

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

**PAULO AFONSO FREITAS DINIZ**

**SÍNTESE VERDE DE ÓXIDOS DE FERRO E TESTE CATALÍTICO NA  
DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA DIURON**

**São Luís- MA**

**2017**

**PAULO AFONSO FREITAS DINIZ**

**SÍNTESE VERDE DE OXIDOS DE FERRO E TESTE CATALÍTICO NA  
DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA DIURON**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Química Industrial da Universidade Federal do Maranhão como requisito parcial à obtenção de grau bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof<sup>o</sup> Dr. Ulisses Magalhães Nascimento.

São Luís

2017

**PAULO AFONSO FREITAS DINIZ**

**SÍNTESE VERDE DE ÓXIDOS DE FERRO E TESTE CATALÍTICO NA  
DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA DIURON**

Aprovado em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/ 2017

**BANCA EXAMINADORA:**

---

Profa. Dra. Dr. Ulisses Magalhães Nascimento (orientador)  
Departamento de Tecnologia Química - UFMA

---

Prof. Dr. Nestor Everton Mendes Filho  
Departamento de Tecnologia Química - UFMA

---

Profa. Dra. Leila Maria Santos da Silva  
LPQA-UFMA

*“ À Deus, por guiar-me nesta trajetória, à minha mãe que desde cedo mostrou-me a importância da educação, e a todos os meus professores que tive nesta vida.”*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por Sua graça e misericórdia por estar sempre presente na minha vida, e por me ajudar nos momentos difíceis, e por todas as pessoas que foram importantes para a construção desse trabalho.

À minha família por sempre me dar apoio, suporte e incentivo necessários e em especial a minha mãe Suana, que soube dar uma educação exemplar para seus filhos. Aos meus irmãos Pedro e Luís pela preocupação e solidariedade todos esses anos.

À minha tia Suzana que também me incentivou e ajudou quando precisei, e aos meus primos.

Ao meu orientador Ulisses pela paciência, confiança e generosidade em compartilhar seus conhecimentos.

À professora Leila que me mostrou a química em uma nova perspectiva e grande responsável pelo escolha do curso.

À minha grande amiga de infância Keliane Soares que sempre escutou com paciência minhas reclamações e por vezes ouviu sobre minhas matérias e pesquisa mesmo sem entender muita coisa.

À Sabrina que mesmo a distância sempre torceu por mim.

À Taize Soares que se tornou uma amiga tão estimada ao longo dos anos e presenteou-me com conhecimentos inestimáveis.

À Mayara Diniz nos momentos difíceis ajudou-me a seguir em frente.

À Rosemery que me ensinou física de uma forma mais simples e por sua generosa amizade.

Ao Arthur André amigo enviado por Deus para me ensinar verdades preciosas.

À Joelma Walkyria, Aldilene França, Deusilene, aos professores Nestor e Jaciene, amigos que fiz ao longo da graduação.

À Raelma companheira de pesquisa, por ajudar nas análises, por partilhar as dificuldades e por sua amizade.

Ao NCCA e LAEC pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Rivas do IFMA que ajudou nos estudos de difração de raios X.

E a todos que de alguma forma auxiliaram na execução desse trabalho.

*“Porque eu sei que o meu Redentor vive e por fim se levantará sobre a terra. Depois, revestido este meu corpo da minha pele, em minha carne verei a Deus. Vê-lo-ei por mim mesmo, os meus olhos o verão, e não outros; de saudade me desfalece o coração dentro de mim” (Jó 19:25-27).*

## RESUMO

Os óxidos de ferro são uma importante classe de minerais utilizados em pesquisas e suas aplicações são variadas como em baterias, tratamentos de efluentes e biomedicina. O método de síntese hidrotermal com aquecimento por microondas é uma das diversas formas de obtenção desse material. Neste trabalho óxidos de ferro foram sintetizados por esta rota sintética, utilizando  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como único reagente. A fase cristalina, morfologia, área superficial e potencial zeta dos produtos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscópio eletrônico de varredura com canhão por emissão de campo (MEV-FEG), método Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Mobilidade Eletroforética. Foram obtidos dois compostos, hematita com tamanho e forma bem definidos, e akaganeita sem forma definida mas de elevada área superficial. Os efeitos do tempo, concentração e da temperatura dos catalisadores foram estimados por meio de um planejamento fatorial  $2^3$ . Foi realizado um teste catalítico na degradação do herbicida Diuron. Verificou-se a eficiência do catalisador pelos métodos de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e demanda química de oxigênio. Nos testes catalíticos utilizou-se a amostra 9 (akaganeita) pois esta apresentou maior área superficial entre os compostos sintetizados. O catalisador escolhido demonstrou uma atividade catalítica. Dentre os testes catalíticos a condição com mais eficiência na degradação do Diuron (cerca de 60 %) procedeu-se com a reação sem o catalisador. A metodologia de síntese empregada foi eficiente e sustentável, enquadrando-se em vários princípios da química verde.

