promoveu maior estabilidade e mais características da fase magnetita nos catalisadores, mas não levou a melhora da atividade catalítica. Além disso, a mudança na fase formada reduziu a capacidade de adsorção dos materiais.

Desta forma, pode-se considerar viável realizar a síntese via ferro metálico, visto que essa rota resulta em menor custo final sem prejuízo da atividade do catalítica do material. Já a introdução de níquel não se mostrou viável no que diz respeito a melhora na atividade catalítica e diminuição da capacidade de adsorção. Os materiais não dopados apresentam bom potencial de adsorção do corante, o que não exclui sua capacidade catalítica para atuar na reação Fenton. O catalisador MagA foi o único que não apresentou valores significantes de lixiviação, sendo este o mais indicado para aplicação em reações Fenton Heterogêneo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, I. L. T. et al. Surface modification of Fe₂O₃/Fe₃O₄ nanocomposites for use in immobilization of glucose oxidase. **Cerâmica**, v. 63, n. 366, p. 244-252, 2017.

ARAÚJO, F. V. F. et al. Heterogeneous Fenton process using the mineral hematite for the discolouration of a reactive dye solution. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 4, p. 605-616, 2011.

ATKINS, P. W.; PAULA, J. Físico-Química. 6ª edição. Tradução Horácio Macedo. Rio de Janeiro. Livros, 1999.

ATKINS, P., De Paula, J. Physical Chemistry. Oxford University Press. 8ª Ed., 2006. ISBN 0198700725.

BOZZI, A. et al. Superior biodegradability mediated by immobilized Fe-fabrics of waste waters compared to Fenton homogeneous reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 42, n. 3, p. 289-303, 2003.

BRUNDTLAND, Comissão. Nosso Futuro Comum, Relatório sobre Desenvolvimento Sustentável. 1987.

Catálogo Alfa Aesar. Disponível em: < <https://www.alfa.com/en/catalog/A16327/>>. Acesso em 10 de julho de 2018.

CENTI, Gabriele; PERATHONER, Siglinda. Catalysis and sustainable (green) chemistry. **Catalysis Today**, v. 77, n. 4, p. 287-297, 2003.

CORNELL, Rochelle M.; SCHWERTMANN, Udo. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. John Wiley & Sons, 2003.

CORNILS, Boy; HERRMANN, Wolfgang A. Concepts in homogeneous catalysis: the industrial view. **Journal of Catalysis**, v. 216, n. 1-2, p. 23-31, 2003.

DANG, Feng et al. Synthesis of monodispersed cubic magnetite particles through the addition of small amount of Fe³⁺ into Fe (OH)₂ suspension. **Journal of Crystal Growth**, v. 312, n. 10, p. 1736-1740, 2010.

D'ANTONIO, Maria C. et al. Spectroscopic investigations of iron (II) and iron (III) oxalates. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 3, p. 445-450, 2009.

DAPENG, L. I.; JIUHUI, Q. U. The progress of catalytic technologies in water purification: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, n. 6, p. 713-719, 2009.

DE FARIA, D. L. A.; VENÂNCIO SILVA, S.; DE OLIVEIRA, M. T. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. **Journal of Raman spectroscopy**, v. 28, n. 11, p. 873-878, 1997.

DEUTSCHMANN, O. et al. Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, 2. Development and Types of Solid Catalysts. 2011.

DEWIL, Raf et al. New perspectives for advanced oxidation processes. **Journal of environmental management**, v. 195, p. 93-99, 2017.

FONTECHA-CÁMARA, María A. et al. Mixed iron oxides as Fenton catalysts for gallic acid removal from aqueous solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 196, p. 207-215, 2016.

GAWANDE, M. B.; BRANCO, P. S.; VARMA, R. S. Nano-magnetite (Fe_3O_4) as a support for recyclable catalysts in the development of sustainable methodologies. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 8, p. 3371-3393, 2013.

GIANNAKIS, Stefanos et al. Iron oxide-mediated semiconductor photocatalysis vs. heterogeneous photo-Fenton treatment of viruses in wastewater. Impact of the oxide particle size. **Journal of hazardous materials**, v. 339, p. 223-231, 2018

GITA, Samchetshabam; HUSSAN, Ajmal; CHOUDHURY, T. G. Impact of Textile Dyes Waste on Aquatic Environments and its Treatment. **Environment & Ecology**, v. 35, n. 3C, p. 2349-2353, 2017.

