



ALINE APARECIDA CAETANO

**ÓXIDOS DE FERRO NANOESTRUTURADOS PARCIALMENTE
SUBSTITUÍDOS:**

Efeito do íon isomórfico na degradação de compostos orgânicos

LAVRAS - MG

2019

ALINE APARECIDA CAETANO

**ÓXIDOS DE FERRO NANOESTRUTURADOS PARCIALMENTE
SUBSTITUÍDOS:
Efeito do íon isomórfico na degradação de compostos orgânicos**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do curso de Mestrado em Agroquímica, para obtenção do título de Mestre.

Dra. Iara do Rosário Guimarães

Orientadora

Dra. Pricila Maria Batista Chagas

Coorientadora

LAVRAS – MG

2019

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

Caetano, Aline Aparecida.

Óxidos de ferro nanoestruturados parcialmente substituídos:
Efeito do íon isomórfico na degradação de compostos orgânicos /
Aline Aparecida Caetano. - 2019.

77 p. : il.

Orientador(a): Iara do Rosário Guimarães.

Coorientador(a): Pricila Maria Batista Chagas.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2019.

Bibliografia.

1. Óxidos de ferro. 2. Substituição isomórfica. 3. Catálise. I.
Guimarães, Iara do Rosário. II. Chagas, Pricila Maria Batista. III.
Título.

ALINE APARECIDA CAETANO

**ÓXIDOS DE FERRO NANOESTRUTURADOS PARCIALMENTE
SUBSTITUÍDOS: Efeito do íon isomórfico na degradação de compostos orgânicos**

**PARTIALLY REPLACED NANOESTRUTURED IRON OXIDES:
Effect of isomorphous ion on the degradation of organic compounds**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do curso de Mestrado em Agroquímica, para obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 15 de fevereiro de 2019.

Dr. Francisco Guilherme Esteves Nogueira UFSCAR

Dr. Cristiane Alves Pereira UFLA

Dra. Iara do Rosário Guimarães

Orientadora

Dra. Pricila Maria Batista Chagas

Coorientadora

LAVRAS – MG

2019

AGRADECIMENTOS

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

Inicialmente, agradeço a Deus que com seu amor e misericórdia nos permite chegar a lugares inimagináveis. Como Deus é bom!

A minha família, principalmente meus pais e minha irmã, por confiarem em mim e me apoiarem nos momentos de insegurança e ansiedade. Por compreenderem que minha ausência em várias ocasiões se fez necessária devido aos compromissos da vida acadêmica.

A minha orientadora Iara, por ser um exemplo de força, fonte de sabedoria e inspiração. Pelo seu otimismo, entusiasmo e por sempre nos impulsionar a ver o lado bom das coisas.

A minha coorientadora Pricila, pelo auxílio e pela palavra amiga que me animou tantas vezes. Você não imagina o quanto foi/está sendo importante nestes últimos anos.

As alunas de Iniciação científica, em especial a Thais Moratta, pela colaboração, disponibilidade e entusiasmo relacionados a pesquisa.

A todos os amigos e colegas dos laboratórios de Catálise e Novos Materiais e Bioquímica. Vocês com certeza tornaram essa caminhada mais prazerosa e divertida.

A Sara, Lidiane e Franciane pela colaboração nas análises de caracterização e ao Dr. José Domingos Ardisson pela colaboração na análise de espectroscopia Mössbauer.

À Universidade Federal de Lavras que tem sido minha casa ao longo destes últimos 7 anos e em especial a todos do Departamento de Química: professores, alunos, técnicos, secretárias...

Às agências de fomento CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

“A verdadeira felicidade vem do coração. Vem de uma mente que se tornou mais estável, mais clara, mais presente no momento: uma mente aberta e que se preocupa com a felicidade dos outros seres. É uma mente que tem segurança interna, que sabe que pode lidar com o que quer que aconteça. É uma mente que não agarra mais as coisas com tanta força: é uma mente que segura as coisas de leve. Esse tipo de mente é uma mente feliz.”

Jetsunma Tenzin Palmo

RESUMO

As diferentes aplicações de materiais baseados em óxidos de ferro estão diretamente relacionadas com as dimensões e morfologias de suas estruturas. A presença de um segundo metal na estrutura destes óxidos pode promover modificações no arranjo cristalino interessantes, capazes de incrementar a sua atividade catalítica em processos de oxidação química. Além disso, maior estabilidade e dispersão destes óxidos podem ser alcançadas pela combinação com materiais poliméricos. Neste trabalho, realizou-se a síntese de óxidos de ferro estabilizados por quitosana (QSFe) e isomorficamente substituídos por íons Cu^{2+} (QSFeCu₅, QSFeCu₁₀, QSFeCu₁₅). Os compósitos foram sintetizados em formato esférico, o que facilitou o processo de reutilização. As esferas foram submetidas a tratamento térmico sob atmosfera de N_2 para eliminação da matriz orgânica e formação de fase ativa. As caracterizações químicas, morfológicas e estruturais dos materiais foram realizadas empregando diferentes análises. A substituição isomórfica do Fe por íons Cu *in situ* foi verificada sobretudo, por meio de Difractometria de Raios X (XRD) e Espectroscopia Mössbauer. O potencial catalítico dos materiais foi avaliado a partir dos testes de evolução de O_2 e degradação do corante azul de metileno (AM). Os materiais substituídos apresentaram características morfológicas e cristalinas bem diferentes do compósito QSFe. Isso foi atribuído a identificação de diferentes fases de óxidos de ferro presentes nas esferas, em que o material QSFe apresentou como fase majoritária a goethita (α -FeOOH). Com o aumento no teor do íon isomórfico, a fase predominante formada foi a magnetita (Fe_3O_4). O perfil de decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) sugere um mecanismo combinado de ativação de peróxido de hidrogênio, com predominância de sítios vacantes. A atividade catalítica dos materiais substituídos (QSFeCu_x) na degradação do AM foi superior à do material não substituído (QSFe), corroborando os dados de decomposição de H_2O_2 e evidenciando a importância do Cu como substituinte. O material QSFeCu₁₀, com 10% de Fe^{3+} substituído por Cu^{2+} (relação mol/mol), foi capaz de degradar o corante modelo em mais de 92% após a otimização das variáveis experimentais. Os catalisadores isomorficamente substituídos se mostraram mais estáveis quanto a liberação das fases ativas de Fe e Cu, com baixos teores de lixiviação, inferindo que o processo catalítico ocorre exclusivamente em fase heterogênea. Nenhuma adsorção significativa foi observada, sendo a remoção essencialmente por degradação da molécula. Estudos sobre o tempo de vida do compósito apontam para possibilidade de utilização em diferentes ciclos consecutivos, o que evidencia ausência de envenenamento catalítico e perda significativa de atividade. Dessa forma, a incorporação de Cu nas esferas QSFe apresenta-se como um promissor material para oxidação de contaminantes orgânicos, que associa robustez e atividade catalítica.

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

ABSTRACT

The different applications of materials based on iron oxides are directly related to the dimensions and morphologies of their structures. The presence of a second metal in the structure of these oxides can promote interesting modifications in the crystalline arrangement, capable of increasing its catalytic activity in chemical oxidation processes. In addition, greater stability and dispersion of these oxides can be achieved by combining with polymeric materials. In this work, the synthesis of iron oxides stabilized by chitosan (QSF_e) and isomorphically replaced by Cu²⁺ ions (QSF_eCu₅, QSF_eCu₁₀, QSF_eCu₁₅) was performed. The composites were synthesized in spherical format, which facilitated the reuse process. The beads were subjected to heat treatment under N₂ atmosphere to eliminate the organic matrix and formation of active phase. The chemical, morphological and structural characterization of the materials were carried out using different analyzes. The isomorphous substitution of Fe by Cu in situ was verified mainly by means of XRD and Mössbauer Spectroscopy. The catalytic potential of the materials was evaluated from O₂ evolution tests and methylene blue (AM) dye degradation. The substituted materials showed very different morphological and crystalline characteristics of the QSF_e composite. This was attributed to the identification of different phases of iron oxides present in the spheres, in which the QSF_e material presented goethite (α -FeOOH) as the major phase. With the increase in the isomorphous ion content, the predominant phase formed was magnetite (Fe₃O₄). The decomposition profile of hydrogen peroxide (H₂O₂) suggests a combined mechanism of hydrogen peroxide activation, with a predominance of vacant sites. The catalytic activity of the substituted materials (QSF_eCu_x) in the AM degradation was higher than that of the non-substituted material (QSF_e), corroborating the H₂O₂ decomposition data and evidencing the importance of the Cu as substituent. Material QSF_eCu₁₀, with 10% Fe³⁺ replaced by Cu²⁺ (mol/mol ratio), was able to degrade the model dye by more than 92% after optimization of the experimental variables. The isomorphically substituted catalysts showed to be more stable as the release of the active phases of Fe and Cu, with low levels of leaching, inferring that the catalytic process occurs exclusively in heterogeneous phase. No significant adsorption was observed, the removal being essentially by degradation of the molecule. Studies on the life of the composite indicate the possibility of use in different consecutive cycles, which shows the absence of catalytic poisoning and significant loss of activity. Thus, the incorporation of Cu in the QSF_e spheres presents a promising material for the oxidation of organic contaminants, which associates robustness and catalytic activity.

Keywords: Iron oxides. Isomorphous substitution. Catalysis. Oxidation of organic compounds. Copper.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1 Óxidos de ferro	13
2.1.1 Preparação e modificação de óxidos de ferro	16
2.1.1.1 Substituição isomórfica em óxidos de ferro	19
2.1.1.2 O cobre como íon dopante	20
2.2.1 Oxidação de compostos orgânicos	21
2.2.1.1 Efluentes Industriais	24
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	26
3.1 Síntese das esferas QSF_e e QSF_eCu_x	27
3.1.1 Síntese do óxido de ferro	27
3.1.2 Síntese dos óxidos de ferro substituídos	28
3.1.3 Tratamento térmico	28
3.2 Caracterização dos materiais	29
3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	29
3.2.2 Análises elementares de Espectrometria Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) e CHN	29
3.2.3 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	29
3.2.4 Análise termogravimétrica (TG) e Redução a Temperatura Programada (TPR)	30
3.2.5 Difractometria de Raios X (XRD)	30
3.2.6 Espectroscopia Mössbauer	30
3.3 Testes catalíticos	31
3.3.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂)	31
3.3.2 Degradação do corante azul de metileno	31
3.3.3 Efeito da concentração de H₂O₂	32
3.3.4 Reuso dos materiais	33
4 RESULTADOS	34
4.1 Caracterização dos materiais	34
4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	34
4.1.2 Análise elementar das esferas QSF_e e QSF_eCu_x	38
4.1.3 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	39
4.1.4 Difractometria de raios X (XRD)	41
4.1.5 Espectroscopia Mössbauer	44
4.1.6 Análises térmicas	49
4.1.7 Redução a temperatura programada (TPR)	51
4.2 Testes catalíticos	52

4.2.1 Decomposição de H₂O₂ em meio aquoso e orgânico	52
4.2.2 Avaliação dos catalisadores na degradação do corante azul de metileno (AM)	55
4.2.3 Avaliação da influência da temperatura na degradação do corante azul de metileno (AM)	56
4.2.4 Otimização da concentração do peróxido de hidrogênio	58
4.2.5 Reuso dos materiais	59
4.2.6 Proposta de mecanismo	62
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	63
REFERÊNCIAS	65
APÊNDICES	72

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial aliado ao crescimento populacional é considerado o principal coadjuvante para os impactos ambientais deste século. A elevada quantidade de resíduos gerados nas mais variadas atividades industriais exige o aprimoramento dos métodos de tratamentos recorrentes e/ou a criação de novas metodologias capazes de suprir essa demanda, uma vez que a ineficiência destes processos pode causar sérios prejuízos ao meio ambiente, em especial aos corpos hídricos. O Brasil é considerado um país privilegiado em termos de disponibilidade de recursos hídricos, pois possui cerca de 12% da água doce disponível no mundo (ANA, 2019). Neste contexto, o aumento na conscientização dos riscos iminentes à saúde humana e a necessidade de conservação dos recursos naturais têm motivado esforços para minimizar o problema da contaminação. Alguns exemplos são a imposição de legislações mais restritivas, que visam principalmente a adaptação e otimização dos processos de produção para redução da quantidade e toxicidade das emissões. Também é de suma importância a utilização de métodos de tratamento de efluentes e de recuperação de ambientes já contaminados, que satisfaçam as restrições impostas.

Dentre os resíduos gerados com forte apelo ambiental se ressaltam aqueles constituídos por uma alta carga de compostos orgânicos, provenientes dos mais diversos seguimentos industriais como por exemplo os corantes têxteis e alimentícios, compostos fenólicos e àqueles de fonte doméstica que englobam uma série de contaminantes emergentes. Neste âmbito, a síntese de novos materiais com performance e propriedades otimizadas, capazes de atuar de maneira expressiva nos processos de tratamentos recorrentes constitui uma área em constante expansão no meio científico.

Materiais baseados em óxidos de ferro são uma alternativa com potencial para tratamentos de contaminantes, em especial para oxidação de compostos orgânicos. Os trabalhos atuais estão focados na modificação dos óxidos de ferro para o seu aprimoramento em aplicações ambientais através da sua combinação com biopolímeros que podem atuar como adjuvantes no crescimento de partícula conferindo estabilidade e boa dispersão aos óxidos de ferro durante o processo de síntese. Outra alternativa de modificação interessante para óxidos de ferro consiste na adição de um segundo metal em sua estrutura que pode incrementar a sua atividade catalítica.

Diante disso, neste trabalho realizou-se a síntese de novos materiais baseados em óxidos de ferro estabilizados por quitosana e parcialmente substituídos por íons Cu^{2+} . Os

materiais quitosana/Fe (QSFe) e quitosana/Fe/Cu (QSFeCu_x) foram sintetizados por meio da incorporação direta de Fe³⁺ e Cu²⁺ no gel solúvel de quitosana (QS) e submetidos a tratamento térmico para a formação de fases ativas e magnéticas. Os materiais foram caracterizados quanto a sua composição de fases e morfologia e testados como catalisadores na degradação do corante azul de metileno (AM), com a otimização do design experimental.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Óxidos de ferro

O ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre. Está presente em praticamente todos os ambientes aquáticos e terrestres e participa de importantes processos geoquímicos e biológicos (JAMBOR & DUTRIZAC, 1998). Combinado com o O^{2-} e/ou HO^- formam uma série de óxidos, hidróxidos e óxido hidróxidos que coletivamente são referidos como óxidos de ferro.

Existem 16 óxidos de ferro¹ descritos por Cornell & Schuwertmann (2003) que se diferenciam entre si por suas estruturas cristalinas, composição química e/ou estado de valência dos íons ferro. A facilidade de produção e manipulação em laboratório, custo relativamente baixo e não toxicidade tornam os óxidos de ferro altamente interessantes em várias aplicações tecnológicas como pigmentos para construção civil e cosméticos; catalisadores; área médica; dentre outras (CORNELL; SCHUWERTMANN, 2003; HERMANEK et al., 2007; DUAN et al., 2018; FAHMY et al., 2018; ARIAS et al., 2018).

Os óxidos de ferro apresentam coloração intensa que variam de violácea, vermelha, marrom, laranja, amarela, preta, etc. A coloração é característica do tipo de mineral, tamanho e forma do cristal, e resultado, sobretudo, de impurezas presentes na estrutura cristalina (CORNELL; SCHUWERTMANN, 2003; JAMBOR; DUTRIZAC, 1998). Na Figura 1 estão representadas a coloração característica da goethita (α -FeOOH), hematita (α -Fe₂O₃) e magnetita (Fe₃O₄), os óxidos de ferro mais comuns.

¹Goethita (α -FeOOH); lepidocrocita (γ -FeOOH); akaganeita (β -FeOOH); Schwertmannita [Fe₁₆O₁₆(OH)_y(SO₄)_z.nH₂O]; feroxyhita (δ^+ -FeOOH); ferridrita (Fe₅HO₈.4H₂O); bernalita [Fe(OH)₃]; hematita (α -Fe₂O₃); magnetita (Fe₃O₄); maghemita (γ -Fe₂O₃); wüstita (FeO); Fe(OH)₂; β -FeO₃; ϵ -Fe₂O₃; δ -FeOOH; FeOOH (à alta pressão).

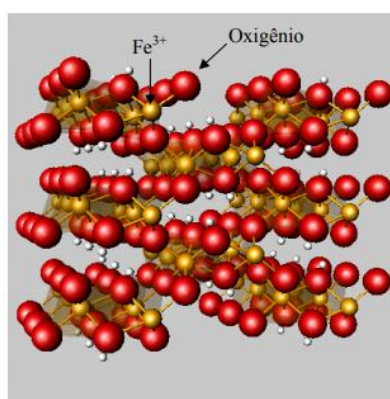
Figura 1- Coloração característica da goethita (α -FeOOH), hematita (α -Fe₂O₃) e magnetita (Fe₃O₄), respectivamente.



Fonte: Do autor (2019).

A goethita (α -FeOOH) é um óxido hidróxido de ferro antiferromagnético formado a partir do intemperismo de rochas e solos, sendo amplamente distribuída sobre a superfície terrestre. Sua baixa cristalinidade, além da presença de defeitos e impurezas na sua estrutura lhe conferem ótima atividade superficial e propriedades físico-químicas interessantes que são importantes na regulação, mobilidade e transformação de espécies em várias partes do ecossistema atuando como um catalisador natural na oxidação de compostos orgânicos no solo e na água (SCHUWERTMANN; CORNELL, 2000; LIU; CHEN; FROST, 2014). A estrutura da goethita consiste de 3 hidroxilas e 3 átomos de oxigênio dispostos hexagonalmente ligados a um átomo de ferro trivalente no centro de um octaédrico (FIGURA 2) (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Figura 2 - Estrutura cristalina da goethita. Os círculos brancos na estrutura indicam átomos de hidrogênio.

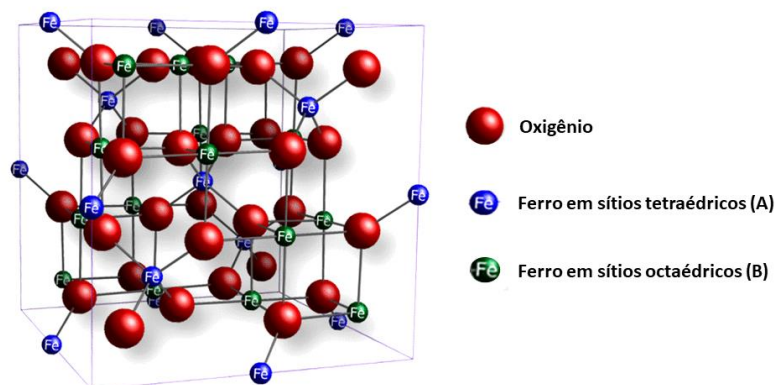


Fonte: Magalhães (2008).

A magnetita Fe₃O₄ [Fe(II)Fe(III)₂O₄] é o mineral ferromagnético mais comum. Apresenta um sistema de cristalização cúbico com estrutura do tipo espinélio invertido

em que os íons de Fe ocupam sítios tetraédricos e octaédricos (MAGALHÃES et al., 2008). O sítio A é formado por Fe^{3+} em coordenação tetraédrica enquanto que o sítio B é constituído por Fe^{2+} e Fe^{3+} octaédricos (FIGURA 3) (WOO et al., 2004; USMAN et al., 2018). Apresenta notáveis propriedades magnéticas e elétricas com vasta aplicação nas áreas de catálise e biomédica.

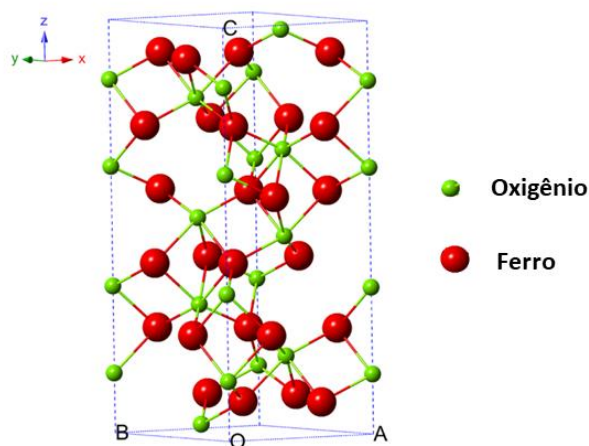
Figura 3 - Representação dos sítios tetraédricos e octaédricos da magnetita.



Fonte: USMAN et al. (2018), com adaptações.

A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é o óxido de ferro mais estável e um semicondutor sob condições ambientais. É amplamente utilizada como catalisador, pigmento e como sensor de gás devido ao seu baixo custo e alta resistência à corrosão (TAMIRAT et al., 2016) PHUAN et al., 2017). Apresenta célula unitária hexagonal formada por pares $\text{Fe}(\text{O})_6$ octaédricos ligados como exposto na Figura 4 (WU et al., 2015). Também pode ser usado como material de partida para a síntese de magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

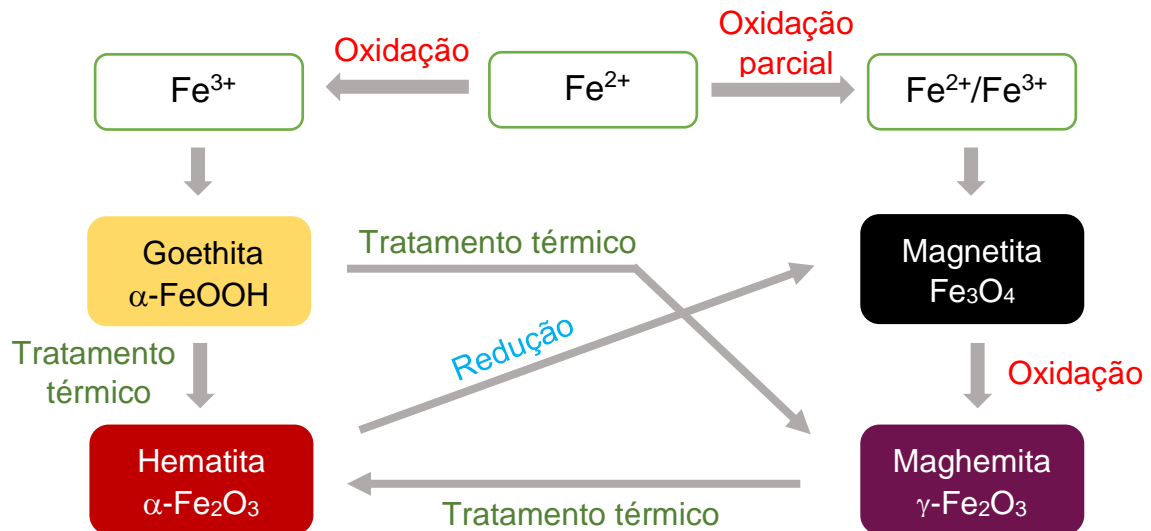
Figura 4 - Estrutura cristalina da Hematita.



Fonte: WU et al. (2015), com adaptações.