Palavras Chaves: Óxidos de ferro. Processo Fenton. Diuron



## ABSTRACT

Iron oxides are an important class of minerals in research, their applications are numerous and varied for example in batteries, effluent treatments and biomedicine. The method of hydrothermal synthesis with microwave heating is one of several ways of obtaining this material. In this work, the iron tests were synthesized by this synthetic route, use  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  as sole reagent. The phase, morphology, surface area and zeta potential of products were characterized by with X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope with field emission cannon (MEV-FEG), Brunauer-Emmett-Teller (BET) method and Mobility Electrophoretic. Two compounds were obtained, hematite with well defined size and shape, and akaganeite with no defined shape but high surface area. The effects of the time, concentration and temperature of the catalysts were estimated by a factorial planning  $2^3$ . A catalytic test was performed on the degradation of the herbicide Diuron. The efficiency of the catalyst was verified by high performance liquid chromatography (HPLC) and chemical oxygen demand. The catalyzer showed a catalytic activity, however, better degradation rate near 60% it proceeded at the reaction without catalyst. The metatechnique used was efficient and sustainable, according to several principles of Green chemistry.

Key words: Iron oxides. Fenton Process. Diuron

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura Cristalina da Hematita .....	20
Figura 2- Estrutura Cristalina da Maghemita .....	21
Figura 3- Estrutura Cristalina da Magnetita .....	22
Figura 4- Estrutura Cristalina da Goethita. ....	22
Figura 5- Fluxograma da natureza multidisciplinar da pesquisa de óxidos de ferro.	23
Figura 6- Produtos formados pelo método sol-gel.....	24
Figura 7- Estrutura de uma micela: a) Reversa b) Normal.....	25
Figura 8- Representação do processo de síntese de óxido de ferro utilizando o método da coprecipitação. ....	26
Figura 9- Representação do Espectro eletromagnético com escalas correspondentes de frequência e comprimento de onda.....	29
Figura 10- mecanismo de aquecimento de microondas (a) rotação de dipolo (b) condução iônica.....	30
Figura 11- Consumo de agrotóxicos e afins. ....	31
Figura 12- Estrutura do Diuron.....	32
Figura 13- Fluxograma da síntese de Hematita .....	36
Figura 14- Copo reacional. ....	37
Figura 15- Célula Reacional. ....	37
Figura 16- Sistema de aquecimento via microondas. ....	38
Figura 17- Diagrama esquemático do sistema de aquecimento via microondas. ....	38
Figura 18- Programa de controle-Setup .....	39
Figura 19- Programa de controle-Programa .....	40
Figura 20- Programa de controle-Gráfico .....	41
Figura 21- Precipitados obtidos pelo método hidrotermal via micro-ondas (1) tempo de 4 minutos; (2) tempo de 12 minutos.....	46
Figura 22- Micrografia das partículas sintetizadas (1) com 4 minutos; (2) com 12 minutos.....	47
Figura 23- Materiais de 1 a 12, obtidos de acordo com o planejamento fatorial. ....	48
Figura 24- Difratoograma para sínteses 1 e 3. ....	49
Figura 25- Difratoograma para sínteses 2 e 4. ....	49
Figura 26- Difratoograma para síntese 5, 6, 7 e 8. ....	50
Figura 27- Difratoograma para síntese 9, 10, 11 e 12.....	50

Figura 28- Microscopias dos óxidos de ferro sintetizados de 1 a 12.....	52
Figura 29-Morfologia de óxidos identificados na fase hematita.....	54
Figura 30-Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N <sub>2</sub> ) para hematita. ....	56
Figura 31- Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N <sub>2</sub> ) para akaganeita..	57
Figura 32- Variação do potencial zeta com pH da amostra hematita.....	58
Figura 33-Variação do potencial zeta com pH da amostra akaganeite.....	58
Figura 34- Amostra de maior área superficial.....	59
Figura 35- Degradação de diuron e seus principais metabolitos. ....	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Lista de minerais de ferro .....	18
---	----