GUPTA, Himanshu; GUPTA, Bina. Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon benzo [a] pyrene by iron oxides and identification of degradation products. **Chemosphere**, v. 138, p. 924-931, 2015.

GUPTA, Princy; PAUL, Satya. Solid acids: Green alternatives for acid catalysis. **Catalysis Today**, v. 236, p. 153-170, 2014.

HE, Kai et al. Three-dimensional graphene supported catalysts for organic dyes degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2018.

HERMANEK, Martin et al. Thermal behaviour of iron (II) oxalate dihydrate in the atmosphere of its conversion gases. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 13, p. 1273-1280, 2006.

HUANG, C. P.; DONG, Chengdi; TANG, Zhonghung. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste management**, v. 13, n. 5-7, p. 361-377, 1993.

HUANG, Xuanlin et al. Ionothermal synthesis of Cu-doped Fe_3O_4 magnetic nanoparticles with enhanced peroxidase-like activity for organic wastewater treatment. **Advanced Powder Technology**, 2018.

ISHIKAWA, Tatsuo et al. Structure and properties of magnetite formed in the presence of nickel (II) ions. **Materials research bulletin**, v. 33, n. 11, p. 1609-1619, 1998.

KUMAR, Rohit et al. Synthesis of magnetite nanoparticles from mineral waste. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 645, p. 398-404, 2015.

LAIPAN, Minwang et al. Visible light assisted Fenton-like degradation of Orange II on $\text{Ni}_3\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ magnetic catalyst prepared from spent FeNi layered double hydroxide. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 415, p. 9-16, 2016.

LENARDÃO, Eder João et al. Green chemistry: the 12 principles of green chemistry and its insertion in the teach and research activities. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 123-129, 2003.

LIANG, Xiaoliang et al. The valence and site occupancy of substituting metals in magnetite spinel structure $Fe_3-xM_xO_4$ (M= Cr, Mn, Co and Ni) and their influence on thermal stability: an XANES and TG-DSC investigation. **Solid State Sciences**, v. 15, p. 115-122, 2013.

MAHMOUDI, Morteza et al. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): development, surface modification and applications in chemotherapy. **Advanced drug delivery reviews**, v. 63, n. 1-2, p. 24-46, 2011.

MARCO, Bianca Aparecida et al. Evolution Of Green Chemistry And Its Multidimensional Impacts: A Review. **Saudi Pharmaceutical Journal**, 2018.

MARTÍNEZ-MERA, Isidoro et al. Reduction of maghemite to magnetite over 304SS, in the presence of silver nanoparticles. **Surface and Coatings Technology**, v. 324, p. 338-344, 2017.

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

MIHAIU, Suzana et al. Thermal study on the synthesis of the doped ZnO to be used in TCO films. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 124, n. 1, p. 71-80, 2016.

MIHOC, Georgeta et al. Combustion synthesis of some iron oxides used as adsorbents for phenol and p-chlorophenol removal from wastewater. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 112, n. 1, p. 391-397, 2013.

NEMEZIO, Mariana Alencar et al. Effect of methylene blue-induced photodynamic therapy on a *Streptococcus mutans* biofilm model. **Photodiagnosis and photodynamic therapy**, v. 20, p. 234-237, 2017.

NIDHEESH, Puthiya Veetil; GANDHIMATHI, Rajan. Comparative Removal of Rhodamine B from Aqueous Solution by Electro-Fenton and Electro-Fenton-Like Processes. **CLEAN-Soil, Air, Water**, v. 42, n. 6, p. 779-784, 2014.

NOGUEIRA, F.P.N.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M.R.A.; VILLA, R.D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química nova**, v. 30, n. 2, p.400-408, 2007.

OLIVEIRA, Luiz CA et al. Catalytic properties of goethite prepared in the presence of Nb on oxidation reactions in water: computational and experimental studies. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 83, n. 3-4, p. 169-176, 2008.

OLIVEIRA, Luiz CA; FABRIS, José D.; PEREIRA, Márcio C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. *Química Nova*, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.

OLIVEIRA, Silze Pires; SILVA, Weber Lara Lima da; VIANA, Rúbia Ribeiro. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, v. 59, n. 350, p. 338-344, 2013b

POURAN, Shima Rahim et al. Ultrasound and UV assisted Fenton treatment of recalcitrant wastewaters using transition metal-substituted-magnetite nanoparticles. **Journal of Molecular Liquids**, v. 222, p. 1076-1084, 2016.