Sob condições adequadas, todo óxido de ferro pode ser convertido em pelo menos um outro membro do grupo. A hematita e goethita são frequentemente os produtos finais das transformações de óxidos de ferro por serem os mais termodinamicamente estáveis (HUANG; LU; CHEN, 2001, CORNELL; SCHUWERTMANN, 2003). A Figura 5 mostra os processos de interconversões entre as principais fases de óxidos de ferro.

Figura 5 - Inter conversões entre as principais fases de óxido de ferro.



2.1.1 Preparação e modificação de óxidos de ferro

O método de preparação de óxidos de ferro mais empregado devido sua simplicidade e eficiência consiste na coprecipitação de sais de ferro divalentes e/ou trivalentes em uma solução de base forte (CORNELL; SCHUWERTMANN, 2003; HASANY et al., 2013). Uma das principais vantagens da síntese por coprecipitação é a possibilidade de obtenção de materiais nanoparticulados. A produção de nanopartículas é interessante devido às suas propriedades físico-químicas únicas com potencial para aplicação nos mais diversos setores como medicina, energia, materiais, produtos de consumo e manufatura (LAURENT et al., 2008; LEE et al., 2015; DUAN et al., 2018; ANAMAGHIA; KOUCHAKZADEHA, 2019). Nos óxidos metálicos em geral, o crescimento e a distribuição do tamanho do cristal são governados por fatores cinéticos e ocorre em duas etapas: nucleação e crescimento das partículas.

A nucleação é um processo rápido que ocorre quando a concentração dos íons alcança uma supersaturação crítica. Posteriormente, ocorre o crescimento lento dos

núcleos por difusão na superfície dos cristais. As taxas relativas de nucleação e crescimento das partículas controlam o tamanho e a dispersão das mesmas. Desta forma, quando o processo de nucleação predomina, são obtidas partículas menores em grande quantidade, porém se o contrário ocorrer (processo de crescimento for predominante) será obtido um pequeno número de partículas com dimensões maiores (CORNELL; SCHUWERTMANN, 2003; LAURENT et al., 2008).

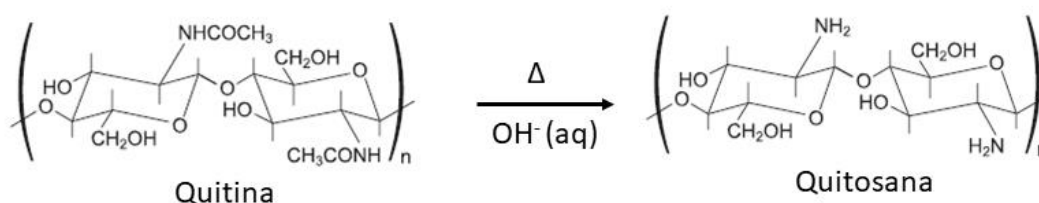
Infelizmente, os óxidos de ferro são muito instáveis em meio aquoso durante a síntese, podendo formar agregados em suspensão e serem facilmente oxidados ao ar, o que pode limitar suas aplicações (HASANY et al., 2013; HUANG et al., 2016). Para contornar estes problemas têm se realizado a combinação com materiais capazes de fornecer uma estrutura ou até mesmo um modelo para o crescimento das partículas, bem como prevenir a aglomeração e coagulação, conferindo estabilidade e boa dispersão aos óxidos de ferro em meio à suspensão (HAGRMAN; HAGRMAN; ZUBIETA, 1999; LAURENT et al., 2008; GUSAIN et al., 2016).

Neste contexto, muitos trabalhos têm relatado bons resultados através da combinação de óxidos metálicos com materiais poliméricos (SUN et al., 2015; SU, 2017; KANG et al., 2018). Estes novos materiais apresentam singularidades não encontradas em materiais convencionais, provenientes do sinergismo entre as propriedades individuais dos componentes orgânico e inorgânico que lhe conferem propriedades aprimoradas e/ou novas em comparação a seus precursores (SANCHEZ et al., 2005; MIR et al., 2018).

A quitosana (2-amino-2-deoxi-D-glicose) é um biopolímero obtido a partir da desacetilação parcial da quitina (FIGURA 6) por processo de hidrólise básica ou por hidrólise enzimática na presença da enzima quitina desacetilase e tem sido amplamente utilizada em combinação com óxidos metálicos devido à sua excelente biocompatibilidade, biodegradabilidade e ausência de toxicidade (STRATAKIS; GARCIA, 2012; ZHU et al., 2016).

A quitosana é solúvel em ácidos e pode ser facilmente modificada por processos químicos ou físicos para preparação de derivados, obtidos por inserção de novos grupos funcionais ou no condicionamento do polímero, respectivamente. A determinação do condicionamento da quitosana vai depender da aplicação que se deseja para a mesma, podendo se dar por diferentes formas, tais como esferas (CHAGAS et al., 2015), fibras (WU et al., 2017), membranas e fibras ocas (XIA et al., 2016), dentre outras.

Figura 6 - Representação do processo de obtenção da quitosana a partir da sua precursora quitina.

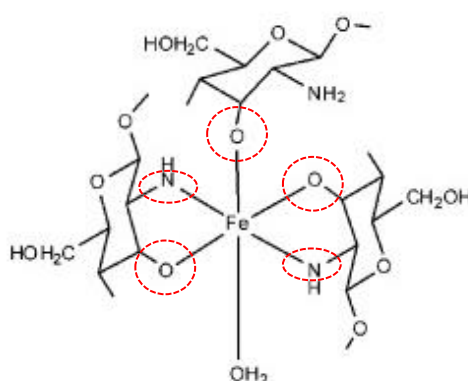


Fonte: Battisti & Campana-Filho (2008).

A quitosana é considerada um biopolímero de baixo custo, por ser obtida muitas vezes de resíduos como da indústria pesqueira (STRATAKIS; GARCIA, 2012; BAUER; KNOLKER, 2015). A incorporação de metais na matriz polimérica da quitosana pode dar origem a propriedades complementares interessantes, podendo ser empregados na adsorção de materiais orgânicos ou inorgânicos, purificação e imobilização de enzimas, na preparação de biosensores e em aplicações catalíticas (SU, 2017; CHAGAS et al., 2018; CUI et al., 2018).

De acordo com a literatura, a estrutura proposta para o complexo quitosana-ferro (Fe^{3+}) consiste nos íons metálicos hexa coordenados a 2 ou 3 unidades monoméricas através dos grupos amina ($-\text{NH}_2$) e hidroxila ($-\text{OH}$) do polímero. A esfera de coordenação seria completada por moléculas de água e/ou íons em solução (FIGURA 7) (SHEN et al., 2013; CHAGAS et al., 2018).

Figura 7 - Estrutura proposta para o complexo quitosana-ferro.



Fonte: Shen et al. (2013), com modificações.

2.1.1.1 Substituição isomórfica em óxidos de ferro

A existência de compostos isoestruturais na natureza sugere que substituições isomórficas em óxidos de ferro possam ser realizadas através da incorporação de outros cátions em sua estrutura. A substituição afeta o tamanho e ordenamento da célula unitária e é dependente da semelhança dos raios iônicos e da valência dos cátions. Para um óxido contendo Fe^{3+} , uma espécie catiônica igual a M^{3+} é a mais adequada com um raio cerca de 18% maior ou menor do que o Fe^{3+} em coordenação seis (CORNELL; SCHUWERTMANN, 2003).

Um método comum de sintetizar óxidos M-substituídos consiste em precipitar uma mistura M-Fe em uma solução básica. A confirmação da substituição isomórfica pode ser obtida a partir de alterações nas dimensões das células unitárias dos óxidos de ferro por difratometria de raios X e por análises químicas como Mössbauer, infravermelho e espectroscopia de refletância difusa (CORNELL; SCHUWERTMANN, 2003; XIE et al., 2019).

Alguns óxidos de ferro possuem uma estrutura menos cristalina em relação a outros. A goethita (FIGURA 2, pág. 14) por exemplo possui uma estrutura menos compacta que a magnetita (FIGURA 3, pág. 15) e hematita (FIGURA 4, pág. 15). Isso faz com que a substituição isomórfica na estrutura da goethita seja mais favorável (SANTOS et al., 2001; ALVAREZ, RUEDA, SILEO, 2007). Suas propriedades acarretam em materiais com maior área superficial dentre os óxidos de ferro, com alta capacidade de adsorção e fixação de íons em soluções.

A substituição isomórfica de óxidos de ferro, em especial da goethita, por metais nobres e/ou metais de transição tem sido extensamente relatada. Geralmente, essas espécies funcionam como promotores das atividades dos óxidos metálicos. A utilização do cobre como substituinte isomórfico é interessante uma vez que pode modificar favoravelmente as propriedades eletrônicas e magnéticas dos óxidos metálicos. Além disso, sua presença pode promover distorções na estrutura cristalina do material promovendo o aprimoramento da sua atividade catalítica pela elevação da reatividade nas regiões de defeitos (ALVAREZ, RUEDA, SILEO, 2007; TORRES-MENDIETA et al., 2019).

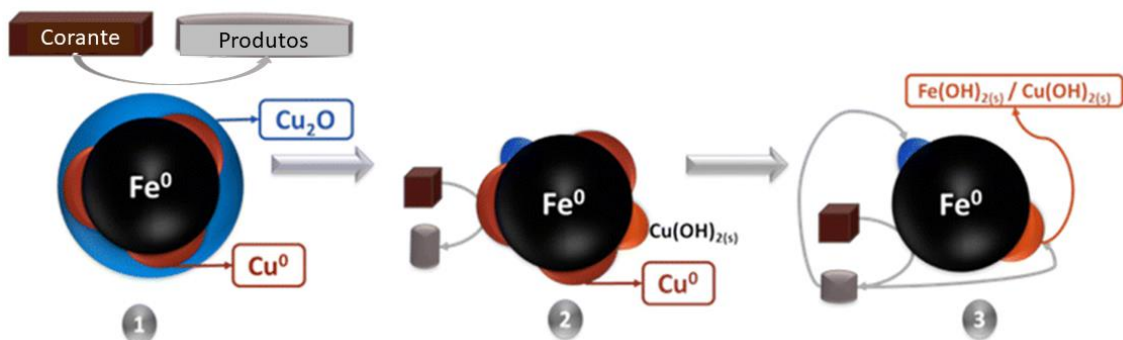
2.1.1.2 O cobre como íon dopante

O elemento cobre é um metal de transição com notáveis propriedades químicas e físicas (ZHANG et al., 2006). Sua existência em diversos estados de oxidação (Cu^0 , Cu^+ , Cu^{2+} e Cu^{3+}) permite à sua aplicação em variadas reações. A síntese de nanocatalisadores a base de cobre é muito interessante devido à alta abundância natural do cobre e seu baixo custo (GAWANDE et al., 2016). Estes materiais têm sido empregados principalmente nas transformações catalíticas de moléculas orgânicas, eletrocatalise e fotocatalise (WANG et al., 2018; YAO et al., 2019; ZHANG et al., 2019).

Diversos trabalhos destacam que a incorporação do cobre como íon isomórfico pode promover melhorias nas propriedades eletrônicas e magnéticas de óxidos metálicos. A substituição do íon precursor pelo cobre provoca mudanças na estrutura cristalina do material como a redução da simetria cristalina (BATOÓ et al., 2016). Em combinação com o ferro, o Cu pode atuar como promotor catalítico, aumentando a reatividade global do material. A presença de Cu pode ainda aumentar a estabilidade do Fe impedindo sua oxidação por O_2 e alguns trabalhos ainda mencionam menores taxas de lixiviação na presença do elemento dopante (ZENG; WALKER; ZHU; 2017; ABOU-MESALAM; IBRAHIM; EL-SHORBAGY, 2018).

Ourique et al. (2018) realizaram um estudo comparativo entre nanopartículas de Cu, Fe e Fe/Cu na remoção do corante preto direto (Direct Black). As nanopartículas bimetálicas de Fe/Cu apresentaram excelentes capacidades na degradação do corante em comparação as nanopartículas monometálicas de Fe e Cu. A aplicação dos materiais Fe, Cu e Fe/Cu na concentração de $0,25 \text{ g L}^{-1}$ resultou na eficiência de degradação de 13, 26 e 43%, respectivamente. No caso do catalisador bimetálico, os autores sugerem um mecanismo dividido em três etapas em que as espécies de Cu e Fe atuam concomitantemente na descoloração da solução do preto direto. No primeiro estágio de degradação o Cu^+ , que está mais exposto na superfície do material, é o responsável pela degradação do corante. A regeneração lenta de Cu^+ e maior exposição do Cu^0 promovem a redução do corante em sua superfície havendo ainda a possibilidade de formação de espécies intermediárias nesta fase. Após o consumo do Cu^0 e Cu^+ o corante é degradado pelo Fe^0 (estágio 3), com maior poder redutor (FIGURA 8).

Figura 8 - Mecanismo proposto por Ourique et al. (2018) para remoção do corante preto direto por catalisador bimetálico Fe-Cu.



Fonte: Ourique et al. (2018).

Dos Santos et al. (2016) realizaram a dopagem do óxido de ferro akaganeita (β -FeOOH) com íons cobre e avaliaram a sua atividade na oxidação do azul de metileno. A presença do cobre provocou alterações estruturais na akaganeita, aumentando a sua atividade catalítica. O bom índice de mineralização do composto com remoção de 45,5 % de carbono orgânico foi alcançado com o material contendo maior teor de cobre [10% (m/m) com relação ferro]. Nesse caso, foi proposto que o cobre como íon isomórfico pode atuar como doador de elétrons, reduzindo os íons férricos a Fe^{2+} , que são ativos na degradação do composto, ou pode ainda promover a formação de radicais hidroxila, com alto poder oxidante.

2.2.1 Oxidação de compostos orgânicos

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) têm recebido lugar de destaque desde que foram propostos para o tratamento de água residuais (DENG; ZHAO, 2015). O princípio de funcionamento destes processos é fundamentado no poder oxidativo de espécies altamente reativas, a fim de se obter a decomposição completa ou parcial de compostos orgânicos refratários e/ou tóxicos em matriz aquosa (KANG et al., 2018).

Dentre os POA's, o processo Fenton tem desempenhado um papel importante no tratamento de poluentes aquáticos. O sistema Fenton clássico é constituído por uma mistura de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e Fe^{2+} em solução. Contudo, a degradação dos compostos orgânicos pelo H_2O_2 é essencialmente limitada devido ao seu baixo potencial redox (1,77 eV). Nesse caso, a mineralização do poluente pode ser alcançada por radicais hidroxila ($\cdot OH$) com alto potencial redox (2,8 eV), gerados *in situ*, a partir da redução de

H₂O₂ com diferentes catalisadores Fenton (DAI et al., 2018). A geração de radicais ·OH em reação Fenton é um processo espontâneo e está exemplificado na Tabela 1. O radical hidroxila é considerado um oxidante ideal por apresentar, além da sua alta reatividade, baixa seletividade frente a diferentes compostos.

A notoriedade do processo Fenton se dá pela simplicidade do mesmo, uma vez que a reação ocorre próximo à temperatura ambiente (dependente do catalisador) e pressão atmosférica e por não requerer de equipamentos especiais. Além disso, os reagentes empregados (ferro e H₂O₂) são relativamente baratos e ambientalmente corretos.

A via de oxidação dos compostos orgânicos por radicais hidroxila é dependente da estrutura do composto e pode se dar através da adição de radicais, abstração de hidrogênio, transferência de elétrons e/ou combinação radicalar.

Tabela 1 - Principais mecanismos de geração de radicais hidroxila em processos POA's.

Processo	Mecanismo
Fenton	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + \cdot OH$
Ozonólise	$3O_3 + H_2O \rightarrow 2\cdot OH + 4O_2$
Foto-fenton	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\cdot OH$

Fonte: Deng & Zhao (2015).

Atualmente, as pesquisas envolvendo processos Fenton empregam catalisadores heterogêneos ao invés de sais solúveis de ferro como no método clássico. As modificações foram necessárias em detrimento as desvantagens relacionadas ao processo homogêneo que incluem (KWAN; VOELKER, 2002; HERMANEK et al., 2007):

- Necessidade de se trabalhar em ambientes muito ácidos (pH 3) para evitar a precipitação do ferro na forma de hidróxido;
- A limitação da reciclabilidade do processo devido à dificuldade de recuperação do ferro solúvel do meio reacional;
- As condições restritas de pH levam a formação de lodo químico que requer etapas de tratamento adicionais.

Deste modo, as limitações apresentadas pelo Fenton clássico com uso de catalisadores em fase homogênea foram reprimidas empregando catalisadores heterogêneos. Em fase heterogênea, os materiais catalíticos podem ser utilizados

efetivamente em pH neutro além de serem facilmente recuperados após a conclusão do processo (HERMANEK et al., 2007).

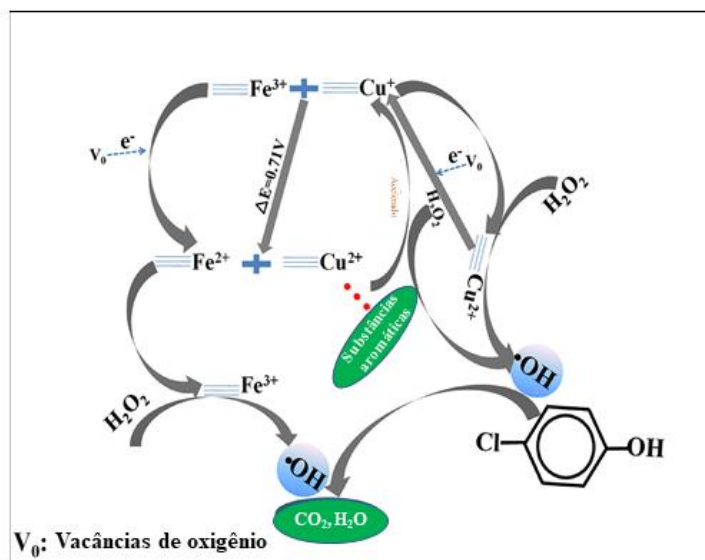
Para além da atividade envolvendo os POA's, outros mecanismos para a decomposição do H_2O_2 são descritos na literatura, nos quais não envolvem a geração de radicais hidroxila. Dentre eles, destaca-se o mecanismo de oxidação envolvendo sítios vacantes de oxigênio na superfície do catalisador (PHAM et al., 2009). No mecanismo do tipo vacância, o H_2O_2 sofre redução ao interagir com as vacâncias de oxigênio da superfície liberando uma molécula de água. O oxigênio adsorvido na superfície do material é altamente reativo e pode apresentar alto potencial padrão de redução, se assemelhando em alguns casos ao potencial padrão de redução do radical $\cdot OH$ (OLIVEIRA et al., 2007).

A oxidação de óxidos de ferro é sempre correlacionada com a migração de cátions através da rede cristalina, criando vacâncias catiônicas para manter o equilíbrio de carga. Na maghemita os íons de ferro são distribuídos em sítios octaédricos (Oh) e tetraédricos (Td) da estrutura espinélio, diferenciando-se da magnetita pela presença de vacâncias catiônicas no sítio octaédrico. A formação de vacâncias nos óxidos de ferro está intimamente relacionada com o método de preparação da amostra e pode resultar na redução de simetria (LAURENT et al., 2008).

Jin et al. (2017) sintetizaram um novo catalisador heterogêneo por método hidrotérmico composto por magnetita e goethita não substituídos e substituídos por íons cobre e compararam suas atividades em reações do tipo Fenton. O material dopado se mostrou eficiente na degradação da ofloxacina na faixa de pH 3,2-9,0. A completa degradação do composto com os materiais substituídos se deu no tempo de 30 minutos e a constante de reação foi 10 vezes maior em comparação ao material não substituído. A atividade catalítica do material foi relacionada com as vacâncias de oxigênio formadas após a substituição *in situ* dos íons Fe por Cu.

Huang et al. (2018) avaliaram a relação entre ferro e cobre no catalisador bimetalico suportado em $\gamma-Al_2O_3$ na degradação do 4-clorofenol (4-CP). A melhor atividade foi alcançada pelo material com relação 1:3 (massa/massa) de Fe:Cu. Nessa proporção houve o aumento da formação de vacâncias de oxigênio no material o que, de acordo com os autores, favoreceu a atividade catalítica do material (FIGURA 9).

Figura 9 - Mecanismo proposto por Huang et al. (2018) para a degradação do 4-clorofenol por catalisador Fe-Cu.



Fonte: Huang et al. (2018).

2.2.1.1 Efluentes Industriais

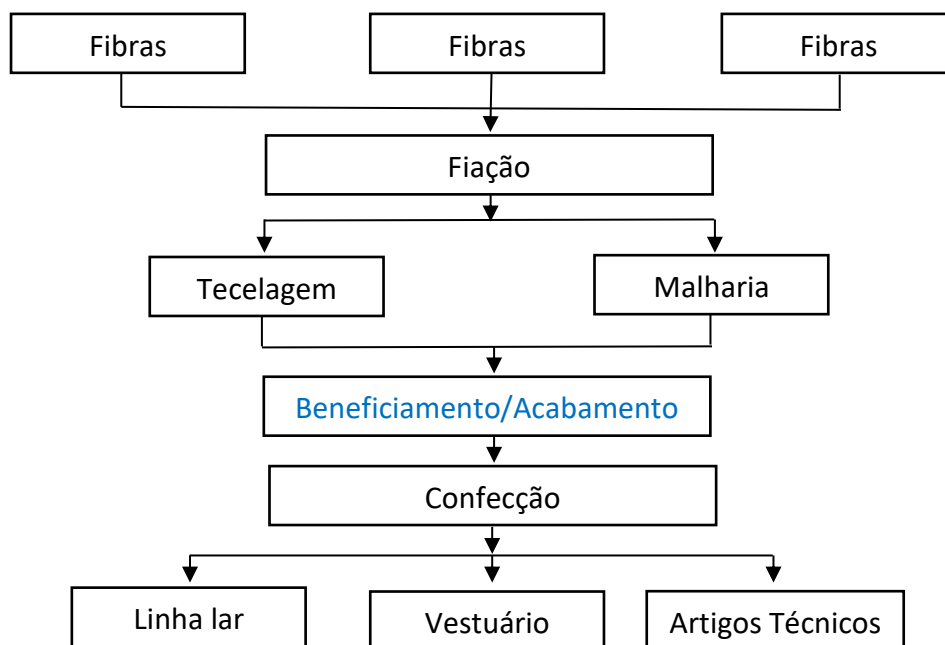
O aumento das atividades produtivas que visam suprir as necessidades da massa populacional propicia uma série de efeitos benéficos sobre a expectativa e qualidade de vida da população mundial. Em contrapartida, é o responsável por causar diversos impactos no meio ambiente, quer pelo aumento da utilização dos recursos naturais e/ou a quantidade e complexidade dos resíduos tóxicos gerados, que requerem tratamentos eficazes antes de serem lançados no ambiente. O problema é que estes efluentes são constituídos em grande parte por compostos orgânicos que em sua maioria são recalcitrantes não sendo tratáveis validamente por tratamentos recorrentes.