Tabela 2- Reserva e produção mundial .....	19
Tabela 3- Sistemas de Processos Oxidativos Avançados.....	34
Tabela 4- Valores das variáveis independentes.....	41
Tabela 5- Condições codificadas no plano fatorial 2 <sup>3</sup> .....	42
Tabela 6- condições de testes de degradação.....	44
Tabela 7- Condições de testes preliminares de sínteses de óxidos de ferro. ....	46
Tabela 8- Síntese de materiais ferrosos.....	51
Tabela 9- Valores de área superficial e diâmetro médio do poro, e volume total de poro das amostras sintetizadas.....	57
Tabela 10- Resultados de DQO do teste de degradação em diferentes condições.....	59
Tabela 11- Valores das médias das áreas dos picos de Diuron e porcentagem de degradação.....	61
Tabela 12- Comparativo entre metodologia hidrotermais .....	62

## **LISTAS DE ABREVIATURAS**

D-S-C- Degradação sem catalisador

D-0-P- Degradação com zero ml de peróxido de hidrogênio

D-1-P- Degradação com 1 ml de peróxido de hidrogênio

D-2-P- Degradação com 2 ml de peróxido de hidrogênio

PCZ- Potencial de carga zero

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
2.1 Objetivo Geral .....	17
2.2 Objetivos Específicos .....	17
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>18</b>
3.1 Ferro: Um Panorama Mundial .....	18
3.2 Óxidos de ferro.....	19
3.2.1 Hematita.....	20
3.2.2 Maghemita. ....	21
3.2.3 Magnetita.. ....	21
3.2.4 Goethita.....	22
3.3 Métodos de Sínteses.....	23
3.3.1 Método sol-gel.....	24
3.3.2 Método microemulsão. ....	25
3.3.3 Co-precipitação. ....	25
3.3.4 Método hidrotérmico.....	26
3.3.5 Método hidrotermal assistido por microondas.....	27
3.4 Forno de Microondas .....	27
3.4.1 Ondas Eletromagnéticas .....	28
3.4.2 Aquecimento por microondas.....	29
3.5 Herbicidas .....	31
3.5.1 Diuron.....	32
3.6 Processos Oxidativos Avançados (POAs) .....	33
3.6.1 Processo Fenton. ....	34
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	<b>36</b>
4.1 Síntese de partículas de óxidos de ferro.....	36
4.1.1 Programação do Microondas .....	39
4.2 Planejamento experimental.....	41
4.3 Caracterização dos Amostras .....	42
4.3.1 Difração de Raios X .....	42
4.3.2 Microscopia de varredura (MEV).....	42
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão por Emissão de Campo (MEV-FEG).....	43

4.3.4 Determinação da área superficial específica.....	43
4.3.5 Análise de Mobilidade Eletroforética (Potencial Zeta).....	43
4.4 Reação Fenton Homogênea. ....	44
4.4.1 Metodologias analíticas.....	45
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>46</b>
5.1 Testes preliminares de Óxidos de Ferro. ....	46
5.2 Síntese de partículas de óxidos de ferro. ....	48
5.3 Caracterização Estrutural e Morfológica. ....	48
5.3.1 Difração de Raios X. ....	48
5.3.2 Análises morfológicas das estruturas dos óxidos.....	52
5.3.3 Área superficial e mobilidade eletroforética.....	56
5.4 Testes de Catalíticos.....	59
5.4.1 Demanda Química de Oxigênio. ....	59
5.4.2 Cromatografia líquida de alta eficiência.....	60
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>64</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>65</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os óxidos de ferro apresentam uma variedade de formas, constituição e cor, tais como hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) sendo a hematita o mais antigo mineral de óxido de ferro e é difundido em solos e rochas (1). O interesse por esses materiais nos últimos anos aumentou consideravelmente devido as suas diversas aplicações como em baterias de lítio (2), degradação de poluentes orgânicos (3), sensores de gás (4).