PRADHAN, G. K.; PARIDA, K. M. Dramatic enhancement of catalytic activity over transition metal substituted hematite. *J. Ind. Eng. Chem.*, v. 18, p. 1612-1619, 2012.

PRADO, A. G. S. Química verde, os desafios da química do novo milênio. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 26, n. 5, p. 738-744, Oct. 2003.

RANA, Geeta; JOHRI, Umesh C. A study on structural and magnetic properties of Ni-substituted magnetite nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 577, p. 376-381, 2013.

RIBEIRO, N.F.P.; SOUZA, M.V.M. Nanocatálise: aspectos fundamentais e aplicações. *ComCiência*, n. 130, 2011.

RINALDI, Roberto *et al.* Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. *Quím. Nova*, São Paulo, v.30, n.5, p.1374-1380, Out. 2007

RODRIGUES, Janine Moreira et al. Methylene blue for clinical anaphylaxis treatment: a case report. *Sao Paulo Medical Journal*, v. 125, n. 1, p. 60-62, 2007.

SALGADO, B. C. B. et al. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂). *Eng. Sanit. Ambient.*, Rio de Janeiro, v. 14, n. 1, p. 1-8, Mar. 2009.

SANTOS DE ARAÚJO, Karla *et al.* Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais/Advanced oxidation processes: a review of fundamentals and applications in the treatment of urban and industrial wastewaters. *Revista Ambiente & Água*, v. 11, n. 2, p. 387, 2016.

SCHLÖGL, Robert. Heterogeneous catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 54, n. 11, p. 3465-3520, 2015.

SCHWARZ, J. A.; COSTESCU, C.; CONTESCU, A. Methods for Preparation of Catalytic Materials *Chem. Rev.* v, 95, n.3 p. 477-510, 1995

Science Direct. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/>>. Acesso em 17 de agosto de 2018.

SHAHID, Muhammad Kashif; PHEAROM, San; CHOI, Young-Gyun. Synthesis of magnetite from raw mill scale and its application for arsenate adsorption from contaminated water. *Chemosphere*, v. 203, p. 90-95, 2018.

SHEBANOVA, Olga N.; LAZOR, Peter. Raman spectroscopic study of magnetite (Fe₃O₄): a new assignment for the vibrational spectrum. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 174, n. 2, p. 424-430, 2003.

SILVA, M. F.; PINEDA, E. A. G.; BERGAMASCO, R. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 38, n. 3, p. 393-398, Mar. 2015

SIRTORI, C et al. Solar photo-Fenton as finishing step for biological treatment of a pharmaceutical wastewater. *Environmental Science & Technology*, v. 43, p. 1185-1191, 2009

SOUZA-AGUIAR, Eduardo F. et al. Química verde: a evolução de um conceito. **Quím. Nova**, v. 37, n. 7, p. 1257-1261, 2014.

TAHAR, Lotfi Ben; OUESLATI, Mohamed Habid; ABUALREISH, Mustafa Jaipallah Abdelmageed. Synthesis of magnetite derivatives nanoparticles and their application for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions. **Journal of colloid and interface science**, v. 512, p. 115-126, 2018.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. (2004). Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos. **Caderno Temático**, v. 3, Unicamp, SP.

VERMA, Akshaya Kumar; DASH, Rajesh Roshan; BHUNIA, Puspendu. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of environmental management**, v. 93, n. 1, p. 154-168, 2012.

VINODGOPAL, K. et al. Ultrasonic mineralization of a reactive textile azo dye, remazol black B. **Water Research**, v. 32, n. 12, p. 3646-3650, 1998

WANG, Yan et al. Goethite as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of methyl orange. **Catalysis Today**, v. 252, p. 107-112, 2015.

WU, Wei et al. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. **Science and technology of advanced materials**, v. 16, n. 2, p. 023501, 2015.

XIE, Zhirun; WANG, Chengxiang; YIN, Longwei. Nickel-assisted iron oxide catalysts for the enhanced degradation of refractory DDT in heterogeneous Fenton-like system. **Journal of Catalysis**, v. 353, p. 11-18, 2017.

YANG, Ce; WU, Jiajia; HOU, Yanglong. Fe₃O₄ nanostructures: synthesis, growth mechanism, properties and applications. **Chemical Communications**, v. 47, n. 18, p. 5130-5141, 2011.

ZHANG, Hui et al. Reuse of Fenton sludge as an iron source for NiFe₂O₄ synthesis and its application in the Fenton-based process. **Journal of Environmental Sciences**, v. 53, p. 1-8, 2017.