A indústria têxtil possui elevada representatividade no setor econômico brasileiro e mundial. No Brasil, este setor é responsável pela geração de 1,5 milhões de empregos diretos e 8 milhões indiretos segundo dados da ABIT (2017) sendo o 2º maior empregador da indústria de transformação no país. O nível de faturamento da cadeia têxtil e de confecção atingiu US\$ 51,58 bilhões em 2017 com produção média, no mesmo ano, de 1,3 milhões de toneladas de têxteis (ABIT, 2017). Apesar dos benefícios econômicos, esse segmento industrial é um dos maiores consumidores de água e geradores de grandes volumes de efluentes que podem, quando não tratados corretamente, causar sérios problemas de contaminação ambiental.

Do ponto de vista ambiental, o processo de tingimento é um dos mais preocupantes devido à variedade e complexidade dos corantes empregados. O tingimento se dá durante a etapa de acabamento (FIGURA 10) em que são realizados os tratamentos físicos e físico-químicos do artigo têxtil com o objetivo de alterar sua aparência para torná-lo mais atrativo comercialmente. É a etapa mais complexa em termos tecnológicos e também a mais importante por agregar mais valor ao produto. Desta forma, é o elo que demanda maior responsabilidade ambiental por parte de seus fornecedores (COSTA; ROCHA, 2009).

Durante o tingimento, a perda de matéria-prima que não se fixa a fibra resulta na geração de elevados volumes de efluentes que apresentam como característica principal intensa coloração (PATEL, 2018). Os principais problemas envolvendo o descarte dos efluentes têxteis em corpos d'água sem tratamento adequado são, além da poluição visual, alterações em ciclos biológicos da biota aquática. Além disso, estudos tem mostrado que algumas classes de corantes e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (HOSSAIN; SARKER; KHAM, 2018).

Figura 10 - Estrutura simplificada da Cadeia Produtiva Têxtil e de Confecções.



Fonte: Costa & Rocha (2009), com adaptações.

Em geral, os processos de tratamentos adotados pelas indústrias têxteis se baseiam na utilização de sistemas físico-químicos como adsorção, precipitação-coagulação;

tratamentos biológicos via sistema de lodos ativados. O sistema apresenta uma eficiência de remoção de aproximadamente 80% da carga de corantes (KUNZ et al., 2002; YUKSELER et al., 2017). Contudo, embora o volume dos compostos de interesse possa ser significativamente diminuído, o resíduo remanescente, não tratável pelos métodos convencionais, representa volumes consideráveis que requerem tratamentos complementares antes de serem descartados. Além disso, existe uma predileção pela utilização de processos que realmente possam degradar as espécies de interesse uma vez que os métodos geralmente empregados correspondem a sistemas não destrutivos (KUNZ et al., 2002).

Sendo assim, o desenvolvimento de métodos eficazes e economicamente viáveis capazes de reduzir ou ainda, em uma perspectiva mais otimista, eliminar o grande volume de efluentes provenientes dos diversos setores industriais é de grande interesse no meio científico. Dentro do contexto dos processos destrutivos, cabe aos processos Fenton um lugar de destaque, já que podem ser utilizados tanto como um pré ou pós tratamento. Como pré-tratamento ele seria útil para aumentar a biodegradabilidade dos poluentes. E como pós-tratamento, poderiam oxidar completamente a matéria orgânica residual oriunda da etapa final de outros tratamentos (ESTRADA; LI; WANG, 2012).

Com base no exposto, este trabalho propõe a síntese de esferas de óxido de ferro puro e parcialmente substituído por cobre nanoestruturado/estabilizado por quitosana (QTFeCu_x) seguido de tratamento térmico para aplicações catalíticas e oxidativas em processos ambientais.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O experimento foi conduzido no laboratório de Catálise e Novos Materiais do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras (UFLA). As caracterizações foram realizadas no Centro de Prospecção Química (CAPQ), alojado no mesmo departamento, e em parceria com o departamento de Ciência do Solo da UFLA; e com o Laboratórios de Tecnologias Ambientais (Grutam), Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) e Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

3.1 Síntese das esferas QSF_e e QSF_eCu_x

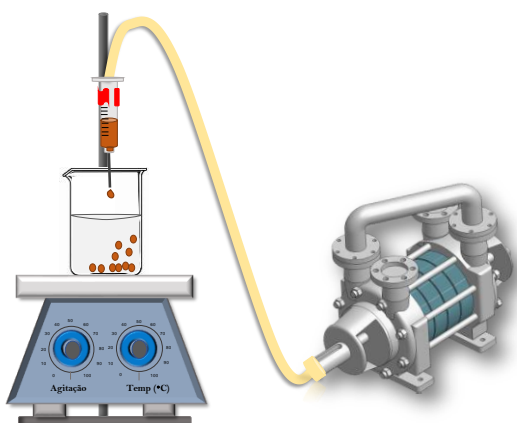
3.1.1 Síntese do óxido de ferro

Os materiais foram sintetizados de acordo com o método de coprecipitação descrito por Schwertmann & Cornell (2000) para preparação da fase goethita, com modificações, de acordo com o trabalho de Chagas et al. (2015). Inicialmente, foi preparada uma solução ácida de quitosana (3,5 g de quitosana em 100 mL de solução do ácido acético 8% v/v) sob agitação magnética até a solubilização completa do polímero. Nesta solução foram introduzidos 10,13 g do reagente Fe(NO₃)₃.9H₂O de modo que a quantidade de Fe³⁺ adicionada correspondesse a 40% da massa total de quitosana (CHAGAS et al., 2018). A mistura permaneceu sob agitação magnética até sua completa homogeneização.

Para a produção das esferas, a mistura anteriormente preparada foi gotejada em uma solução de NaOH 2,0 mol L⁻¹. O gotejamento foi realizado utilizando uma agulha fixa conectada a uma seringa (à 10 cm de altura da solução) em um sistema acoplado a uma bomba à vácuo, de modo que cada gota ao entrar em contato com a solução alcalina gera imediatamente a coagulação do gel em formato esférico. O esquema preparado para síntese das esferas está exemplificado na Figura 11.

Uma vez preparadas, as esferas foram mantidas em estufa à 60 °C por um período de 72 horas na própria solução de NaOH. Após esta etapa, o material foi lavado com água não purificada até a neutralização da solução e novamente levado a estufa à 60 °C por 24 horas para secagem. O material foi nomeado QSF_e. Este processo foi realizado também sem a incorporação do ferro para a produção das esferas de quitosana pura (QS).

Figura 11 - Esquema utilizado para preparação das esferas.



Fonte: Do Autor (2019).

3.1.2 Síntese dos óxidos de ferro substituídos

Os materiais dopados com cobre foram preparados de maneira similar ao material QSF_e, com exceção à adição de quantidades suficientes de Cu²⁺ (CuSO₄.5H₂O) para substituição isomórfica do ferro. As esferas foram submetidas a etapa de envelhecimento e tratamento térmico descritos no item 3.1.2. Os materiais foram nomeados, de acordo com os teores de Cu²⁺ adicionados na mistura quitosana/ferro, como QSF_eCu₅, QSF_eCu₁₀ e QSF_eCu₁₅ correspondendo a 5, 10 e 15% de cobre (em relação à quantidade em mol de ferro), respectivamente. Na tabela 2 se encontra a descrição detalhada de cada material.

O Fe³⁺ foi utilizado na produção dos materiais na tentativa de simular a síntese da fase goethita segundo o método descrito por Schwertmann & Cornell (2000) (com adaptações). A escolha dessa fase se deu pela facilidade de substituição isomórfica da goethita com relação a outras fases de óxidos de ferro.

Tabela 2 - Nomenclatura dos materiais preparados de acordo com a metodologia de Schwertmann e Cornell (2000) para a fase goethita e suas respectivas composições.

Materiais	Quitosana (g)	Ferro (g)	Cobre (g)
QSF _e	3,500	1,400	-
QSF _e Cu ₅	3,500	1,400	0,0798
QSF _e Cu ₁₀	3,500	1,400	0,1596
QSF _e Cu ₁₅	3,500	1,400	0,2394

Fonte: Schwertmann e Cornell (2000).

3.1.3 Tratamento térmico

As esferas QS, QSF_e e QSF_eCu_x foram acondicionadas em barcas de cerâmica e conduzidas a tratamento térmico em forno tubular a 300 °C com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, permanecendo nesta temperatura por 2 horas. Todo o período de aquecimento e resfriamento foi realizado sob fluxo de N₂. A temperatura de 300 °C foi determinada de acordo com o trabalho de Chagas et al. (2018) uma vez que demonstrou ser suficiente para degradação das cadeias de quitosana, preservando a integridade física do material. Após o tratamento térmico, as esferas foram acondicionadas e armazenadas em frascos herméticos. O tamanho das esferas foi medido utilizando um paquímetro digital da marca Eccofer selecionando aleatoriamente certa quantidade de esferas de cada amostra e as médias aritméticas calculadas (APÊNDICE A, pág. 72).

3.2 Caracterização dos materiais

3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A caracterização morfológica dos materiais foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (SEM). As imagens foram obtidas em um equipamento FEI Quanta 200 – FEG utilizando-se uma voltagem de aceleração de 20 kV. As amostras foram depositadas em porta amostra contendo fita de carbono e cobertas com 5 nm de filme de carbono. As análises foram conduzidas no Centro de Microscopia da UFMG.

3.2.2 Análises elementares de Espectrometria Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) e CHN

A análise ICP-OES foi realizada para quantificação de ferro e cobre nos materiais. O procedimento foi conduzido no Laboratório de Análise de Solo (Departamento de Ciência do Solo) da Universidade Federal de Lavras (UFLA) em um ICP-OES da marca Spectro, modelo Blue. Foi utilizada uma potência de 1400 W com vazão de gás argônio de 12 L min⁻¹ (vazões de 0,80 L min⁻¹ e 0,85 L min⁻¹ para o gás auxiliar e de nebulização, respectivamente). Para a realização da análise, as esferas foram previamente trituradas e diluídas em ácido clorídrico concentrado. Os comprimentos de onda utilizados na análise foram: 373,486 nm (ferro) e 324,754 nm (cobre).

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinados no Departamento de Química da UFMG, utilizando um analisador elementar Perkin-Elmer Séries II - CHNS/O Analyzer 2400, com uma câmara de combustão com temperatura de trabalho próxima a 926 °C.

3.2.3 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

As análises de Infravermelho foram conduzidas em um espectrômetro FTIR IRAFFINITY-1 da Shimadzu com 16 scans, resolução de 4 cm⁻¹ e com faixa espectral de 400 a 4.000 cm⁻¹ do Centro de Prospecção e Análises Químicas (CAPO) da UFLA. As amostras foram maceradas e homogeneizadas em gral para preparação das pastilhas de KBr na razão fixa de 1:200 (amostra:KBr).

3.2.4 Análise termogravimétrica (TG) e Redução a Temperatura Programada (TPR)

A análise termogravimétrica (TG) foi realizada sob fluxo de ar a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, partindo da temperatura de aproximadamente 42°C até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando um Equipamento Mettler Toledo TG/DSC1 da Shimadzu.

As análises de Redução a Temperatura Programada (TPR) foram feitas em um aparelho ChemBet-3000 (Quantachrome) com detector de condutividade térmica (TCD), com corrente de 150 mA , sob fluxo de 22 mL min^{-1} de uma mistura de 10% H_2/N_2 (v/v), com atenuação de 32. Os dados foram coletados em um computador acoplado, cujo programa permite o acompanhamento em tempo real da análise e seu posterior processamento. A taxa de aquecimento foi de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em uma faixa de temperatura entre 30 e 900°C .

As análises TG e TPR foram conduzidas no Centro de Prospecção e Análises Químicas (CAPQ) da UFLA e no Laboratório de Tecnologias Ambientais (Grutam) da UFMG, respectivamente.

3.2.5 Difractometria de Raios X (XRD)

A difratometria de Raios X foi realizada no Laboratório de Difractometria de raios X do Departamento de Química da UFMG em um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-7000. Foi utilizada radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($1,5406\text{ \AA}$), corrente de 30 mA e tensão de 30 kV . A varredura foi realizada empregando-se uma variação angular de 10° a 70° com velocidade de $4^{\circ}\theta\text{ min}^{-1}$. E as esferas foram maceradas para a análise.

3.2.6 Espectroscopia Mössbauer

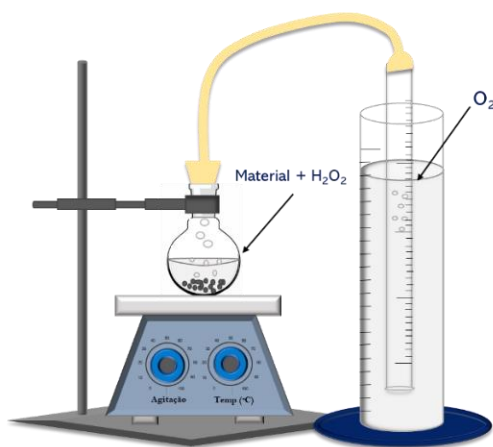
Os espectros Mössbauer foram obtidos utilizando o espectrômetro CMTE modelo MA250, com fonte de Cobalto-57 na matriz de Ródio ($^{57}\text{Co/Rh}$) e $\alpha\text{-Fe}$ como referência. Os espectros Mössbauer de ^{57}Fe foram obtidos a temperatura ambiente (RT) e os dados foram tratados utilizando o programa Normos-90. A análise foi realizada no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) da UFMG.

3.3 Testes catalíticos

3.3.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂)

Testes iniciais do potencial catalítico dos materiais foram realizados por meio da decomposição do peróxido de hidrogênio. Um sistema equalizador de pressão foi utilizado para monitoramento de oxigênio gasoso liberado pela reação, conforme a ilustração da Figura 12. Foram utilizados 2,0 mL de solução 50% H₂O₂, 5,0 mL de água deionizada e 30 mg dos materiais. O processo foi conduzido sob agitação magnética em temperatura ambiente e monitorada por 30 minutos, sendo a evolução de O₂ registrada a cada 60 segundos. A decomposição de H₂O₂ também foi avaliada na presença do composto orgânico ácido ascórbico na concentração de 10 mg L⁻¹ substituindo os 5,0 mL de água deionizada pelo composto orgânico.

Figura 12 - Esquema representativo do sistema equalizador de pressão utilizado no monitoramento da decomposição do H₂O₂.



Fonte: Do Autor (2019).

3.3.2 Degradação do corante azul de metileno

Os testes de oxidação da molécula modelo de azul de metileno (AM) foram realizados em erlenmeyers de 250 mL contendo 29,7 mL de solução 50 mg L⁻¹ do AM, 30 mg dos materiais (QSFe, QSFeCu₅, QSFeCu₁₀ e QSFeCu₁₅) e 300 µL de H₂O₂ (122,6 mmol L⁻¹). A oxidação foi inicialmente investigada nas temperaturas de 25, 40 e 55 °C em banho termostático (Cienlab). Alíquotas foram retiradas ao longo de 360 minutos e a degradação do AM monitorada por espectroscopia de UV-visível ($\lambda = 665$ nm) em um equipamento

Shimadzu UV-1601 PC. A concentração residual do corante no meio foi calculada a partir da curva analítica do AM (APÊNDICE B, pág. 72). Controles para as três temperaturas foram realizados somente com o corante e H₂O₂. Além disso, testes de adsorção foram realizados com 10 mg dos materiais em 10 mL da solução 50 mg L⁻¹ do AM, sob agitação, para dados de transferência de massa. A dosagem de ferro e cobre lixiviados foi realizada pelo método da 2,2'-Bipiridina proposto por Teixeira et al. (2006), com modificações (APÊNDICE C, pág. 73) e a concentração foi calculada a partir de suas respectivas curvas analíticas (APÊNDICES C3 e C4, pág. 76). O método da 2,2'-Bipiridina foi utilizado em detrimento a outros métodos colorimétricos por dosar ferro e cobre concomitantemente. A única diferença está na região de absorção relativa aos metais no espectro visível (ferro em 510 nm e cobre 435 nm). A confiabilidade do método foi ponderada por análise de absorção atômica em que não foi detectada diferenças significativas nas concentrações dos metais entre os métodos.

3.3.3 Efeito da concentração de H₂O₂

Foram utilizados 30 mg dos materiais sendo o volume de solução de AM 50 mg L⁻¹ adicionado em cada Erlenmeyer baseado nas quantidades de H₂O₂ acrescentadas de modo que, o volume total de solução correspondesse a 30 mL (TABELA 3). As reações foram conduzidas em banhos termostáticos à 40 °C (parâmetro otimizado segundo a metodologia proposta no item 3.3.2, pág. 30) no intervalo de 360 minutos. Controles foram realizados com o corante e H₂O₂ na mesma concentração dos testes de degradação, sem a presença dos catalisadores, para dados de transferência de massa.

Tabela 3 - Dados quantitativos da análise do efeito da concentração de H₂O₂ no meio reacional.

Frascos	Volume H ₂ O ₂ 35% (µL)	[H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹)
1	15	6,130
2	30	12,26
3	75	30,65
4	150	61,30
5	225	91,95
6	300	122,6

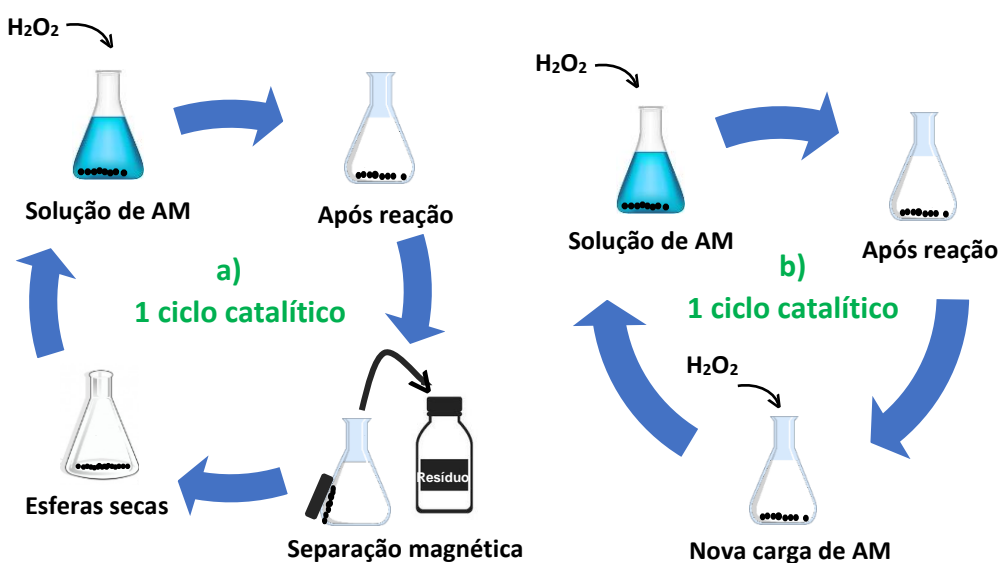
Fonte: Do autor (2019).

3.3.4 Reuso dos materiais

O reuso dos materiais na degradação do AM foi avaliado de duas maneiras distintas e estão esquematizados na Figura 13. Em um primeiro momento, cerca de 100 mg de material foi transferido para um erlenmeyer de 250 mL com 99,75 mL de solução de AM (50 mg L^{-1}) e H_2O_2 na concentração de $30,65 \text{ mmol L}^{-1}$ (parâmetro otimizado segundo a metodologia proposta no item 3.3.3, pág. 30). Os catalisadores permaneceram por 3 horas em contato com a solução de AM em banho termostático à $40 \text{ }^\circ\text{C}$. No final de cada ciclo a concentração residual do corante foi determinada por espectroscopia de UV-visível ($\lambda = 665 \text{ nm}$). As esferas foram lavadas com água deionizada e secas em estufa à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h para novamente serem utilizadas em um novo ciclo catalítico nas mesmas condições reacionais.

A segunda forma de reuso foi realizada em um erlenmeyer de 250 mL com cerca de 100 mg de material, 99,75 mL de solução de AM (50 mg L^{-1}) e H_2O_2 ($30,65 \text{ mmol L}^{-1}$) com os testes conduzidos nas mesmas condições descritas no primeiro modelo de reuso. Contudo, passado o tempo de 3 h a concentração residual do corante foi determinada e ao sobrenadante foi adicionada nova carga de solução de AM (até que a concentração de AM no meio reacional estivesse em aproximadamente 50 mg L^{-1}) e H_2O_2 (0,25 mL). Foram avaliados 10 ciclos consecutivos para ambos os tipos de reutilização dos catalisadores. Os procedimentos realizados nos reusos estão exemplificados na Figura 13.

Figura 13 - Esquemática do processo de reuso dos materiais na degradação do AM a) Sobrenadante descartado e nova solução de AM adicionada b) Sobrenadante mantido e nova carga de solução de AM adicionada.



Fonte: Do autor (2019).

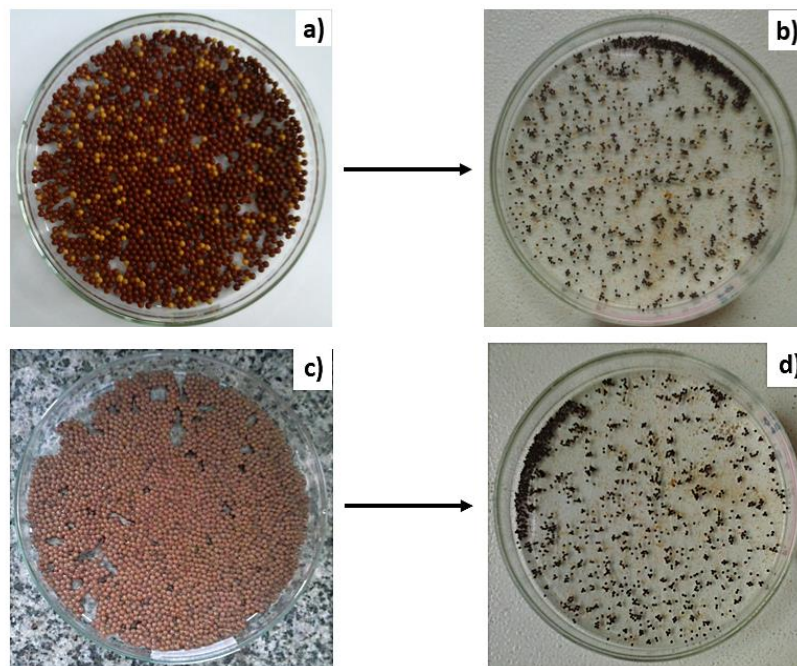
4 RESULTADOS

4.1 Caracterização dos materiais

4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As esferas QS, QSFe e QSFeCu_x apresentaram tamanhos uniformes com medidas de 0,6 mm para os materiais QS, QSFe, QSFeCu₁₀ e QSFeCu₁₅ e 0,5 mm para o material QSFeCu₅ (APÊNDICE D, pág. 74). Na Figura 14 estão representadas fotografias dos materiais QSFe e QSFeCu₁₅ em algumas etapas da síntese.