As características como tamanho, forma, área superficial e microestrutura influenciam diretamente nas propriedades físico-químicas dos materiais. Por esses motivos, diversos meios foram desenvolvidos para a síntese de hematita com a finalidade de controlar esses fatores e melhorar as aplicabilidades descritas acima. Dentre os métodos utilizados para a obtenção desse material, os mais comuns são os métodos sol-gel, co-precipitação, microemulsão, hidrólise e hidrotermal.

Essas rotas sintéticas geralmente necessitam de solventes orgânicos ou um de longo período de reação para a obtenção do produto desejado aumentando o gasto energético.

O método hidrotérmico utilizando o aquecimento por micro-ondas surge para minimizar tais problemas, pois possui a vantagem de um rápido aquecimento em alta pressão e sistema fechado.

Diante das possíveis rotas sintéticas da hematita e em respeito ao meio ambiente, escolheu-se um processo livre de solventes orgânicos tendo como precursor da síntese somente o composto  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , produzindo resíduos de fácil descarte além de ocasionar uma economia de reagentes.

Como as metodologias tradicionais de tratamento de efluentes não são capazes de degradar completamente alguns poluentes que não são biodegradáveis, entre os quais pode-se destacar os chamados poluentes emergentes. Sendo assim, os processos oxidativos avançados (POAs) surgem como uma excelente alternativa na degradação de poluentes de natureza recalcitrante. Os POAs são basicamente, um conjunto de metodologia de remediação ambiental baseados na geração de radicais hidroxílicos ( $\text{OH}^\bullet$ ). Este agente químico tem alto poder oxidante e não seletivo na degradação de poluentes orgânicos.



## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Sintetizar partículas de óxidos de ferro através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Desenvolver uma rota sintética verde livre de solventes orgânicos.
- Utilizar planejamento experimental para avaliar as variáveis mais significativas no processo de síntese dos óxidos;
- Caracterizar estruturalmente e morfologicamente os compostos sintetizados.
- Testar a atividade catalítica do óxido de ferro sintetizado no herbicida Diuron

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Ferro: Um Panorama Mundial

O ferro é o elemento mais abundante da Terra, compondo 35% da massa total do planeta. Uma pequena parte de origem meteorítica ocorre no estado livre, mas a maior parte aparece combinada com oxigênio, silício ou enxofre. Quase todas as rochas e solos contêm ao menos traços de ferro. A maior parte do ferro da crosta terrestre está presente na forma de  $\text{Fe}^{2+}$ , mas é rapidamente oxidada na superfície a  $\text{Fe}^{3+}$ . Os principais minérios de ferro de ocorrência natural são hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 70% em massa de ferro, goethita ( $\alpha\text{FeOOH}$ ), 63% em massa de ferro, e magnetita que também apresenta altos teores de ferro, 72% em massa (5).

Aproximadamente 95% de todo o metal utilizado pela sociedade moderna contêm traços de ferro, ou seja mais de 300 minerais. Cinco minerais são considerados as principais fontes do minério de ferro: magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), goethita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), siderita ( $\text{FeCO}_3$ ) e pirita ( $\text{FeS}_2$ ), sendo os três primeiros de grande importância devido à sua ocorrência em quantidades viáveis economicamente para a exploração. Alguns minerais de minério de ferro importantes estão listados na Tabela 1 (6).

Tabela 1-Lista de minerais de ferro

<b>Mineral</b>	<b>Composição Química</b>	<b>% de Ferro</b>
<b>Hematita</b>	<b><math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math></b>	<b>70</b>
<b>Goetita</b>	<b><math>\alpha\text{-FeOOH}</math></b>	<b>63</b>
<b>Ilmenite</b>	<b><math>\text{FeTiO}_3</math></b>	<b>36,8</b>
<b>Magnetita</b>	<b><math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math></b>	<b>72</b>
<b>Siderita</b>	<b><math>\text{FeCO}_3</math></b>	<b>48,2</b>
<b>Pirita</b>	<b><math>\text{FeS}_2</math></b>	<b>46,6</b>

Fonte: (6)

As maiores reservas estão na Austrália, Brasil, China, Rússia e Ucrânia (6). As reservas mundiais em exploração de minério de ferro totalizam 170 bilhões de

toneladas, sendo que as reservas lavráveis brasileiras, com teor médio de 49,0% de ferro correspondem a 13,6% das reservas mundiais.