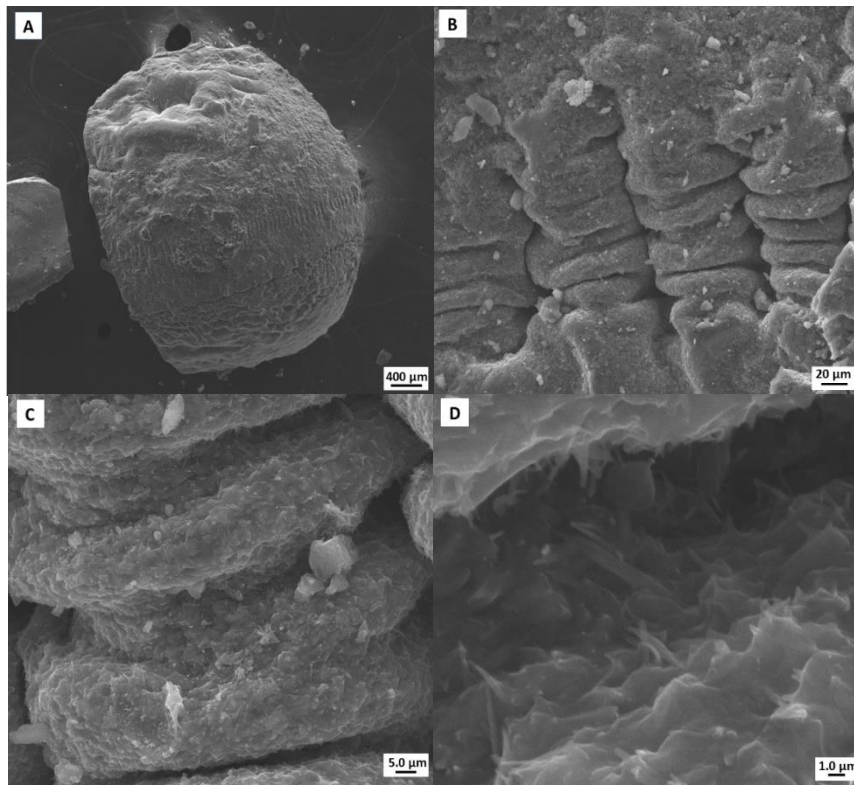
Figura 14 - Fotografias dos materiais QSF_e a) Esferas úmidas b) Esferas após tratamento térmico; e QSF_eCu₁₅ c) Esferas úmidas d) Esferas após tratamento térmico.



Fonte: Do autor (2019).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) das esferas QSF_e e QSF_eCu_x estão apresentadas nas Figuras 15, 16, 17 e 18. Na Figura 15a, referente ao material QSF_e, observa-se a presença de rugosidades na superfície da esfera que lhe atribui uma característica disforme. As rugosidades são destacadas com a aproximação, como mostrado nas Figuras 15b e 15c.

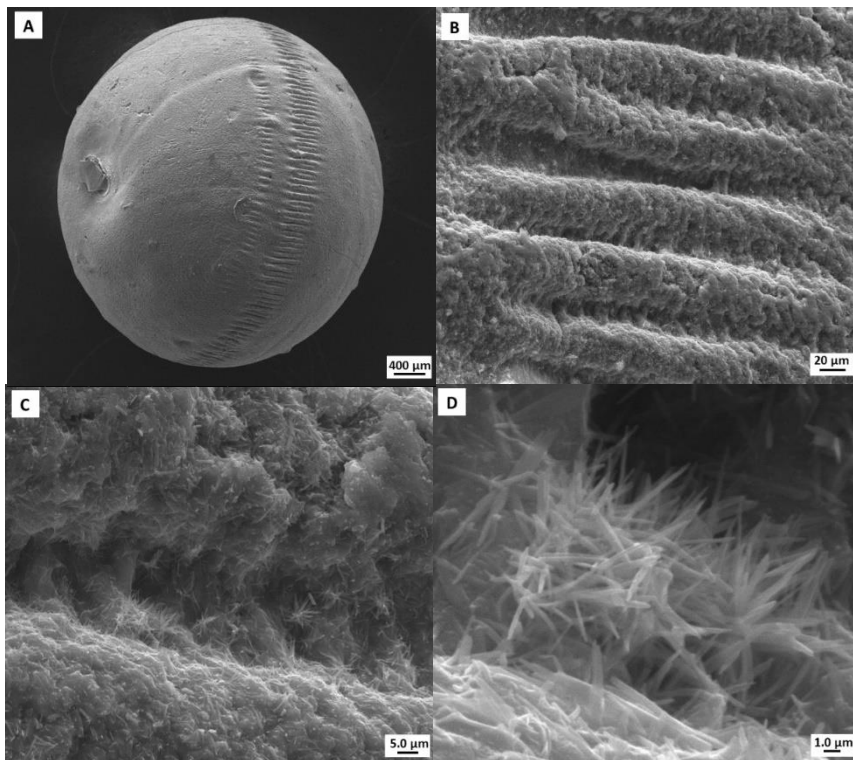
Figura 15 - Micrografias das esferas QSF_e a) 400 μm b) 20 μm c) 5.0 μm d) 1.0 μm.



Fonte: Do autor (2019).

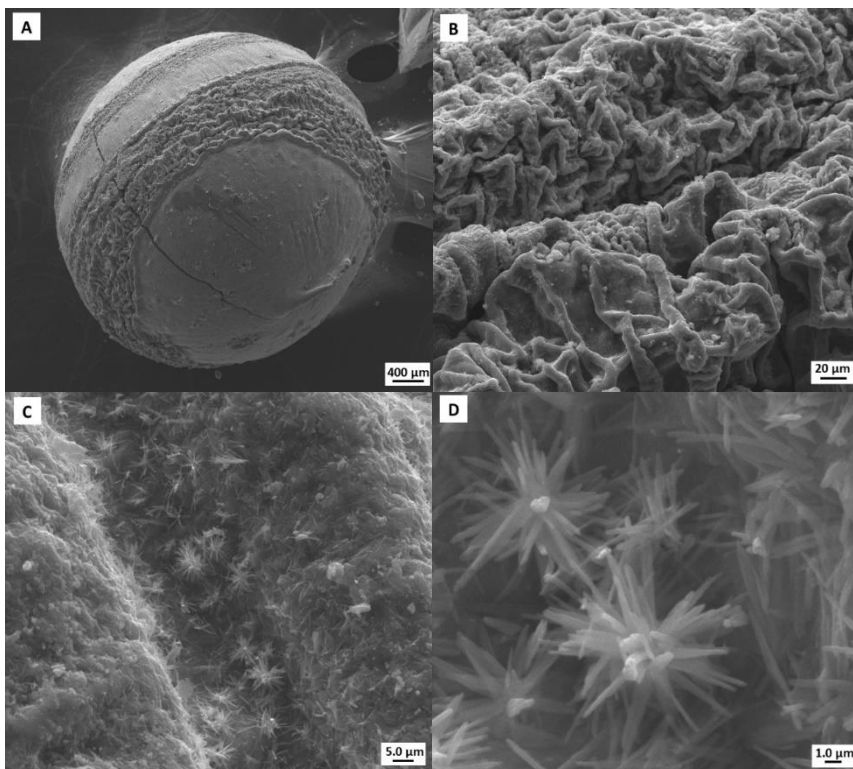
A substituição isomórfica alterou nitidamente a morfologia dos materiais QSF_eCu_x em relação ao material QSF_e (Figura 15a), como pode ser observado nas Figuras 16a, 17a e 18a referentes aos materiais substituídos QSF_eCu₅, QSF_eCu₁₀ e QSF_eCu₁₅, respectivamente. A Figura 16a expõe uma superfície mais homogênea em comparação ao material QSF_e. Essa tendência é observada também nos demais materiais substituídos com maior teor de cobre como mostrado nas Figuras 17a e 18a. O que chama a atenção é a presença de fissuras que atravessam toda a circunferência das esferas. Nas regiões entre as fissuras observa-se a presença de cristais aciculares em formato de agulha (FIGURAS 16d, 17d e 18d). Este formato de cristal é frequentemente atribuído a presença da fase goethita (SCHUWERTMANN; CORNELL, 2000).

Figura 16 - Micrografias das esferas QSF₅Cu₅ a) 400 μm b) 20 μm c) 5.0 μm d) 1.0 μm.



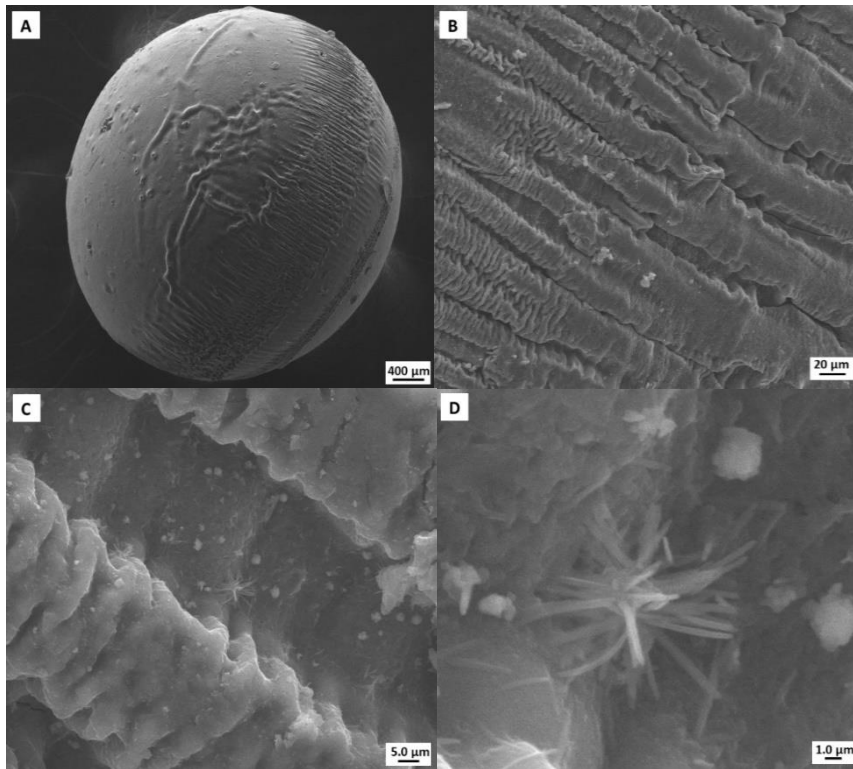
Fonte: Do autor (2019).

Figura 17 – Micrografias das esferas QSF₁₀Cu₁₀ a) 400 μm b) 20 μm c) 5.0 μm d) 1.0 μm.



Fonte: Do autor (2019).

Figura 18 - Micrografias das esferas QSF_eCu₁₅ a) 400 μm b) 20 μm c) 5.0 μm d) 1.0 μm.



Fonte: Do autor (2019).

4.1.2 Análise elementar das esferas QSF_e e QSF_eCu_x

Os resultados das análises elementares realizadas estão apresentados na Tabela 4. A relação entre os elementos cobre e ferro (Cu/Fe) foi calculada a partir dos dados de ICP-OES e os resultados experimentais se mostraram coerentes com os valores teóricos propostos de substituição do Fe por Cu nos materiais (compósitos QS-ferro substituídos em 5, 10 e 15% por Cu²⁺ em relação à quantidade em mol de ferro). O percentual de carbono nos materiais foi relativamente alto sendo que não houve variações muito significativas da quantidade do elemento entre os materiais. Esta última observação se estende aos elementos hidrogênio (H) e nitrogênio (N) nos materiais. As quantidades significativas de carbono já eram estimadas, uma vez que o tratamento térmico foi realizado em atmosfera inerte (N₂). Desse modo, espera-se que ocorra a perda unicamente das espécies de carbono voláteis da amostra.

Tabela 4 - Composição dos materiais QSFe e QSFeCu_x.

Materiais	Elementos					
	Fe* (mol)	Cu* (mol)	Cu/Fe (%)	C# (%)	H# (%)	N# (%)
QSFe	0,1016	-	-	29,21	1,250	4,400
QSFeCu ₅	0,1178	0,0055	4,669	26,98	1,420	4,140
QSFeCu ₁₀	0,1012	0,0106	10,47	27,38	1,610	4,510
QSFeCu ₁₅	0,1104	0,0156	14,13	24,24	1,050	3,410

*Determinado por análise ICP-OES

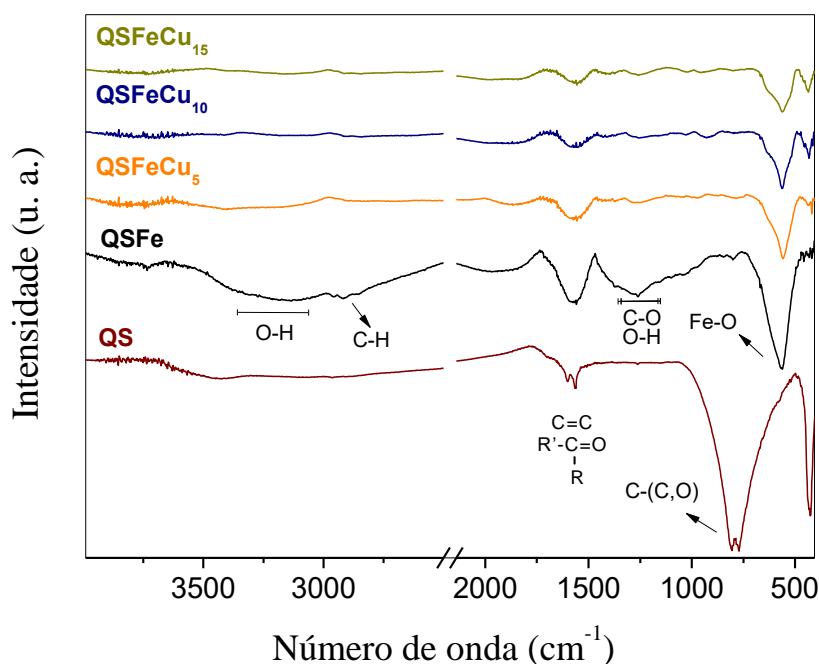
#Determinado por análise CHN

Fonte: Do autor (2019).

4.1.3 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Os resultados da análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) dos materiais QS, QSFe, QSFeCu₅, QSFeCu₁₀ e QSFeCu₁₅ são mostrados na Figura 19. No espectro da quitosana pura (QS) nota-se a diminuição de bandas características de grupos funcionais do polissacarídeo (3600 a 3000 cm⁻¹ atribuídas às funções O-H) e desaparecimento das bandas em 2910 e 2860 cm⁻¹ relativas às vibrações de estiramento C-H; 1743 e 1380 cm⁻¹ atribuídas às amidas I e II (APÊNDICE E, pág. 75) (JIANG et al., 2018; CHAGAS et al., 2018). A diminuição e o desaparecimento das bandas pode ser associado ao tratamento térmico ao qual os materiais foram submetidos, que provoca a perda de grupos voláteis (NO_x, CO_x) referentes a quitosana. A banda em 1580 cm⁻¹ pode ser atribuída a carbonos aromáticos ou a grupos carboxilatos presentes em materiais carbonáceos (TERZY, 2001). A banda intensa em 789 cm⁻¹ está relacionada a deformação axial N-O e C-N e também a deformação assimétrica do anel, em que a ligação C-C aumenta e C-O contrai.

Figura 19 - Espectro de infravermelho da quitosana pura e óxidos de ferro modificados.



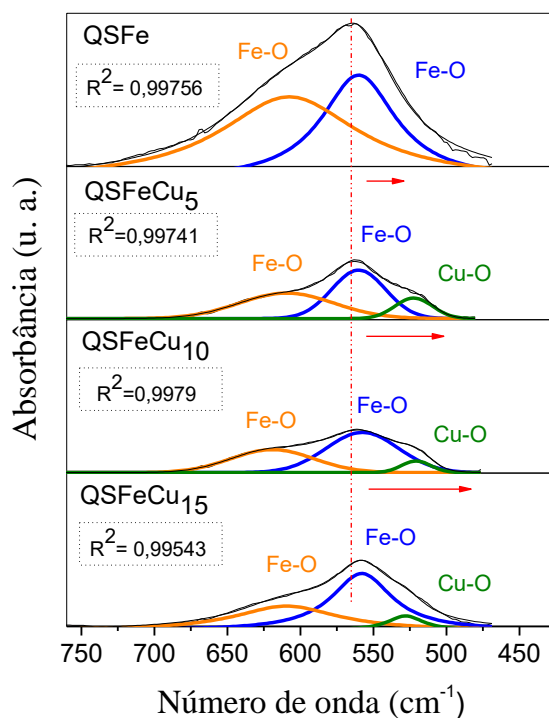
Fonte: Do autor (2019).

A banda larga na região de 3500 a 3000 cm^{-1} , observada no espectro QSFc pode ser atribuída a vibração de estiramento axial de grupos O-H, que pode estar relacionada a presença de fases como a goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), com a formação do óxido de ferro na matriz de quitosana. A banda em 2930 cm^{-1} é referente ao estiramento de C-H de anel epóxidos ou de grupos CH_2 . Nota-se também a intensificação e alargamento da banda em 1580 cm^{-1} em relação QS, esta alteração provavelmente provém de modificação na cristalinidade do material (WEYER, 1985; HAGEMANN et al., 1989). A banda intensa entre 1100 a 1300 cm^{-1} presente no espectro do material QSFc pode ser atribuída a ligação C-O de grupos éteres e hidroxilas presentes na superfície de carvão. Nas regiões de baixa frequência, especificamente as bandas entre 400 e 750 cm^{-1} são compatíveis com as vibrações Fe-O que estão relacionadas com a formação da estrutura do óxido de ferro (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Para os materiais substituídos, os perfis dos espectros foram muito semelhantes ao material QSFc entretanto, foram observadas modificações na forma, posição e intensidade das bandas. A incorporação do cobre levou a perda de harmonicidade das bandas entre 400 e 750 cm^{-1} , relacionadas a vibração M-O, além de provocar um pequeno deslocamento destas bandas para regiões de menor frequência, indicado pelo sentido das setas na Figura 20. A perda de harmonicidade é frequentemente atribuída a diferença de

massa entre duas espécies ligadas a um mesmo elemento. Aliado a este resultado, a deconvolução das bandas entre 400 e 750 cm^{-1} dos materiais acrescidos de cobre mostrados na Figura 20 apresentam contribuição de três bandas, enquanto que o material QSF_e apresenta apenas duas contribuições. Isto pode ser atribuído a formação de novas vibrações de estiramento Cu-O, comprovando que a substituição do óxido de ferro foi bem-sucedida.

Figura 20 - Ajustes realizados na banda relativa a vibração M-O dos materiais no espectro de infravermelho.

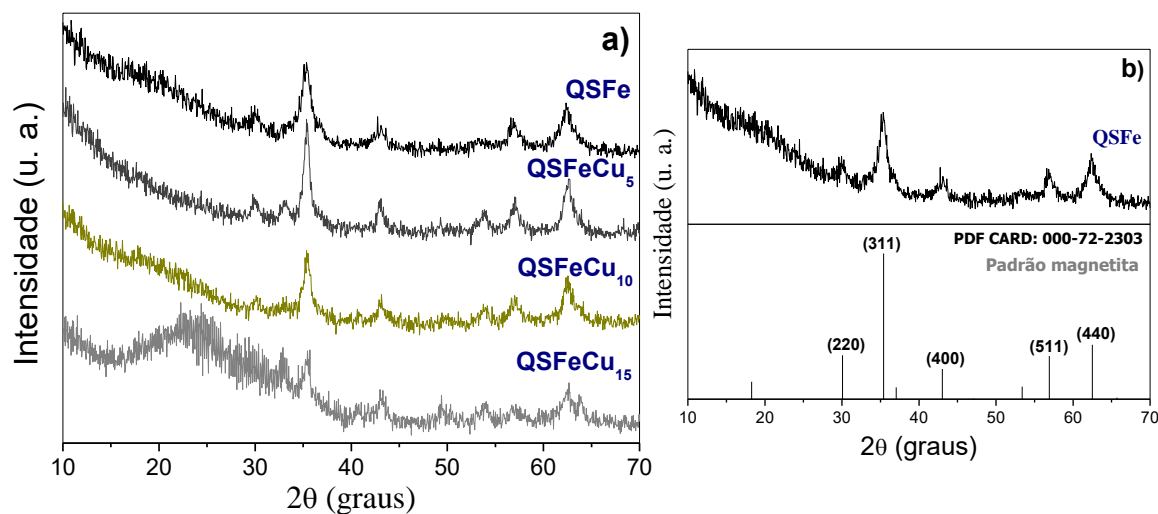


Fonte: Do autor (2019).

4.1.4 Difractometria de raios X (XRD)

A difratometria de raios X é uma técnica poderosa para caracterização de materiais cristalinos e semicristalinos. Na Figura 21a, encontram-se os difratogramas de raios X para os materiais QSF_e, QSF_eCu₅, QSF_eCu₁₀ e QSF_eCu₁₅. As reflexões observadas para todos os materiais em $2\theta = 30, 35,4, 43,0, 56,9, \text{ e } 62,5^\circ$ são características da fase magnetita sendo por essa análise o seu único constituinte (FIGURA 21b).

Figura 21 - a) Difratoograma de raios X das esferas QSF_e, QSF_eCu₅, QSF_eCu₁₀, QSF_eCu₁₅ b) carta de referência da fase magnetita Fe₃O₄ (JCPDS 65-3107).



Fonte: Do autor (2019).

A estrutura da magnetita é de um espinélio inverso com ferro divalente (Fe²⁺) e trivalente (Fe³⁺) distribuídos em sítios octaédricos e tetraédricos. O ferro divalente pode ser parcialmente ou totalmente substituído por outros íons. A ocorrência da substituição isomórfica pode ser averiguada a partir de mudanças nas dimensões da célula unitária que pode ocasionar desvios nas posições dos picos de difração (CORNELL; SCHUWERTMANN, 2003). Contudo, não foi observado nos difratogramas desvios nas posições dos picos de difração com a incorporação do cobre. O que pode ser atribuído à similaridade dos raios iônicos do ferro² e cobre³.

Em aproximadamente $2\theta = 23^\circ$ é observado, para todos os materiais, um amplo halo difuso ao redor do ponto central, correspondendo ao máximo na curva de dispersão de sólidos amorfos (CULLITY; STOCK, 2014). O halo amorfo é mais evidente para o óxido de ferro modificado QSF_eCu₁₅, com maior valor de cobre adicionado. A grande maioria dos óxidos de ferro são cristalinos ou apresentam certa cristalinidade. Contudo, o grau de ordem estrutural e o tamanho do cristal são, no entanto, variáveis e dependem das condições sob as quais os cristais foram formados. A incorporação dos metais na matriz da quitosana provavelmente levou a formação de partículas com tamanhos reduzidos, em razão da alta viscosidade do meio reacional contendo o polissacarídeo que

² Fe³⁺ = 0,067 nm

³ Cu²⁺ = 0,076 nm

favorece o processo de nucleação e retarda o crescimento dos cristais (CHAGAS et al., 2018).

A equação de Scherrer (EQUAÇÃO 1) foi utilizada para cálculos de tamanho de cristalito. Nesta equação, D corresponde ao tamanho médio de partículas; k é uma constante que depende da forma das partículas; λ comprimento de onda; θ ângulo de difração; $\beta(2\theta)$ largura à meia altura do pico de difração mais intenso (CULLITY; STOCK, 2014). Os valores calculados estão apresentados na Tabela 5 na qual se observa que o material QSF_e, sem o elemento dopante, apresentou menor tamanho de cristalito quando comparado ao material QSF_eCu₅. Contudo no material QSF_eCu₁₀ o tamanho de partícula diminui. Infelizmente, não foi possível a determinação do tamanho de partícula para o QSF_eCu₁₅ devido à pequena diferença entre o sinal/ruído do difratograma. Todavia, o perfil dos difratogramas é típico de materiais nano particulados e concorda com os valores médios de tamanho de cristalito apresentados na Tabela 5. Além disso, a presença de nanopartículas pode justificar a ausência de desvios nas posições dos picos de difração uma vez que os parâmetros de rede em materiais nanométricos variam mais com o tamanho do cristalito do que com a substituição isomórfica propriamente dita (MCFARLAND; METIU, 2013).

$$D_{hkl} = K\lambda/\beta\cos(\theta) \quad (1)$$

Tabela 5 - Valores de tamanho médio de cristalito calculados a partir da Equação de Scherrer.

Material	D₃₁₁ (nm)
QSF _e	6,688
QSF _e Cu ₅	14,15
QSF _e Cu ₁₀	9,942
QSF _e Cu ₁₅ *	-

*Não foi possível calcular tamanho de partícula devido a pequena diferença sinal/ruído.

Fonte: Do autor (2019).

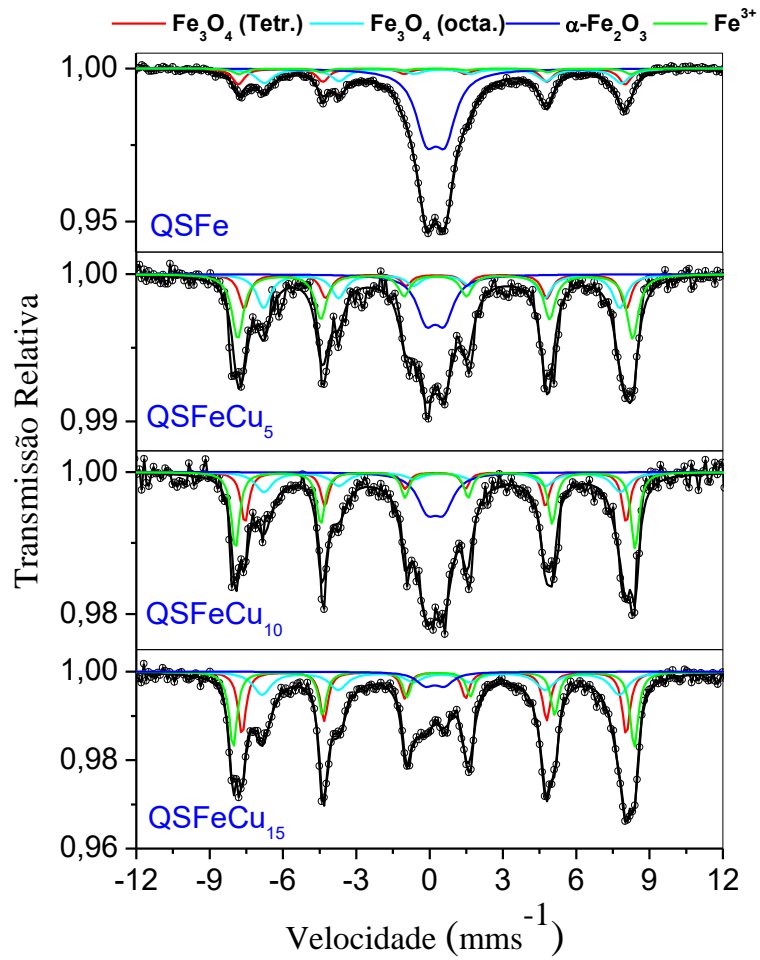
4.1.5 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer configura uma das técnicas mais relevantes no que diz respeito a análise de óxidos de ferro. O efeito Mössbauer baseia-se na absorção ressonante de radiação gama sem recuo (isto é, com a energia integral de excitação do núcleo emissor) por determinados núcleos. Com esta técnica de caracterização podem ser obtidas informações importantes sobre a geometria ao redor do centro metálico, estado de oxidação e propriedades magnéticas da amostra (MARGULIES; DEBRUNNER; FRAUENFELDER, 1963).

A análise consiste na utilização de uma fonte radioativa adequada que emite radiação gama, que pode ser absorvida por núcleos específicos presentes na amostra (MARGULIES; DEBRUNNER; FRAUENFELDER, 1963). No caso do ferro, é utilizada uma fonte de ^{57}Co que decai para ^{57}Fe emitindo entre outras, radiação com energia de 14,4 keV (USMAN et al., 2018). A intensidade da absorção irá depender da abundância isotópica do núcleo absorvedor e fração destes núcleos que realizam absorção ressonante sem sofrer recuo. Os espectros Mössbauer à temperatura ambiente (25°C) dos materiais QSF_e e QSF_eCu_x com seus respectivos ajustes teóricos são exibidos na Figura 22.

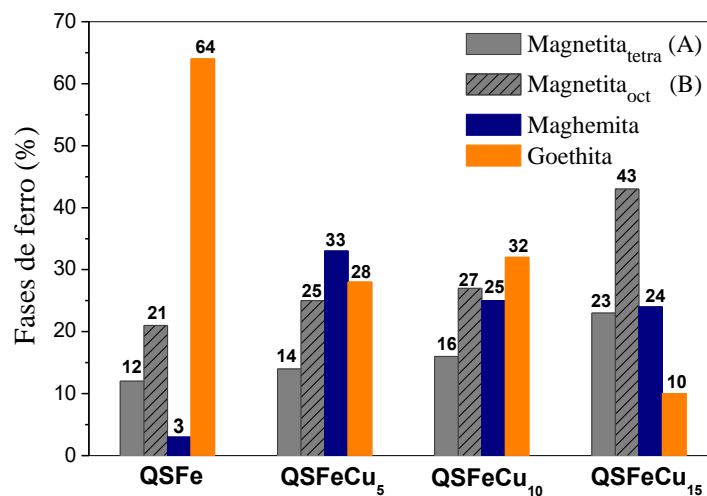
Para as esferas QSF_e, os espectros foram ajustados com 3 sextetos combinados com um duplete central inferindo que o material é constituído por uma mistura de fases de óxidos de ferro. As fases identificadas no material foram: magnetita, goethita e maghemita. Para facilitar a visualização, as porcentagens relativas das fases de ferro dos materiais estão apresentadas na Figura 23.

Figura 22 - Espectros Mössbauer das amostras QSF_e e QSF_eCu_x a temperatura ambiente.



Fonte: Do autor (2019).

Figura 23 - Porcentagem relativa de fase de ferro nas amostras obtidas a partir de parâmetros Mössbauer (Tabela 6).



Fonte: Do autor (2019).

Nas esferas QSF_e, a goethita é a fase majoritária (64%). A formação das outras fases pode ser explicada através do processo de síntese do material. Inicialmente, a síntese foi proposta para a fase goethita de acordo com a metodologia de Schwertmann & Cornell (2000) com modificações. Contudo, a utilização da quitosana neste processo pode ter auxiliado na redução do Fe³⁺ a Fe²⁺ antes mesmo do tratamento térmico uma vez que esta apresenta em sua estrutura grupos funcionais redutores (-OH e -NH₂). Esta especulação é reforçada ao se aproximar um ímã das esferas QSF_e que são atraídas pelo polo magnético do ímã (sugerindo a presença de fase magnética) como pode ser observado na Figura 24. A goethita pura não apresenta esta propriedade (SCHWERTMANN; CORNELL, 2000). Durante o tratamento térmico, os grupos redutores da quitosana aceleram a redução do Fe³⁺ a Fe²⁺ e a atração das esferas QSF_e pelo ímã é acentuada.

Figura 24 - Esferas QSF_e atraídas por um ímã.



Fonte: Do autor (2019).

Os espectros dos materiais substituídos também foram ajustados com 3 sextetos combinados com um duplete central. A incorporação de cobre no óxido de ferro não ocasionou a formação de novas fases de ferro, porém nota-se diferença na fase majoritária do óxido de ferro puro em comparação aos materiais substituídos, sobretudo se observados os parâmetros hiperfinos relacionados ao ajuste de dados disponível na Tabela 6.

A incorporação de Cu²⁺ levou ao aumento das fases de magnetita e maghemita. Isso mostra que a incorporação do segundo elemento metálico na estrutura pouco compacta da goethita levou a formação de uma fase mais rígida provocando alterações nas cadeias duplas octaédricas da estrutura da goethita, levando a formação de sítios tetraédricos (JAMBOR & DUTRIZAC, 1998; CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Estes resultados estão de acordo com a análise de infravermelho, uma vez que os materiais

acrescidos de cobre apresentaram intensidade da banda relativa à grupos hidroxilas reduzidas, isso pode ser relacionado com a conversão de fase da goethita para magnetita e maghemita.

Tabela 6 - Parâmetros Mössbauer à temperatura ambiente do óxido de ferro puro (QSF_e) e óxidos de ferro substituídos por Cu²⁺ (QSFeCu_x).

Material	Fase de ferro	$\delta \pm 0.05$ (mm s⁻¹)	$\Delta Q \pm 0.05$ (mm s⁻¹)	$B_{hf} \pm 0.7$ (T)	$AR \pm 1$ (%)
QSF _e	Magnetita (A)	0.27	-0.01	49.7	12
	Magnetita (B)	0.65	0.01	45.1	21
	Maghemita	0.33	0.01	49.7	3
	Goethita	0.36	0.77	-	64
QSFeCu ₅	Magnetita (A)	0.31	-0.02	49.7	14
	Magnetita (B)	0.59	0.01	45.2	25
	Maghemita	0.34	-0.15	50.2	33
	Goethita	0.34	0.77	-	28
QSFeCu ₁₀	Magnetita (A)	0.31	-0.01	48.4	16
	Magnetita (B)	0.60	0.01	45.2	27
	Maghemita	0.34	-0.20	50.7	25
	Goethita	0.33	0.68	-	32
QSFeCu ₁₅	Magnetita (A)	0.30	-0.01	48.7	23
	Magnetita (B)	0.57	0.02	45.3	43
	Maghemita	0.36	-0.20	50.8	24
	Goethita	0.31	0.78	-	10

δ = deslocamento isomérico, ΔQ = desdobramento quadrupolar, B_{hf} = campo hiperfino; AR = área percentual relativa, A e B = representação dos sítios tetraédricos e octaédricos na estrutura espinélio da magnetita, respectivamente.

Fonte: Do autor (2019).

A magnetita e maghemita possuem padrões XRD muito semelhantes uma vez que ambas apresentam a mesma estrutura cristalina e parâmetros de rede quase idênticos. Isso faz com que suas reflexões se sobreponham fortemente, mascarando, na maioria das vezes, a identificação das duas fases em um mesmo difratograma (USMAN et al., 2018).

Desta forma, a difratometria de raios X não é uma técnica eficiente para identificação de uma mistura dessas fases, sobretudo para óxidos com baixa cristalinidade, em que a aplicação de estudos de refinamento pode ficar prejudicada. A goethita por outro lado, possui reflexões centradas em $2\theta = 21$ e 36° que corresponde justamente a região do halo amorfo na análise de XRD, o que provavelmente prejudicou a sua identificação nos difratogramas (FIGURA 21, pág. 42).

Na análise por espectroscopia Mössbauer é comum uma fase de determinadas amostras não apresentar interação magnética a temperatura ambiente, contudo podem apresentar tal interação a baixas temperaturas. Estas fases são denominadas superparamagnéticas e são identificadas no espectro, em RT, por um duplete central. A convolução das linhas que constituiriam um sexteto em um único duplete ocorre devido a aceleração do campo hiperfino com o tempo que altera a forma do espectro Mössbauer. A ocorrência do duplete central é frequentemente associada a presença de nanopartículas e/ou a presença de vacâncias no material (LI et al., 2018; HOJAMBERDIEV et al., 2019). Na Figura 23 observa-se um duplete central para todas as amostras que neste caso corresponde a fase goethita. Isto corrobora com o perfil amorfo dos materiais na análise de difratometria de raios X que configura um perfil de nanopartículas (FIGURA 21, pág. 42).

Na literatura é possível encontrar valores de parâmetros hiperfinos de fases de óxido de ferro puras, já sistematizados. O desvio desses valores pode indicar materiais com baixa cristalinidade ou ainda a presença de impurezas, como os elementos dopantes. Os parâmetros calculados a partir das interações hiperfinas do núcleo absorvedor apresentados na Tabela 6 demonstram valores menores que os de referência da literatura. Isto sugere a formação de fases de ferro amorfas, corroborando os resultados da análise XRD e/ou ainda o sucesso da incorporação de íons cobre na estrutura dos materiais uma vez que, em diversos trabalhos, foi verificado que óxidos de ferro substituídos apresentaram diminuição no valor do campo hiperfino (NISHIDA et al., 2018).

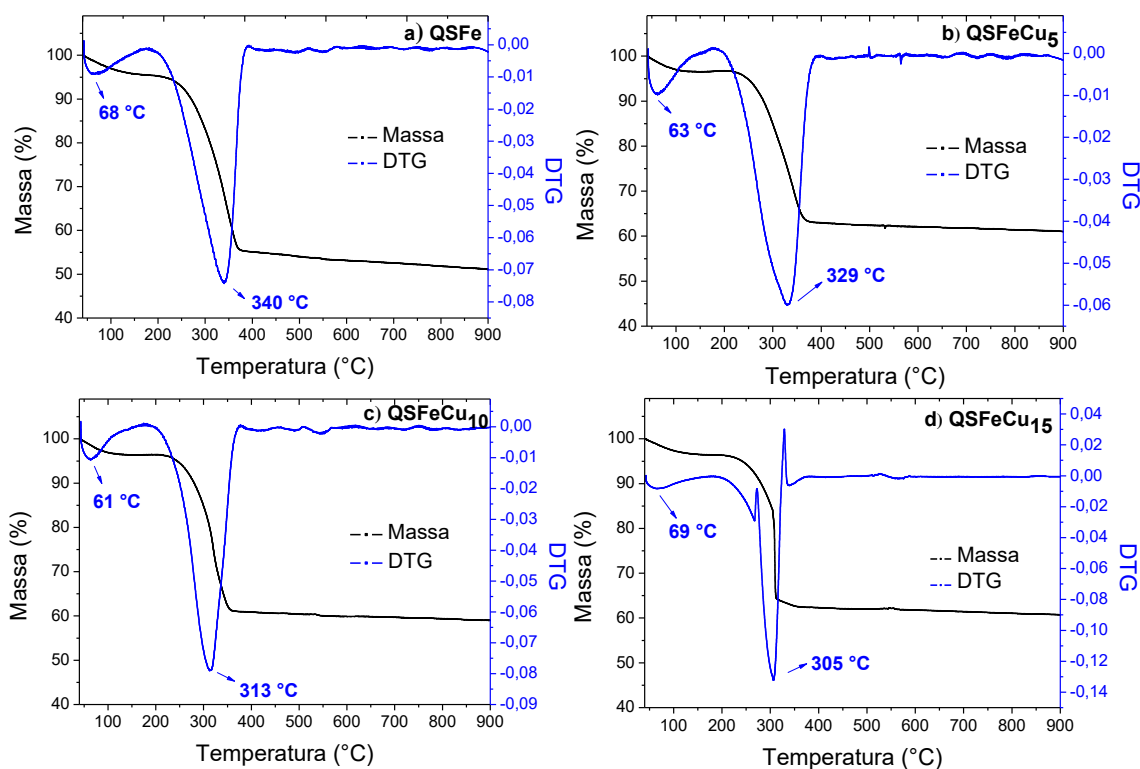
O deslocamento isomérico é atribuído a mudanças no ambiente químico ao redor do núcleo absorvedor. Esse parâmetro é útil, principalmente, se existe a presença do duplete central que não é informativo em termos de B_{hf} . Deste modo, a diminuição do δ na goethita pode indicar mudanças na simetria do material causado pela alteração da célula unitária devido a presença do íon dopante. Em contrapartida, a alteração nos valores de deslocamento quadrupolar são insignificantes com a presença do Cu^{2+} na

estrutura do material uma vez que a substituição tende a manter a estrutura cristalina da fase (BATOÓ et al., 2016; LI et al. 2018).

4.1.6 Análises térmicas

As curvas termogravimétricas (TG) e a derivada das curvas TG (DTG) dos materiais QSF_e e QSF_eCu_x estão apresentadas na Figura 25. É observado que para todos os materiais a perda de massa ocorre em dois estágios, visto que as curvas DTG exibiram dois sinais de perda de massa máximo local. Com relação ao material QSF_e o primeiro evento térmico ocorreu no intervalo entre 45 e 101°C, com 4,4 % de perda de massa. O segundo evento ocorreu entre 195°C a 390°C, correspondendo a aproximadamente 39% de perda. O resíduo final foi de 51% e corresponde ao óxido de ferro.

Figura 25 - Gráfico TG e DTG das esferas (a) QSF_e (b) QSF_eCu₅ (c) QSF_eCu₁₀ e (d) QSF_eCu₁₅.



Fonte: Do autor (2019).

A menor perda de massa centralizada em 68 °C pode ser atribuída a perda de água adsorvida no material. De acordo com alguns estudos, a quitosana apresenta dois estágios de degradação em atmosfera oxidante. O primeiro estágio está relacionado com a desacetilação da cadeia principal e clivagem das ligações glicosídicas do biopolímero e

ocorre no intervalo aproximadamente entre 230 a 300 °C. A segunda perda, localizada em temperaturas próximas a 550 °C, é atribuída a destruição térmica do anel de piranose e decomposição do carbono residual (HAO et al., 2017; CHAGAS et al., 2018). Entretanto, é observado que a perda de massa ocorre em temperaturas mais baixas às registradas para a quitosana pura. Esta mudança está relacionada ao tratamento térmico ao qual os materiais foram submetidos (300 °C por 2 h) em que há perda de grupos voláteis da cadeia principal do polímero. Desta forma, o segundo estágio de degradação, com elevada perda de massa, pode ser relacionado a perda de carbono fixo da estrutura carbonácea da quitosana, remanescentes após o tratamento térmico além de coincidir com a região de perda de grupos OH estruturais da goethita. A desidroxilação de óxidos de ferro ocorre geralmente entre 250 a 400°C e envolve o processo de transformação de fases. Neste caso, é atribuída a transformação da goethita à hematita, como mostrado na Equação 2.



Para os materiais parcialmente substituídos por cobre, foi observada a termodecomposição semelhante à do óxido de ferro não substituído (QSFe) com duas etapas de perda de massa. Contudo, com o aumento na razão de substituição houve um pequeno deslocamento dos sinais para menores temperaturas de degradação (curvas DTG) e menores perdas de massa com 3,6; 3,8 e 3,6% para as esferas QSFeCu₅, QSFeCu₁₀ e QSFeCu₁₅, respectivamente. No segundo estágio a perda de massa foi de 33, 35 e 34 % do material menos substituído para os mais substituídos, respectivamente. A temperatura associada a desidroxilação de óxidos de ferro é dependente do tamanho de partícula, cristalinidade e extensão da substituição isomórfica (CORNELL; SCHUWERTMANN, 2000). Desta forma, todos esses fatores associados podem ter contribuído para a diminuição na temperatura de decomposição dos materiais. Os materiais substituídos QSFeCu₅, QSFeCu₁₀ e QSFeCu₁₅ apresentaram resíduos superiores ao material QSFe (51%) próximos a 61, 59 e 61 %, respectivamente. O que pode ser atribuído à presença de óxidos de ferro (hematita) e cobre.

4.1.7 Redução a temperatura programada (TPR)

Na Figura 26 estão apresentados os perfis de redução à temperatura programada para os materiais QSF_e e QSF_eCu_x. Os resultados da análise mostram um perfil TPR disforme daquele observado para óxidos metálicos puros, pois observa-se a presença de sinais negativos intensos para todos os materiais, sugerindo a formação de H₂. A geração do gás redutor é comum no processo de reforma catalítica, em que H₂ é formado a partir de hidrocarbonetos na presença de ferro (EQUAÇÃO 3). O processo de reforma é provável, uma vez que os resultados da análise elementar (TABELA 4, pág. 39) e da análise por termogravimetria (FIGURA 25, pág. 49) apontam materiais com elevado teor de carbono.

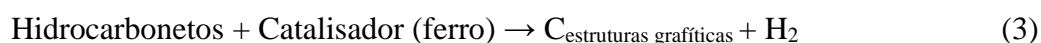
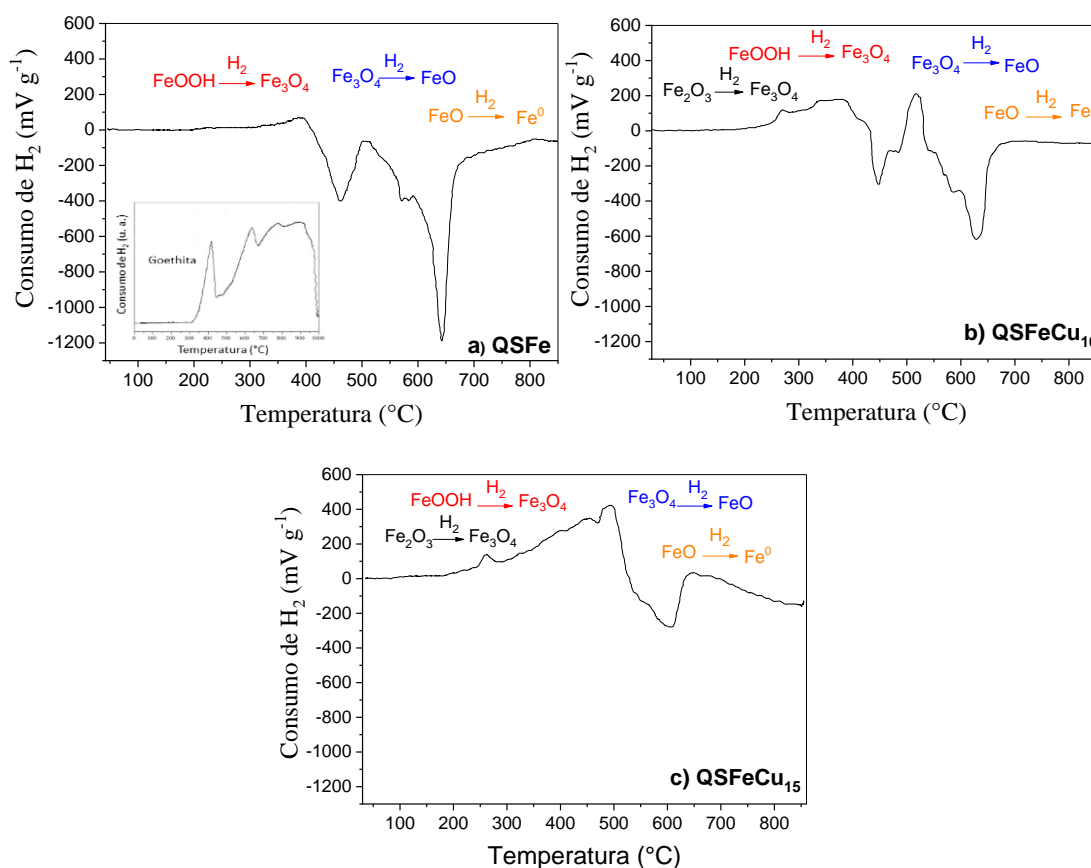


Figura 26 - Perfis de Redução a Temperatura Programada dos materiais a) QSF_e e TPR da goethita pura, Guimarães et al. (2009) b) QSF_eCu₁₀ c) QSF_eCu₁₅.