Os principais estados brasileiros detentores de reservas de minério de ferro são: Minas Gerais (72,5%), Mato Grosso do Sul (13,1%) e Pará (10,7%). A produção mundial de ferro em 2013 foi estimada em 3,0 bilhões de toneladas (praticamente a mesma quantidade do ano anterior) e a produção brasileira representou 13,1% deste número, ficando na terceira posição na produção mundial. Na Tabela 2, apresentada a seguir, estão descritos os dados acerca da reserva e da produção mundial de 2014 (7).

Tabela 2- Reserva e produção mundial

Discriminação	Reserva 10 <sup>5</sup> t	Produção 10 <sup>3</sup> t		
		2012 <sup>(e)</sup>	2013 <sup>(e)</sup>	%
<b>Países</b>	<b>2013<sup>(e)</sup></b>	<b>2012<sup>(e)</sup></b>	<b>2013<sup>(e)</sup></b>	<b>%</b>
<b>Brasil<sup>(1)</sup></b>	23.126	400.627	386.270	13,1
<b>China<sup>(2)</sup></b>	23.000,0	1.310.000	1.320.000	44,7
<b>Austrália</b>	35.000,0	521.000	530.000	18,0
<b>Índia</b>	8.100,0	144.000	150.000	5,1
<b>Rússia</b>	25.000,0	105.000	102.000	3,5
<b>Ucrânia</b>	6.500,0	82.000	80.000	2,7
<b>Outros países</b>	49.274,0	367.373	381.730	12,9
<b>Total</b>	170.000,0	2.930.000	2.950.000	100

Fonte: DNPM/DIPLAM; USGS - Mineral Commodity Summaries - 2014 (1) reserva lavrável; (2) Estimativa de produção da China baseada em minério bruto; (e) dados estimados, exceto Brasil.

### 3.2 Óxidos de ferro

Os óxidos de ferro são encontrados com diferentes estruturas cristalinas e diferentes composições químicas. Os óxidos de ferro anidros incluem a hematita  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a maghemita  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e os menos comuns  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que possuem a mesma composição química, mas diferentes organizações espaciais da sua microestrutura. O Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita) e FeO (wustita) possuem tanto o íon férrico (Fe<sup>3+</sup>) como o ferroso (Fe<sup>2+</sup>). Os oxi-hidróxidos, nominalmente FeOOH, incluem a goethita ( $\alpha$ -FeOOH), akaganeita ( $\beta$ -FeOOH), lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH) e ferroxihita ( $\delta$ -FeOOH) e vários outros polimorfos, geralmente com excesso de água. Algumas

outras formas hidratadas, tais como a ferridrita, nominalmente  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  tem quantidade de água ainda mais variável (8), sendo a hematita, maghemita e magnetita as mais comuns na natureza (1).

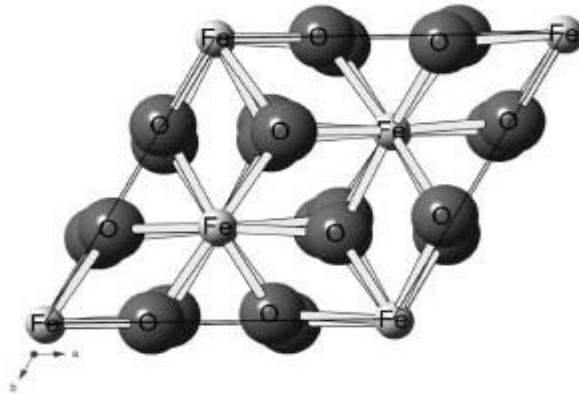
A seguir são apresentados alguns óxidos e óxidos hidratos de ferro.

### 3.2.1 Hematita

A hematita é o óxido de ferro conhecido há mais tempo pelo homem e está presente em rochas e no solo. Sua cor é vermelho sangue (cor do traço), de onde se origina o nome (do grego *haima* = sangue). Possui diferentes formas, hematita compacta, porosa, especular, granolobásica (9).

O óxido de fórmula  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , possui uma célula unitária hexagonal compacta. O arranjo de seus cátions gera pares de octaédricos de  $\text{Fe}(\text{O})_6$  com dois terços dos sítios ocupados por  $\text{Fe}^{3+}$  e o restante arranjado regularmente, formando anéis hexagonais como apresentado na Figura 1. No mesmo plano cada par compartilha suas aresta com três octaedros vizinho e uma com o octaedro em um plano adjacente (9).