Fonte: Do autor (2019).

O perfil de todos os gráficos TPR mostram uma série de reduções incompletas de Fe^{3+} para Fe^{2+} caracterizado pela não recuperação da linha de base como relatado por Yang et al. (2017). Isto é mais evidente próximo ao decaimento dos sinais em valores abaixo de zero em que são observados a presença de ombros. Nessa região possivelmente ocorre a sobreposição de sinais negativos e positivos atribuídos a formação de H_2 e redução das espécies de ferro, respectivamente.

Na amostra QSF_e, não substituída, a redução do Fe^{3+} ocorre apenas parcialmente, pelo desvio da linha base, próximo a 400 °C. Essa é uma região típica de redução da goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) à magnetita (Fe_3O_4) como pode ser verificado no perfil TPR da goethita na Figura 26a. Outros picos de redução sutis são observados próximos as temperaturas de 500 e 700 °C que podem indicar a redução de Fe_3O_4 à FeO (wüstita) e de FeO à ferro metálico (Fe^0). Nos demais materiais (QSF_eCu_x), a incorporação do cobre deslocou a região de redução dos óxidos de ferro para temperaturas inferiores em comparação com o material não substituído concordando com o trabalho de Pires et al. (2016). Isto sugere que a redução dos óxidos de ferro é facilitada pela presença do cobre o que demonstra a interação entre os dois metais. Além disso, ocorre a diminuição da intensidade do sinal negativo e predominância do sinal positivo relativo ao consumo de H_2 . Nas Figuras 26b e 26c observa-se uma região de sobreposição de sinais que podem ser atribuídas a redução tanto da goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) quanto da maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) à magnetita (Fe_3O_4).

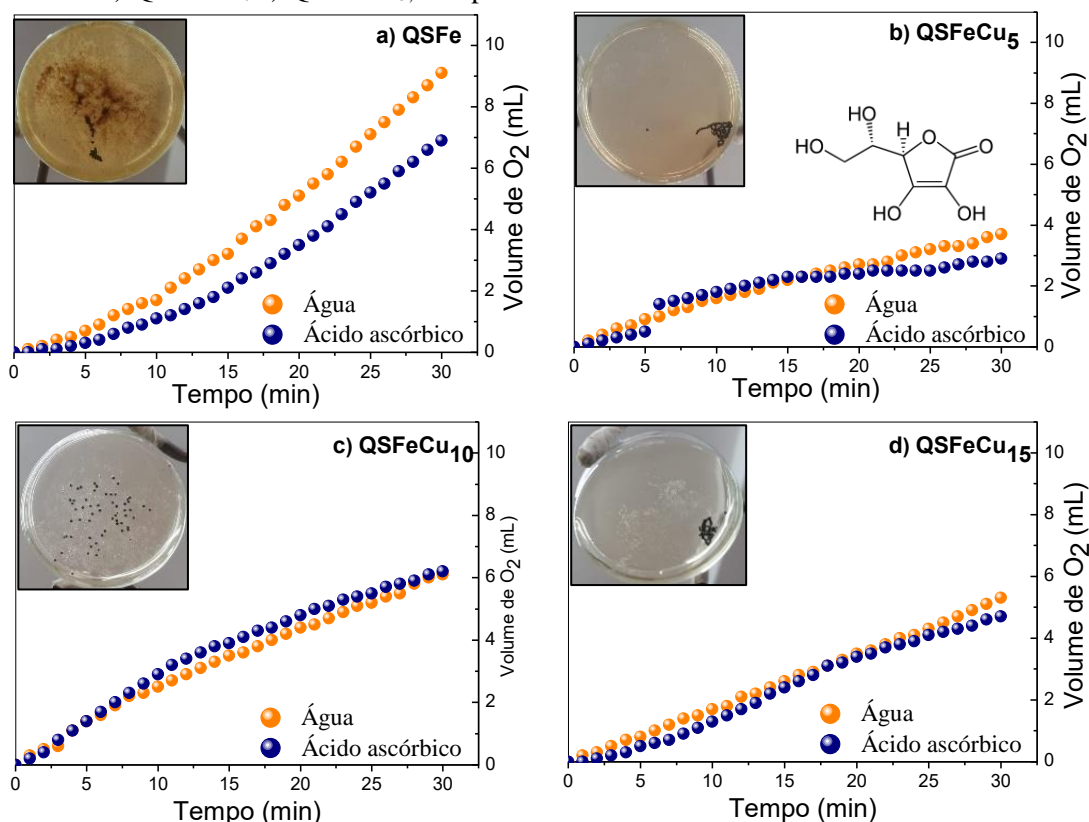
4.2 Testes catalíticos

4.2.1 Decomposição de H_2O_2 em meio aquoso e orgânico

O teste de evolução de O_2 foi realizado como primeira investigação sobre a atividade catalítica dos materiais e está apresentado na Figura 27. A decomposição catalítica do H_2O_2 é extensivamente estudada devido à larga aplicabilidade tecnológica do H_2O_2 principalmente no tratamento de poluentes orgânicos em meio aquoso. A cinética de decomposição do H_2O_2 depende de vários fatores experimentais. Em especial, a estrutura e propriedades superficiais do catalisador heterogêneo empregado são determinantes para que a decomposição se processe de forma eficiente em um tempo viável uma vez que a alta taxa de decomposição do H_2O_2 é, geralmente, associada com a alta eficiência de degradação do composto alvo (HERMANEK et al., 2007).

Na Figura 27 observa-se que o material QSFe exibiu a maior atividade na decomposição do H_2O_2 em meio aquoso, com maior volume de O_2 evoluído (9,1 mL). Os materiais dopados com cobre, QSFeCu₅, QSFeCu₁₀ e QSFeCu₁₅, mostraram atividade relativamente menor (volume de O_2 evoluído de 3,7; 6,1 e 5,3 mL, respectivamente). Uma primeira abordagem rápida dos resultados pode levar a interpretações de maior eficiência do compósito QSFe, em função do maior volume de O_2 formado. Contudo, é importante destacar a manutenção da integridade física das esferas, que podem ser verificadas nas imagens mostradas no canto superior esquerdo nas Figuras 27a, 27b, 27c e 27d e que correspondem as imagens das esferas após a decomposição do H_2O_2 . A integralidade das esferas QSFeCu_x foi mantida após os 30 minutos de reação em meio aquoso apesar da alta concentração de H_2O_2 no meio reacional ($122,6 \text{ mmol L}^{-1}$). O mesmo não foi observado para as esferas QSFe, que se desfizeram quase que completamente após o tempo de reação. Nesse sentido, grande parte da atividade mostrada pela QSFe deve-se a processos que ocorrem em meio homogêneo, com espécies de Fe solúveis no meio aquoso atuando de encontro aos princípios da catálise homogênea.

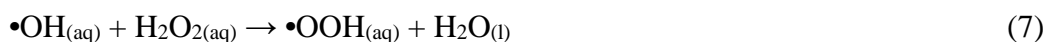
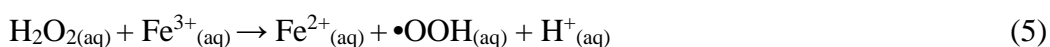
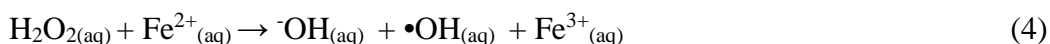
Figura 27 - Decomposição de H_2O_2 com 5 mL de água ou ácido ascórbico (10 mg L^{-1}); 2 mL de solução 50% de H_2O_2 ; 30 mg materiais: a) QSFe b) QSFeCu₅ e estrutura química do ácido ascórbico c) QSFeCu₁₀ d) QSFeCu₁₅; Temperatura $19 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$.



Fonte: Do autor (2019).

O mecanismo de reação que envolve a decomposição do H₂O₂ é normalmente classificado em dois tipos: (i) radicalar e/ou (ii) vacância. Uma das formas de identificar o mecanismo por qual o catalisador atua na decomposição do H₂O₂ consiste em monitorar a evolução de oxigênio gasoso em meio aquoso e orgânico. O embasamento teórico por trás dessa prática está relacionado com a elevada afinidade dos compostos orgânicos por radicais. Desse modo, caso o mecanismo de decomposição do H₂O₂ se processe por um mecanismo radicalar é esperado que em meio orgânico ocorra uma diminuição na taxa de formação de O₂ em comparação com o meio aquoso devido o consumo dos radicais gerados *in situ* pelo composto orgânico presente no meio. Neste trabalho o composto orgânico empregado foi o ácido ascórbico (FIGURA 27b).

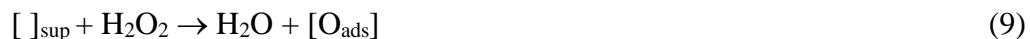
Neste contexto, o mecanismo radicalar está fundamentado na geração do radical hidroxila que apresenta elevado potencial de redução (2.8 eV). Esse mecanismo é elucidado por uma sequência de reações conhecidas como reações de Haber-Weiss, resumidas nas Equações de 4 a 8 (HABER; WEISS, 1932; HABER; WEISS, 1934; MA et al., 2005).



O composto orgânico age justamente nas etapas em que há formação de radicais através da redução dessas espécies impedindo que a sequência de reações até a formação de O₂ se complete. A oxidação do ácido ascórbico também gera radicais, contudo são pouco reativos.

Ao analisar a Figura 27 nota-se ainda que a decomposição do H₂O₂ em meio orgânico não afetou significativamente a reação em comparação ao meio aquoso. A diferença no volume de O₂ liberado é evidente apenas para o material QSFe (2,2 mL). Tais resultados sugerem que o mecanismo que governa a decomposição do H₂O₂ é predominantemente *via* vacâncias de oxigênio. Neste tipo de mecanismo, o H₂O₂ é convertido a H₂O e O₂ sem que ocorra a produção de radicais HO• como intermediários. O peróxido de hidrogênio é inicialmente adsorvido sobre as vacâncias de oxigênio [] na

superfície do material e através de reações de transferência de elétrons, o H_2O_2 é reduzido a H_2O , seguido da dessorção de O_2 como exemplificado nas Equações 9 e 10 (LOUSADA et al., 2013; OLIVEIRA *et al.*, 2008).



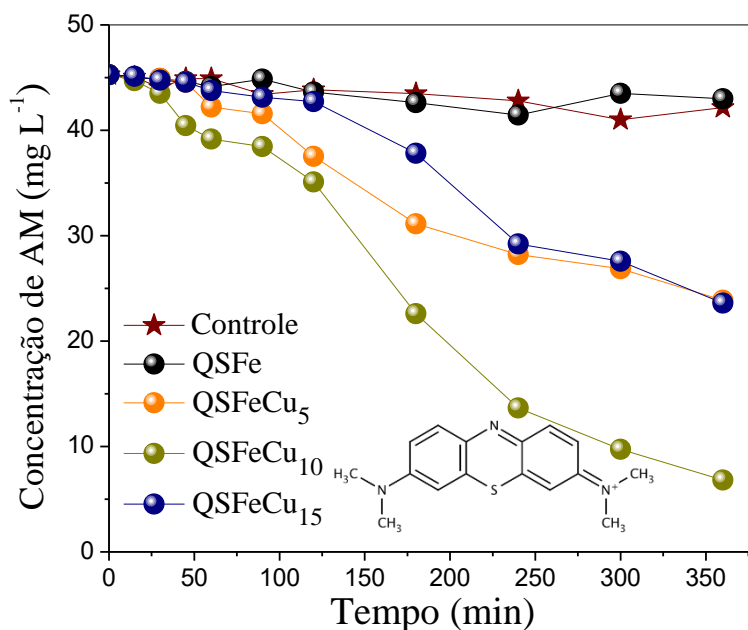
Em que $[\]_{\text{sup}}$ corresponde a vacância na superfície de um óxido metálico. Contudo, para materiais baseados em óxidos de ferro, sobretudo aqueles que apresentam Fe^{2+} na estrutura, em meio contendo espécies oxidantes, como H_2O_2 , o mecanismo radicalar deve acompanhar o processo de formação de espécies reativas de oxigênio.

4.2.2 Avaliação dos catalisadores na degradação do corante azul de metileno (AM)

A investigação da degradação do azul de metileno foi inicialmente realizada na temperatura de $25^\circ\text{C} \pm 1$ em banho termostático. O composto orgânico azul de metileno (Figura 28), é frequentemente utilizado como composto referência de poluente devido sua similaridade com corantes têxteis e por apresentar fácil monitoramento.

A Figura 28 mostra os resultados para cinética de degradação do AM. Nos resultados apresentados é possível observar que o óxido de ferro sem a incorporação do cobre (QSFe) não apresentou nenhuma atividade na degradação do AM após os 360 minutos de reação, se equiparando ao controle ($\text{AM} + \text{H}_2\text{O}_2$), em que praticamente nenhuma atividade foi detectada. Em contrapartida, os óxidos de ferro modificados, parcialmente substituídos por cobre, apresentaram significativo potencial na degradação da molécula de AM atingindo valores de oxidação próximos a 80%, para o material com maior degradação (QSFeCu₁₀).

Figura 28 - Cinética de degradação do AM na temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 1$ (30 mg catalisadores + $300\ \mu\text{L}$ de H_2O_2 + $29,7\ \text{mL}$ de solução AM $\pm 50\ \text{mg L}^{-1}$); Estrutura química do AM.



Fonte: Do autor (2019).

Um parâmetro importante em materiais isomorficamente substituídos está relacionado com a razão de substituição do mesmo. Assim a relação entre o ferro e o cobre é uma variável importante a se considerar a fim de obter uma eficiência máxima do material. O aumento na razão de substituição do ferro por íons cobre levou a um incremento da sua atividade ao se comparar os materiais substituídos em 5 e 10%, elevando o valor de degradação do AM de 47,25 para 84,93%. Contudo, o material QSFₑCu₁₅, com maior porcentagem teórica de íons ferro substituídos (15%), oxidou apenas 47,88% do composto. Este valor está muito próximo do valor verificado para o material QSFₑCu₅ (47,25%) dessa forma, pode-se inferir que existe uma relação finita entre a quantidade de cobre no material e a atividade do mesmo. Porém, antes de se determinar a quantidade ótima do dopante, a cinética de degradação do AM foi investigada nas temperaturas de 40 e 55 °C.

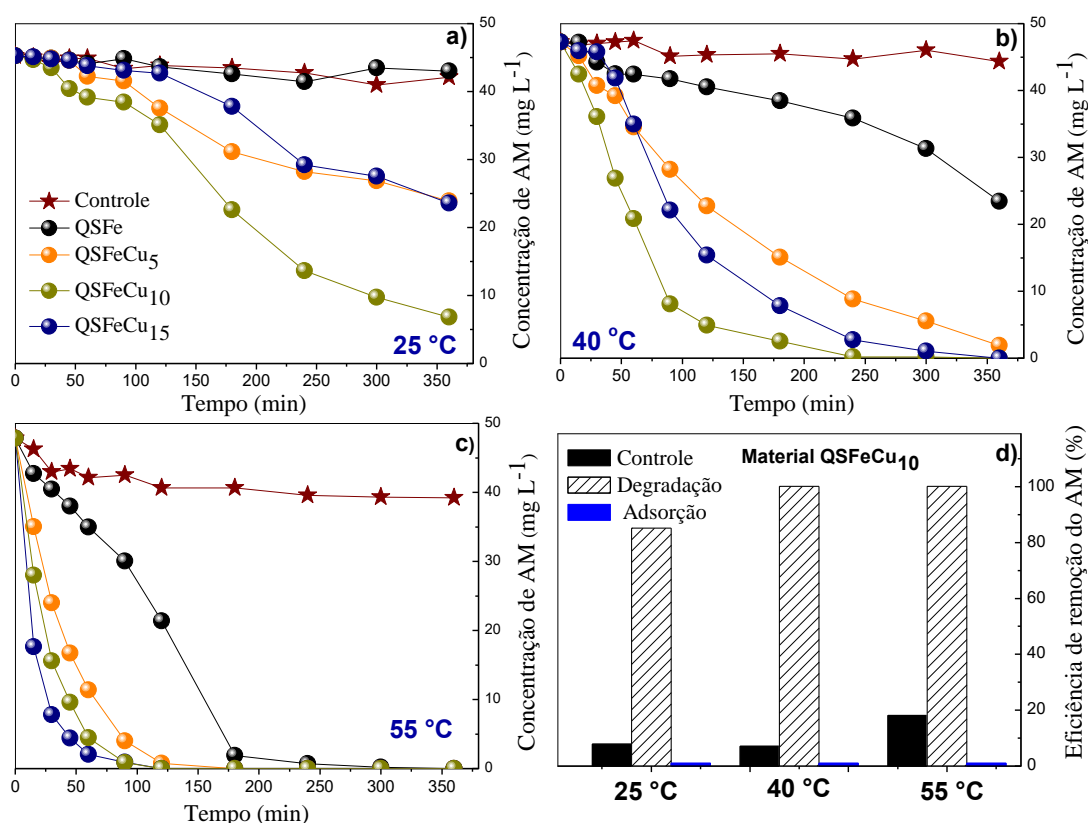
4.2.3 Avaliação da influência da temperatura na degradação do corante azul de metileno (AM)

Na Figura 29 estão apresentados os dados da cinética de degradação do AM em diferentes temperaturas. Os resultados demonstram que os materiais apresentam potencial na degradação da molécula de AM, quando comparado ao controle (AM + H_2O_2), nas três

temperaturas estudadas. Os materiais contendo cobre apresentam o melhor desempenho, com aproximadamente 100% de degradação do AM ao final de 360 minutos. A adsorção do AM pelos materiais foi avaliada não sendo detectada nenhuma transferência significativa de massa da solução para superfície do sólido.

O aumento da temperatura favoreceu a cinética de degradação do material QSFe. Esse comportamento pode estar relacionado com a maior perda de massa e lixiviação do ferro com o aumento da temperatura, como indicam os dados do Apêndice F e G, pág. 75. Na temperatura de 55 °C foi determinado 10,67 % de perda de massa e lixiviação de ferro de 11,14 mg L⁻¹.

Figura 29 - Cinética de degradação da molécula de AM (30 mg catalisadores + 300 µL de H₂O₂ + 29,7 mL de solução AM ± 50 mg L⁻¹) nas temperaturas de a) 25 °C b) 40 °C c) 55 °C; d) comparação entre a quantidade de AM adsorvido e degradado pelo material QSFeCu₁₀.



*A legenda apresentada na Figura 29a contempla também as Figuras 29b e 29c.

Fonte: Do autor (2019).

O aumento da temperatura também favoreceu a cinética de degradação do AM pelos materiais substituídos sendo que em 55 °C a oxidação do AM foi de 97,60 % pelo material QSFeCu₁₀ com tempo inferior a 60 min. Notoriamente, a incorporação do cobre também proporcionou maior estabilidade diante das menores perdas de massa e lixiviação

de ferro com o aumento da temperatura (APÊNDICES F e G, pág. 75). Os materiais QSF_{FeCu}₁₀ e QSF_{FeCu}₁₅ foram os que obtiveram menores perdas de massa e lixiviação do ferro. Desta forma, devido a maior estabilidade, o material QSF_{FeCu}₁₀ foi escolhido para a otimização dos próximos parâmetros.

Assim como, a condição de reação foi mantida a 40 °C para as próximas análises devido a diferentes fatores, sobretudo relacionados ao fato de que:

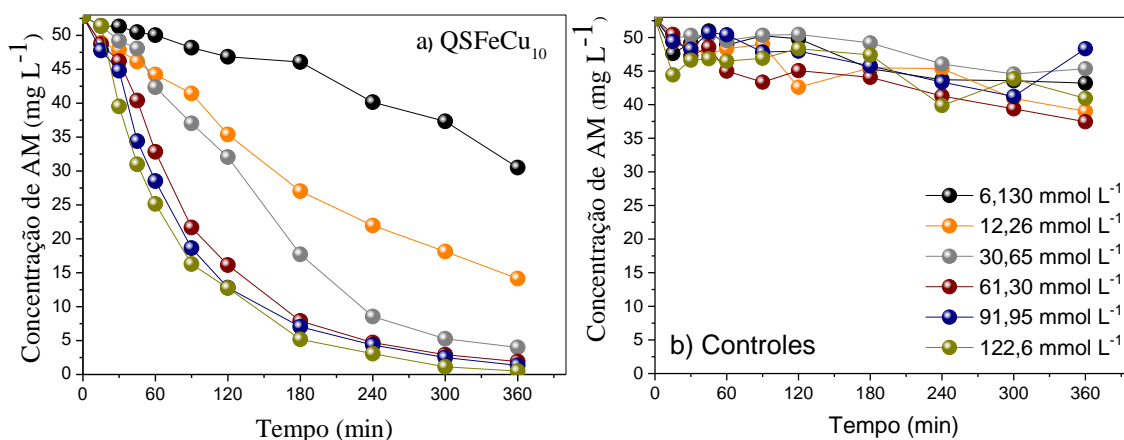
- (i) a cinética do processo de degradação é mais favorável nesta faixa de temperatura,
- (ii) nesses valores de temperatura, nenhuma atividade da amostra controle foi observada,
- (iii) A temperatura de 40 °C não se constitui de obstáculo técnico tampouco ambiental para aplicação das reações.

4.2.4 Otimização da concentração do peróxido de hidrogênio

Na Figura 30 observa-se os efeitos da concentração do H₂O₂ na oxidação do azul de metileno, aplicados ao material QSF_{FeCu}₁₀, na temperatura de 40 °C (APÊNDICE H, pág. 76). Os volumes adicionados e a concentração de H₂O₂ no meio reacional estão detalhados na Tabela 3 do subitem 3.3.3, pág 32. Quando a concentração de H₂O₂ no meio é aumentada até a concentração de 30,65 mmol L⁻¹ observa-se que a eficiência de degradação é melhorada. Contudo, nota-se que a partir dessa concentração, novos incrementos de H₂O₂ no meio não acarretam em uma variação significativa na degradação do corante. Esse resultado está de acordo com o trabalho de Shi et al. (2018), em que os autores verificaram que a elevação na concentração de H₂O₂ no meio reacional pode retardar ou até mesmo inibir a degradação do composto orgânico uma vez que este pode reagir com o radical •OH (EQUAÇÃO 11). Neste processo, são gerados radicais hidroperoxil (•OOH) com menor potencial de redução, que também podem consumir o radical •OH do meio em reações paralelas, contribuindo para a diminuição da eficiência de degradação (EQUAÇÕES 12 e 13).



Figura 30 - Efeito da concentração de H_2O_2 no meio reacional no intervalo de 360 min em banho termostático à $40\text{ }^\circ\text{C}$ a) 30 mg do material QSFeCu_{10} + H_2O_2 + 30 mL solução de AM, $[\text{AM}] = 50\text{ mg L}^{-1}$ b) Controles: 30 mL solução de AM, $[\text{AM}] = 50\text{ mg L}^{-1}$ + H_2O_2 (volumes descritos na Tabela 2 do subitem 3.3.3, pág. 28).



*A legenda apresentada na Figura 30b contempla também a Figura 30a.

Fonte: Do autor (2019).

Nas condições reacionais mencionadas na Figura 30, não foi detectado, por ensaios colorimétricos, lixiviação de ferro e unicamente uma baixa lixiviação do cobre ($3,9\text{ mg L}^{-1}$) que representa aproximadamente 0,39% de lixiviação (APÊNDICE I, pág. 76). A integridade física das esferas foi conservada após o intervalo de tempo da degradação e não foi detectada perda de massa do material, após a degradação, apesar da lixiviação do cobre. Dessa forma, a concentração de $30,65\text{ mmol L}^{-1}$ foi escolhida como a concentração de trabalho, uma vez que foi suficiente para oxidar quase 100% de composto AM em um tempo razoável. Com isso, os parâmetros ajustados que favoreceram o processo de oxidação do AM foram:

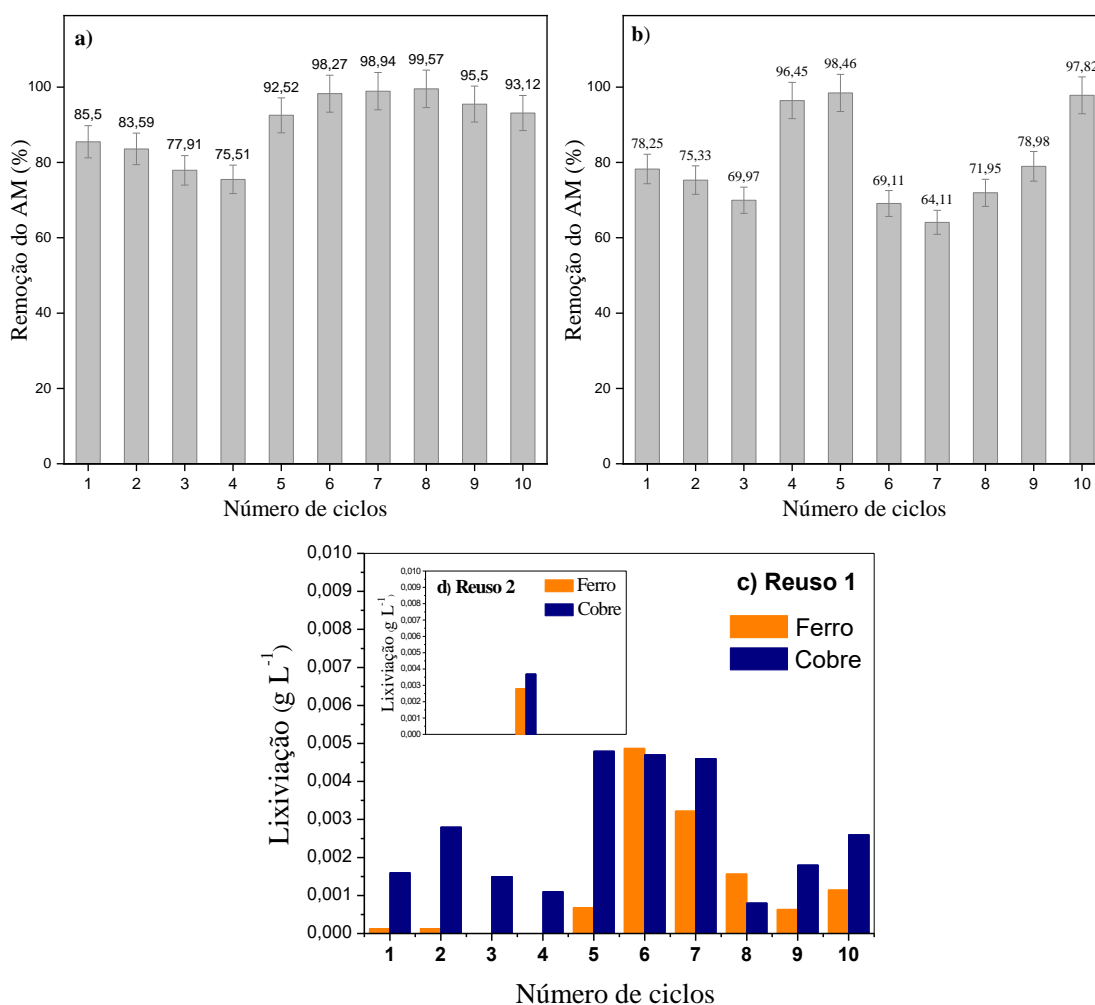
- (i) temperatura de $40\text{ }^\circ\text{C}$;
- (ii) material QSFeCu_{10} substituído com 10% de Cu^{2+} (em relação à quantidade em mol de ferro);
- (iii) concentração de H_2O_2 no meio reacional de $30,65\text{ mmol L}^{-1}$.

4.2.5 Reuso dos materiais

O reuso do material QSFeCu_{10} na degradação do AM foi analisado nas condições otimizadas, por 10 ciclos catalíticos consecutivos. Os resultados estão apresentados na

Figura 31. Na primeira forma de reuso (FIGURA 31a) nota-se que a degradação do corante AM no primeiro ciclo é alta (85,50 %), contudo decresce cerca de 11% até o quarto ciclo. Esse comportamento pode estar relacionado a eventos superficiais como a obstrução dos sítios ativos por espécies de carbono. Nesse sentido, após a remoção do carbono e desobstrução dos sítios ativos, a atividade catalítica do material é aumentada em aproximadamente 18 % permanecendo praticamente constante do sexto até o décimo ciclo.

Figura 31 - Reuso do material Q₃FeCu₁₀ à 40 °C por 3 h a) em ciclos catalíticos consecutivos descartando o sobrenadante b) com nova carga de AM e H₂O₂; Lixiviação de Fe e Cu c) Reuso 1 d) Reuso 2.



Fonte: Do autor (2019).

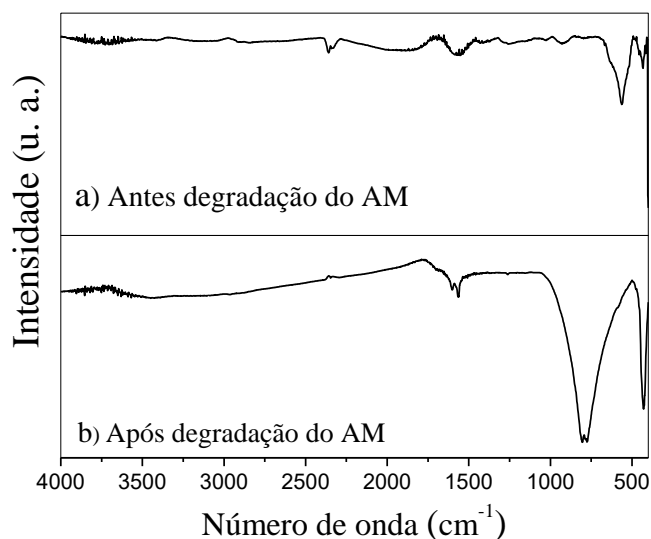
No reuso 2 (FIGURA 31b), a degradação do AM pelo catalisador Q₃FeCu_x se mostrou menos eficiente quando comparado ao Reuso 1. A atividade pode ter influência das espécies em solução que não favorecem a remoção do carbono, quer por efeito de

equilíbrio ou porque os radicais atacam as frações carbônicas solúveis. Nas Figuras 31c e 31d estão representados os dados de lixiviação do ferro e cobre em cada ciclo. A concentração dos metais lixiviados foram baixos em ambos os reusos reforçando a atividade heterogênea do catalisador, uma vez que o acúmulo de Fe e Cu lixiviados no reuso 2 não resultou em melhora na degradação do AM (APÊNDICE J, pág. 77).

A alta atividade do material em diversos ciclos catalíticos também pode ser associada a baixa adsorção do AM na superfície do material, detectada através do teste de transferência de massa do AM e análise de espectroscopia de infravermelho após oxidação do AM mostrada na Figura 32. Por se tratar de um processo em fase heterogênea, é essencial que a molécula de interesse seja oxidada e liberada para solução deixando a superfície do material livre para que o ciclo de oxidação se processe de maneira dinâmica.

Desta forma, a perda de atividade de catalisadores heterogêneos é frequentemente associada a casos de envenenamento por espécies intermediárias. A ausência de sinais no espectro de infravermelho relativo a vibrações de ligações C-H, N-C, S-C de compostos aromáticos é uma evidência de que não há adsorção forte de intermediários na superfície do catalisador, os quais devem permanecer essencialmente em meio aquoso.

Figura 32 - Espectro de infravermelho esferas QTFeCu₁₀ a) Antes degradação do AM b) Após degradação do AM.



Fonte: Do autor (2019).

4.2.6 Proposta de mecanismo

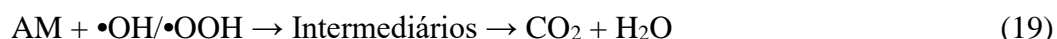
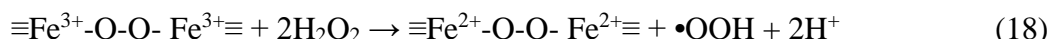
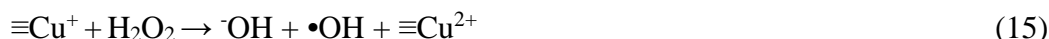
Diversos trabalhos na literatura têm demonstrado que a substituição isomórfica de óxidos metálicos pode promover a formação de vacâncias de oxigênio na estrutura do material (LIN et al., 2018; ZHANG et al., 2018; HUANG et al., 2018). A formação das vacâncias de oxigênio ocorre devido as diferenças nos estados de oxidação e/ou diferenças no número de coordenação dos metais. As vacâncias geram uma ligeira carga positiva na estrutura do óxido que pode modificar a densidade eletrônica dos átomos de oxigênio vizinhos, promovendo uma distorção na estrutura do material.

Neste contexto, acredita-se que substituição *in situ* dos íons Fe^{3+} por Cu^{2+} no composto QSF_e pode ter levado a formação de vacâncias de oxigênio no material. Essa suposição é reforçada pelos resultados obtidos na decomposição do H_2O_2 em meio aquoso e orgânico assim como no design experimental realizado. Deste modo, o material QSF_eCu₁₀ pode atuar na degradação do AM através de um mecanismo combinado do tipo Fenton e por espécies reativas de oxigênio geradas *via* vacâncias de oxigênio.

Inicialmente, o H_2O_2 pode interagir com a superfície do catalisador através das (i) vacâncias de oxigênio assim como (ii) espécies de ferro e cobre. Ao interagir com a vacância de oxigênio, o H_2O_2 é adsorvido na mesma e sofre redução com liberação de uma molécula de água, ao passo que um átomo de oxigênio da molécula de H_2O_2 fica adsorvido na vacância. O átomo de oxigênio adsorvido [O_{ads}] na superfície do material é altamente reativo e apresenta elevado potencial padrão de redução. Em contrapartida, se uma molécula de H_2O_2 interagir com um sítio de Fe^{2+} ou Cu^+ presente na superfície do material, ele é reduzido gerando um radical hidroxila em uma reação compatível com do tipo Fenton (EQUAÇÕES 14 e 15). Deste modo, o composto orgânico pode sofrer oxidação tanto pelo [O_{ads}] presente na superfície do catalisador como pelos radicais hidroxilas gerados *in situ*.

A excelente atividade catalítica do material também pode ser atribuída à rápida transformação dos pares redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ e $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Nesse caso, o Cu^+ pode atuar tanto nas reduções do Fe^{3+} como da molécula de H_2O_2 . A redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} pelo Cu^+ é termodinamicamente favorável como demonstrado na Equação 16. A regeneração do Cu^{2+} a Cu^+ pode ocorrer à custa de duas moléculas de H_2O_2 gerando radicais $\bullet\text{OOH}$ como exemplificado na Equação 17. A redução do Fe^{3+} pelo H_2O_2 também poderia ocorrer paralelamente à do Cu (EQUAÇÃO 18), como proposto por Jin et al. (2018). Deste modo, o azul de metileno poderia ser degradado tanto por radicais $\bullet\text{OH}$, gerados por um

mecanismo do tipo Fenton, como por espécies reativas de oxigênio concebidas nas vacâncias de oxigênio (EQUAÇÃO 19).



5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As modificações estruturais dos óxidos de ferro aliada a substituição isomórfica por íons cobre proporcionaram a síntese de materiais em formato esférico com excelentes propriedades catalíticas. Os teores de substituição isomórfica propostos foram alcançados como verificado nas análises ICP-OES, Espectroscopia de Infravermelho e Difractometria de Raios X. A presença do íon isomórfico modificou a morfologia do compósito QSFe e a relação das fases de óxido de ferro, uma vez que foi verificado que o óxido de ferro puro, apresentou em sua constituição maior proporção da fase goethita. O aumento do teor de cobre no material favoreceu a formação da magnetita como fase majoritária) como apurado na análise de Espectroscopia Mössbauer. Admite-se que a própria quitosana (QS) tenha contribuído para a redução do Fe^{3+} durante as etapas da síntese. A presença do biopolímero aliada ao aumento da temperatura durante o tratamento térmico em atmosfera inerte, contribuiu para as transformações das fases dos materiais à fases de ferro mais reduzidas. A substituição ocasionou ainda a diminuição da cristalinidade do material, visível por XRD e análise termogravimétrica em que houve o deslocamento da temperatura de degradação dos materiais substituídos para temperaturas inferiores quando comparado ao QSFe.

Os materiais substituídos apresentaram alta reatividade na degradação do azul de metileno em contrapartida ao material monometálico, que se mostrou menos eficiente e mais instável quando exposto a elevação da temperatura. Com os parâmetros experimentais otimizados, a atividade do material QSFeCu₁₀ foi superior aos demais

materiais, sob condições reacionais que viabilizam a sua aplicação catalítica em processos ambientais.

A maior atividade dos catalisadores substituídos é atribuída ao aumento da formação de vacâncias de oxigênio na estrutura dos óxidos metálicos após a incorporação do íon dopante, que contribuiu para a formação de espécies reativas de oxigênio. Essas espécies podem atuar concomitantemente aos radicais $\bullet\text{OH}/\bullet\text{OOH}$, gerados *in situ*, na degradação dos compostos orgânicos. Além disso, o cobre auxilia nos processos de transferência de elétrons na superfície do catalisador atuando de encontro aos princípios da catálise heterogênea.

REFERÊNCIAS

ABIT (Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção) Disponível em: <http://www.abit.org.br/home>

ABOU-MESALAM, M. M.; IBRAHIM, A. B.; EL-SHORBAGY, M. M. Research Article Leaching Behaviour of Some Hazardous Metals from Radiated Exhausted and Metal-doping Stannic Antimonate Materials. 2018.

ALVAREZ, M.; RUEDA, E. H.; SILEO, E. E. Simultaneous incorporation of Mn and Al in the goethite structure. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 71, n. 4, p. 1009-1020, 2007.

ANA (Agência Nacional das águas) Disponível em: <http://www3.ana.gov.br/>

ANAMAGHIA, P. N.; KOUCHAKZADEHA, H. BSA nanoparticles loaded with IONPs for biomedical applications: fabrication optimization, physicochemical characterization and biocompatibility evaluation. **Nanomedicine Journal**, v. 6, n. 1, p. 55-66, Win 2019.

ARIAS, L. S. et al. Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications: A Perspective on Synthesis, Drugs, Antimicrobial Activity, and Toxicity. **Antibiotics-Basel**, v. 7, n. 2, Jun 2018.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.

BATOO, Khalid Mujasam et al. Hyperfine interaction and tuning of magnetic anisotropy of Cu doped CoFe₂O₄ ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 411, p. 91-97, 2016.

BATTISTI, M. V.; CAMPANA-FILHO, S. P. Obtenção e caracterização de α -quitina e quitosanas de cascas de Macrobrachium rosenbergii. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2014-2019, 2008.

BAUER, I.; KNOLKER, H. J. Iron Catalysis in Organic Synthesis. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 9, p. 3170-3387, May 2015.

CHAGAS, P. M. B. et al. Nanostructured oxide stabilized by chitosan: Hybrid composite as an adsorbent for the removal of chromium (VI). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1008-1019, 2018.

CHAGAS, P. M. B.; TORRES, J. A.; SILVA, M. C.; CORREA, A. D. Immobilized soybean hull peroxidase for the oxidation of phenolic compounds in coffee processing wastewater. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 81, p. 568-575, Nov. 2015.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, R. M. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. Weinheim: Wiley, p. 1-210, 2003.

COSTA, A.; ROCHA, E. R. P. Panorama da cadeia produtiva têxtil e de confecções e a questão da inovação. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 29, p. 159-202, mar. 2009

CUI, H. et al. A highly stable acetylcholinesterase biosensor based on chitosan-TiO₂-graphene nanocomposites for detection of organophosphate pesticides. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 99, p. 223-229, 2018.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray Diffraction**. Pearson Education, 2014.

DAI, C. et al. Surface Facet of CuFeO₂ Nanocatalyst: A Key Parameter for H₂O₂ Activation in Fenton-Like Reaction and Organic Pollutant Degradation. **Environmental science & technology**, v. 52, n. 11, p. 6518-6525, 2018.

DENG, Y.; ZHAO, R. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. **Current Pollution Reports**, v. 1, n. 3, p. 167-176, 2015.

DOS SANTOS, P. L. et al. Copper-doped akaganeite: Application in catalytic Cupro-Fenton reactions for oxidation of methylene blue. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 424, p. 194-202, 2016.

DUAN, M. et al. Recent progress in magnetic nanoparticles: synthesis, properties, and applications. **Nanotechnology**, v. 29, n. 45, Nov 2018.

ESTRADA, A. L.; LI, Y. Y.; WANG, A. Biodegradability enhancement of wastewater containing cefalexin by means of the electro-Fenton oxidation process. **Journal Hazardous Material**, v. 227-228, p. 41-48, 2012.

HABER, F.; WEISS, J. Über die katalyse des hydroperoxydes. **Naturwissenschaften**, v. 20, n. 51, p. 948-950, 1932.

HABER, F.; WEISS, J.. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proc. R. Soc. Lond. A**, v. 147, n. 861, p. 332-351, 1934.

FAHMY, H. M. et al. Review of Green Methods of Iron Nanoparticles Synthesis and Applications. **Bionanoscience**, v. 8, n. 2, p. 491-503, Jun 2018.

GAWANDE, M. B. et al. Cu and Cu-based nanoparticles: synthesis and applications in catalysis. **Chemical reviews**, v. 116, n. 6, p. 3722-3811, 2016.

GUSAIN, R. et al. Reduced graphene oxide-CuO nanocomposites for photocatalytic conversion of CO₂ into methanol under visible light irradiation. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 181, p. 352-362, Feb 2016.

HAGEMANN, H. et al. Quantitative infrared methods for the measurement of crystallinity and its temperature dependence: polyethylene. **Macromolecules**, v. 22, n. 9, p. 3600-3606, 1989.

HAGRMAN, P. J.; HAGRMAN, D.; ZUBIETA, J. Organic–Inorganic Hybrid Materials: From “Simple” Coordination Polymers to Organodiamine-Templated Molybdenum Oxides. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 38, n. 18, p. 2638-2684, 1999.

HAO, Y. et al. A comparison study on non-isothermal decomposition kinetics of chitosan with different analysis methods. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 128, n. 2, p. 1077-1091, 2017.

HASANY, S. F. et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: Chemical synthesis and applications review. **Current Nanoscience**, v. 9, n. 5, p. 561-575, 2013.

HERMANEK, Martin et al. Catalytic efficiency of iron (III) oxides in decomposition of hydrogen peroxide: competition between the surface area and crystallinity of nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 35, p. 10929-10936, 2007.

HOJAMBERDIEV, M. et al. Amorphous Fe₂O₃ nanoparticles embedded into hypercrosslinked porous polymeric matrix for designing an easily separable and recyclable photocatalytic system. **Applied Surface Science**, v. 466, p. 837-846, 2019.

HOSSAIN, L.; SARKER, S. K.; KHAN, M. S. Evaluation of present and future wastewater impacts of textile dyeing industries in Bangladesh. **Environmental Development**, v. 26, p. 23-33, Jun 2018.

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

HUANG, Y. et al. Synthesis and characterization of low molecular weight chitosan decorated Fe₃O₄ nanoparticles as T-2 contrast agent. **Materials Chemistry and Physics**, v. 180, p. 122-127, Sep 2016.

HUANG, Z. et al. Synergistic effects in iron-copper bimetal doped mesoporous γ -Al₂O₃ for Fenton-like oxidation of 4-chlorophenol: Structure, composition, electrochemical behaviors and catalytic performance. **Chemosphere**, v. 203, p. 442-449, 2018.

JAMBOR, John L.; DUTRIZAC, John E. Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide. **Chemical Reviews**, v. 98, n. 7, p. 2549-2586, 1998.

JIANG, D. et al. Difunctional chitosan-stabilized Fe/Cu bimetallic nanoparticles for removal of hexavalent chromium wastewater. **Science of The Total Environment**, v. 644, p. 1181-1189, 2018.

JIN, H. et al. Oxygen Vacancy Promoted Heterogeneous Fenton-like Degradation of Ofloxacin at pH 3.2-9.0 by Cu Substituted Magnetic Fe₃O₄@FeOOH Nanocomposite. **Environmental Science & Technology**, v. 51, n. 21, p. 12699-12706, Nov 2017.