Figura 1- Estrutura Cristalina da Hematita



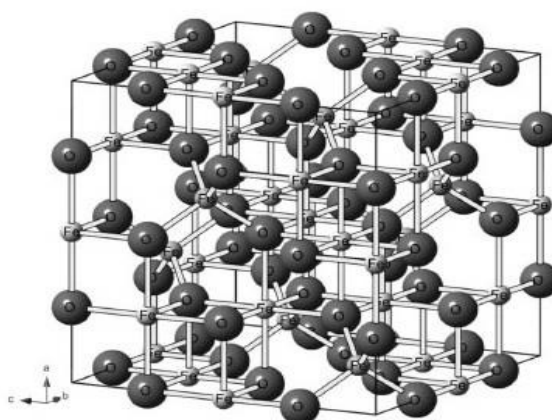
Fonte: (10)

### 3.2.2 Maghemita.

A maghemita é um óxido ferrimagnético a temperatura ambiente e suas propriedades magnéticas dependem do tamanho de partículas e dos efeitos de superfície, apresentam cor marrom avermelhada, possui estrutura cristalina cúbica de face centrada CFC e é oriundo da oxidação da magnetita. Partículas maiores que 10 nm são magnéticas a temperatura ambiente, enquanto partículas menores são superparamagnéticas (11).

A estrutura da maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) é muito similar à da magnetita (estrutura cúbica de espinélio), porém a principal diferença é a presença de  $\text{Fe}^{3+}$  como o único cátion na estrutura (11).

Figura 2- Estrutura Cristalina da Maghemita

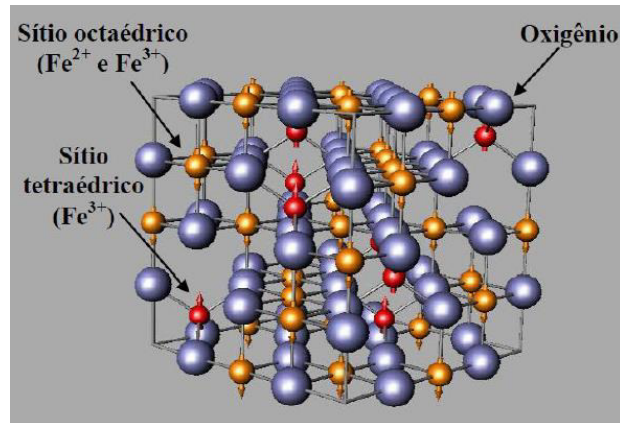


Fonte: (10)

### 3.2.3 Magnetita

A magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) demonstrada na Figura 3 é um mineral ferrimagnético que contém ferro em dois estados de oxidação,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . É uma fonte importante de minério de ferro, que é um óxido de ferro misto com  $\text{FeO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , apresentando estrutura semelhante à montmorilonita, de espinélio invertida, com os íons  $\text{O}^{2-}$  coordenados tanto a íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , nos interstícios octaédricos, quanto a íons  $\text{Fe}^{3+}$  em interstícios tetraédricos. Como os íons  $\text{Fe}^{3+}$  são divididos igualmente entre as posições tetraédricas e octaédricas, não existe momento magnético resultante de presença destes íons. Entretanto, todos os íons  $\text{Fe}^{2+}$  residem nos interstícios octaédricos, sendo estes íons responsáveis pela magnetização de saturação ou, ainda, pelo comportamento magnético do material (5).

Figura 3- Estrutura Cristalina da Magnetita

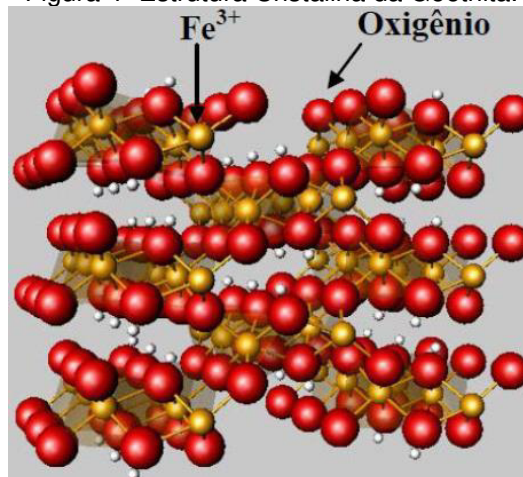


Fonte: (12)

### 3.2.4 Goethita

A goethita é um mineral antiferromagnético do grupo dos óxidos hidróxidos de ferro. Possui uma estrutura ortorrômbica como apresentado na Figura 4 com cada íon  $\text{Fe}^{3+}$  coordenado com três íons  $\text{O}^{2-}$  e três íons  $\text{OH}^-$ , formando octaedros. Entretanto, quando aquecida em temperaturas superiores a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sofre desidroxilação para formar hematita,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (12).