- KANG, Y et al. Activation of persulfate by a novel Fe (II)-immobilized chitosan/alginate composite for bisphenol A degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 353, p. 736-745, 2018.
- KANG, Y. G. et al. Activation of persulfate by a novel Fe(II)-immobilized chitosan/alginate composite for bisphenol A degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 353, p. 736-745, Dec 2018
- KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química nova**, 2002.
- KWAN, W. P.; VOELKER, B. M. Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite. **Environmental science & technology**, v. 36, n. 7, p. 1467-1476, 2002.
- LAURENT, S. et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. **Chemical reviews**, v. 108, n. 6, p. 2064-2110, 2008.
- LEE, N. et al. Iron oxide based nanoparticles for multimodal imaging and magnetoresponsive therapy. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 19, p. 10637-10689, 2015.
- LI, X. et al. Unique role of Mössbauer spectroscopy in assessing structural features of heterogeneous catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, p. 518-532, 2018.
- LIN, X. et al. Evolution of oxygen vacancies in MnO_x-CeO₂ mixed oxides for soot oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 223, p. 91-102, 2018.
- LIU, H.; CHEN, T.; FROST, R. L. An overview of the role of goethite surfaces in the environment. **Chemosphere**, v. 103, p. 1-11, 2014.
- LOUSADA, C. M. et al. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on transition metal and lanthanide oxides. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 379, p. 178-184, 2013.
- MA, J. et al. Fenton degradation of organic compounds promoted by dyes under visible irradiation. **Environmental science & technology**, v. 39, n. 15, p. 5810-5815, 2005.
- MAGALHAES, F. Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos. 2008.
- MARGULIES, S.; DEBRUNNER, P.; FRAUENFELDER, H. Transmission and line broadening in the Mössbauer effect. II. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 21, p. 217-231, 1963.
- MCFARLAND, E. W.; METIU, H. Catalysis by doped oxides. **Chemical reviews**, v. 113, n. 6, p. 4391-4427, 2013.

- MIR, S. H. et al. Review-Organic-Inorganic Hybrid Functional Materials: An Integrated Platform for Applied Technologies. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 165, n. 8, p. B3137-B3156, 2018.
- NISHIDA, N. et al. Synthesis of Cu-doped δ -FeOOH nanoparticles by a wet chemical method. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 20, n. 7, p. 181, 2018.
- OLIVEIRA, L. C. et al. Síntese e propriedades catalíticas em reações de oxidação de goethitas contendo nióbio. **Química nova**, v. 30, n. 4, p. 925, 2007.
- OLIVEIRA, L. C. A. 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, Sep 2008.
- OURIQUE, M. F. et al. Comparative study of the direct black removal by Fe, Cu, and Fe/Cu nanoparticles. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 29, p. 28928-28941, 2018.
- PATEL, H. Charcoal as an adsorbent for textile wastewater treatment. **Separation Science and Technology**, v. 53, n. 17, p. 2797-2812, Nov 2018.
- PHAM, A. L. et al. A silica-supported iron oxide catalyst capable of activating hydrogen peroxide at neutral pH values. **Environmental science & technology**, v. 43, n. 23, p. 8930-8935, 2009.
- PHUAN, Y. W. et al. Prospects of electrochemically synthesized hematite photoanodes for photoelectrochemical water splitting: A review. **Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews**, v. 33, p. 54-82, Dec 2017.
- PIRES, M. S. et al. Experimental and theoretical study on the reactivity of maghemite doped with Cu 2+ in oxidation reactions: structural and thermodynamic properties towards a Fenton catalyst. **RSC Advances**, v. 6, n. 84, p. 80830-80839, 2016.
- SANCHEZ, C. et al. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 35-36, p. 3559-3592, 2005.
- SANTOS, C. A. et al. Some structure and magnetic effects of Ga incorporation on α -FeOOH. **Solid state communications**, v. 118, n. 9, p. 449-452, 2001.
- SCHWERTMANN, R. M.; CORNELL, R. M. Iron oxides in the laboratory. VCH, p.1-705, 2000.
- SHEN, C. S. et al. Highly efficient detoxification of Cr(VI) by chitosan-Fe(III) complex: Process and mechanism studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244, p. 689-697, Jan 2013.
- SHI, X. et al. Degradation of organic dyes by a new heterogeneous Fenton reagent-Fe₂GeS₄ nanoparticle. **Journal of hazardous materials**, v. 353, p. 182-189, 2018.

STRATAKIS, M.; GARCIA, H. Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Beyond Aerobic Oxidative Processes. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 8, p. 4469-4506, Aug 2012.

SU, C. Environmental implications and applications of engineered nanoscale magnetite and its hybrid nanocomposites: A review of recent literature. **Journal of hazardous materials**, v. 322, p. 48-84, 2017.

SUN, L. et al. The mechanism study of trace Cr(VI) removal from water using Fe-0 nanorods modified with chitosan in porous anodic alumina. **Applied Surface Science**, v. 328, p. 606-613, Feb 2015.

TAMIRAT, A. G. et al. Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges. **Nanoscale Horizons**, v. 1, n. 4, p. 243-267, 2016.

TEIXEIRA, L. et al. Determinação espectrofotométrica simultânea de cobre e ferro em álcool etílico combustível com reagentes derivados da ferroína. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p.741-745, 2006.

TERZYK, A. P. The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro Part II. TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 177, n. 1, p. 23-45, Feb 2001.

TORRES-MENDIETA, R. et al. Laser-assisted synthesis of Fe-Cu oxide nanocrystals. **Applied Surface Science**, v. 469, p. 1007-1015, 2019.

USMAN, M. et al. Magnetite and green rust: synthesis, properties, and environmental applications of mixed-valent iron minerals. **Chemical reviews**, v. 118, n. 7, p. 3251-3304, 2018.

WANG, M. C. et al. Enhanced Visible Light Photocatalytic Decolorization of Methylene Blue by Hierarchical Ternary Nanocomposites Cu-TiO₂-Mesoporous-Silica Microsphere. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 18, n. 12, p. 8269-8275, Dec 2018.

WEYER, L. G. Near-infrared spectroscopy of organic substances. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 21, n. 1-2, p. 1-43, 1985.

WOO, K. et al. Easy synthesis and magnetic properties of iron oxide nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 14, p. 2814-2818, 2004.

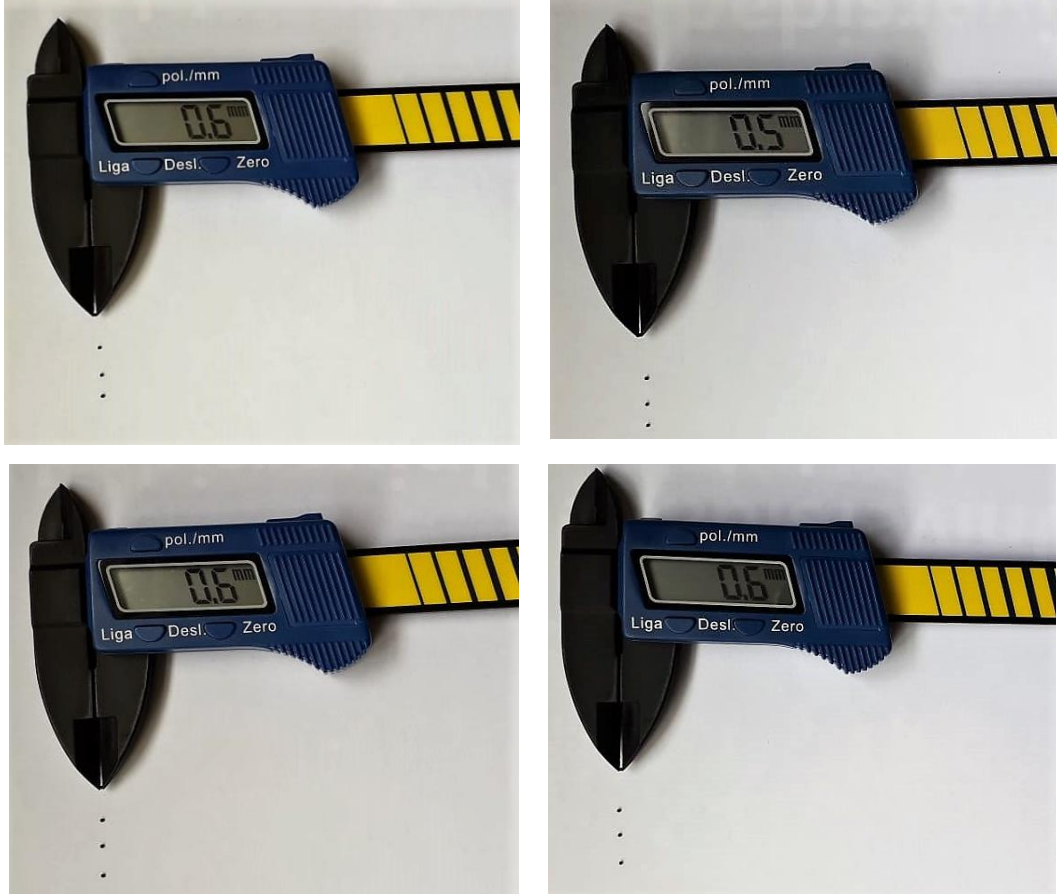
WU, W. et al. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, n. 2, Apr 2015.

WU, Y. et al. Adsorption of hexavalent chromium onto Bamboo Charcoal grafted by Cu²⁺-N-aminopropylsilane complexes: Optimization, kinetic, and isotherm studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 46, p. 222-233, 2017.

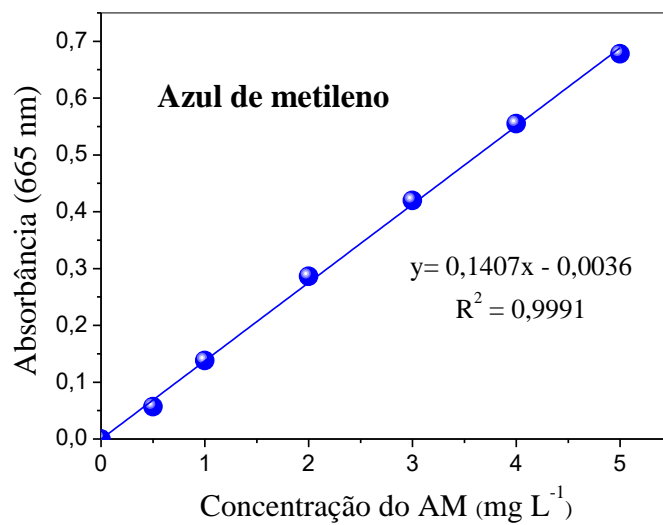
- XIA, G. et al. Surface fluid-swellable chitosan fiber as the wound dressing material. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 860-866, 2016.
- XIE, Y. Y. et al. Adsorption behavior and mechanism of Mg/Fe layered double hydroxide with Fe₃O₄-carbon spheres on the removal of Pb(II) and Cu(II). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 536, p. 440-455, Feb 2019.
- YANG, S. et al. Zero-valent aluminum for reductive removal of aqueous pollutants over a wide pH range: Performance and mechanism especially at near-neutral pH. **Water research**, v. 123, p. 704-714, 2017.
- YAO, G. C. et al. High-performance copper reinforced with dispersed nanoparticles. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 5, p. 4423-4432, Mar 2019.
- YUKSELER, H. et al. Analysis of the best available techniques for wastewaters from a denim manufacturing textile mill. **Journal of Environmental Management**, v. 203, p. 1118-1125, Dec 2017.
- ZENG, Y.; WALKER, H.; ZHU, Q. Reduction of nitrate by NaY zeolite supported Fe, Cu/Fe and Mn/Fe nanoparticles. **Journal of hazardous materials**, v. 324, p. 605-616, 2017.
- ZHANG, H. X. et al. Rapid low-temperature synthesis of hollow Cu₂S nanoparticles for efficient electrocatalytic water oxidation. **Chemical Engineering Science**, v. 195, p. 665-670, Feb 2019.
- ZHANG, J. et al. Nearly monodisperse Cu₂O and CuO nanospheres: preparation and applications for sensitive gas sensors. **Chemistry of materials**, v. 18, n. 4, p. 867-871, 2006.
- ZHANG, Y. et al. Synergistic effect of ferrous ion and copper oxide on the oxidative degradation of aqueous acetaminophen at acid conditions: a mechanism investigation. **Chemical Engineering Journal**, v. 326, p. 612-619, 2017.
- ZHU, G. C. et al. Functionalized polyacrylamide by xanthate for Cr (VI) removal from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 390-398, Mar 2016.

APÊNDICES

APÊNDICE A - Determinação do tamanho médio das esferas através de paquímetro digital a) QSFe b) QSFeCu₅ c) QSFeCu₁₀ d) QSFeCu₁₅.



APÊNDICE B - Curva analítica do composto azul de metileno (AM).



APÊNDICE C - Método da 2,2'-Bipiridina modificado.

As dosagens de ferro e cobre foram realizadas através da modificação do método da 2,2'-bipiridina proposto por Teixeira et al. (2006). No trabalho descrito por Teixeira et al., 2006, os autores utilizam o tampão hexamina/ácido clorídrico ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5) para formação dos complexos com a 2,2-bipiridina entretanto, neste trabalho a utilização do tampão não foi bem-sucedida, uma vez que a solução ficou instável e a coloração desapareceu em poucos segundos impossibilitando a leitura das amostras por espectroscopia UV-vis. Este problema foi contornado com a utilização do etanol, que tornou os complexos coloridos estáveis com o tempo.

A partir das melhores condições avaliadas foram construídas as curvas analíticas de Cobre e Ferro (APÊNDICES C3 e C4). A metodologia que se obteve maior estabilidade quanto a cor dos complexos formados de Fe e Cu, foi sob as condições experimentais: 500 μL das soluções padrões (Fe e Cu); 500 μL ácido ascórbico (1% m/v); 500 μL da solução de 2,2-bipiridina (0,25% m/v - preparada em etanol); 2,0 mL de etanol) (APÊNDICE C1). Inicialmente as soluções dos padrões ficaram em contato com a solução do ácido ascórbico por no mínimo 10 minutos para ocorrer a redução dos íons metálicos uma vez que os complexos coloridos são formados apenas com as espécies de cobre e ferro reduzidos (Cu^0 e Fe^{2+}). As curvas analíticas foram construídas com as soluções padrões de Cu e Fe (APÊNDICE C2). Os complexos formados foram identificados em comprimentos de onda 435 nm (cobre) e 510 nm (ferro).

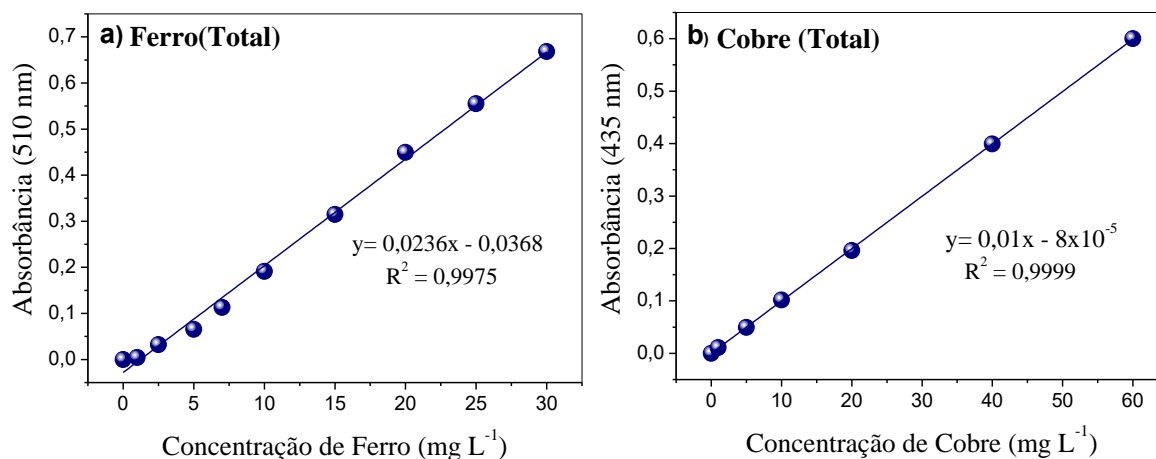
APÊNDICE C1 - Dados quantitativos para análise de dosagem de cobre e ferro.

Tubos	Soluções Padrões (μL)	Ácido ascórbico (1% m/v) (μL)	Bipiridina (0,25% m/v) (μL)	Etanol (mL)
Branco	500 (Água)	500	500	2,0
Amostra	500 (Amostra)	500	500	2,0

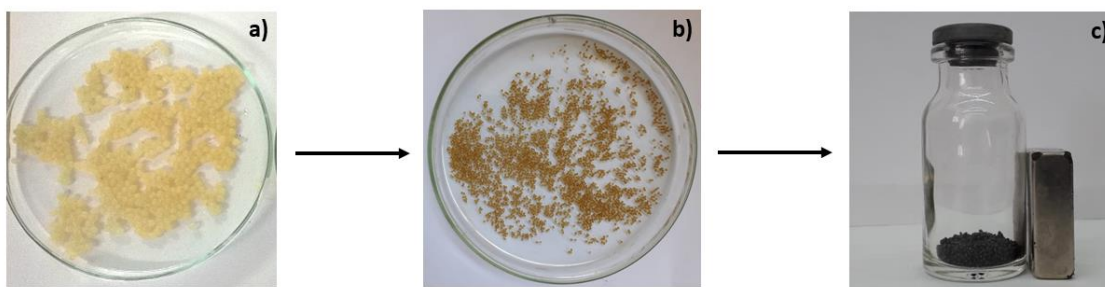
APÊNDICE C2 - Dados para construção das curvas analíticas de cobre e ferro.

Tubos	[Ferro] _{total} (mg L ⁻¹)	Absorbâncias médias em 510 nm	[Cobre] _{total} (mg L ⁻¹)	Absorbâncias médias em 435 nm
1	1	0,0217	1	0,0110
2	2,5	0,0350	5	0,0493
3	5	0,0867	10	0,1019
4	7	0,1256	20	0,1962
5	10	0,1859	40	0,3991
6	15	0,2909	60	0,6002
7	20	0,3929	-	-
8	25	0,4950	-	-
9	30	0,6181	-	-

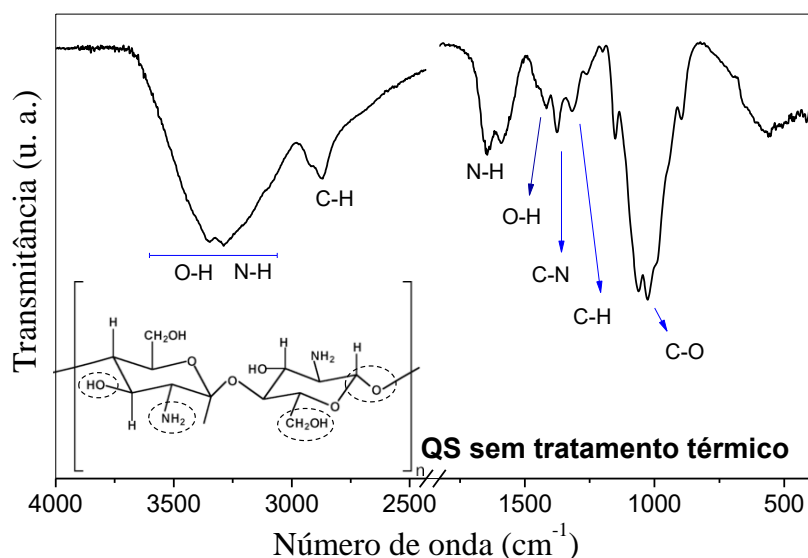
APÊNDICES C3 E C4 – Curvas analíticas do ferro (a) e cobre total (b).



APÊNDICE D - Fotografias do material QS a) Esferas úmidas b) Esferas secas em estufa à 60 °C por 74 h c) Esferas após tratamento térmico (ausência de magnetização).



APÊNDICE E - Espectro de infravermelho das esferas de quitosana (QS) sem tratamento térmico.



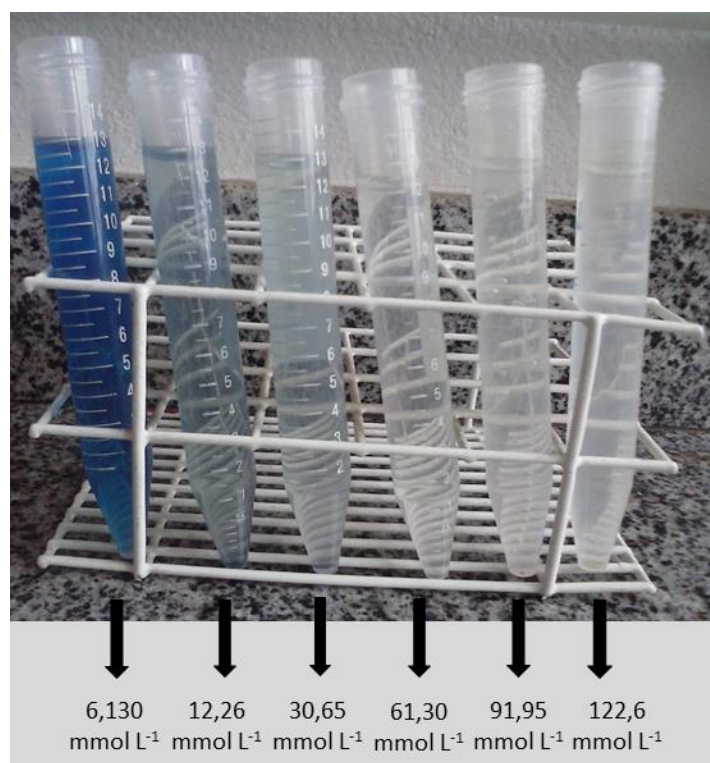
APÊNDICE F - Dosagem de ferro e cobre no sobrenadante após a degradação do AM nas temperaturas de 25, 40 e 55°C.

Material	Ferro (mg L ⁻¹)			Cobre (mg L ⁻¹)		
	25 °C	40 °C	55 °C	25 °C	40 °C	55 °C
QSFe	0,8898	2,076	11,14	-	-	-
FeCu ₅	1,907	2,203	3,093	5,0	2,9	3,6
FeCu ₁₀	0,6356	0,8898	0,4661	3,2	3,5	5,6
FeCu ₁₅	0,8475	1,864	0,8899	4,4	11,3	5,4

APÊNDICE G - Perda de massa dos materiais após a degradação do AM nas temperaturas de 25, 40 e 55°C.

Material	Perda de massa (%)		
	25 °C	40 °C	55 °C
QSFe	9,667	29,33	10,67
FeCu ₅	10,00	2,667	5,000
FeCu ₁₀	1,667	0	4,000
FeCu ₁₅	0	0,6667	5,333

APÊNDICE H - Otimização do H_2O_2 na degradação do corante AM.



APÊNDICE I - Dados da dosagem de ferro e cobre na solução após a degradação do AM pelo material QSFcCu_{10} em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio.

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mmol L ⁻¹)	Ferro (mg L ⁻¹)	Cobre (mg L ⁻¹)
6,130	0	0,400
12,26	0	0
30,65	0	3,900
61,30	0,6164	9,500
91,95	0,5769	9,200
122,6	0,6923	10,20

APÊNDICE J - Dados de perda de massa e dosagem de ferro e cobre após degradação do AM referente ao reuso 1.

Ciclos	Massa (g)	Lixiviado	
		Ferro (mg L⁻¹)	Cobre (mg L⁻¹)
1	0,1006	0,1271	1,60
2	0,0989	0,1271	2,80
3	0,0974	0	1,50
4	0,0957	0	1,10
5	0,0927	0,6780	4,80
6	0,0927	4,873	10,2
7	0,0792	3,220	4,60
8	0,0702	1,568	0,80
9	0,0652	0,6356	1,80
10	0,0652	1,144	2,60