Figura 4- Estrutura Cristalina da Goethita.



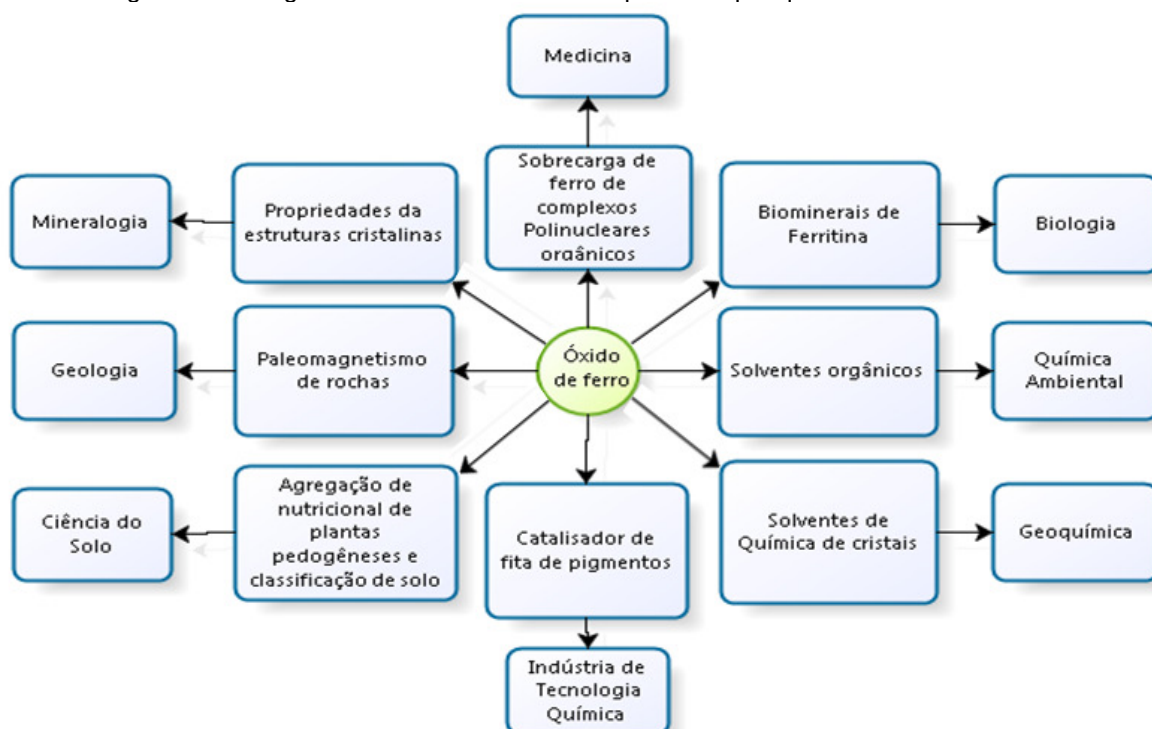
Fonte: (12)

A goethita é o tipo de mineral de ferro mais difundido em sistemas naturais (13). Goethita é um dos óxidos de ferro termodinamicamente mais estáveis à temperatura ambiente e é, portanto, o primeiro óxido a formar e também o membro

final de muitas transformações. Em agregados maciços de cristal, goethita é marrom escuro ou preto, enquanto o pó é amarelo e é responsável pela cor de muitas rochas, solos e depósitos (1, p. 3).

Devido suas diversas morfologias e propriedades, os óxidos de ferro apresentados acima tem atraído interesse de diversas disciplinas científicas como apresentado a Figura 5.

Figura 5- Fluxograma da natureza multidisciplinar da pesquisa de óxidos de ferro.



Fonte: (1) Adaptado

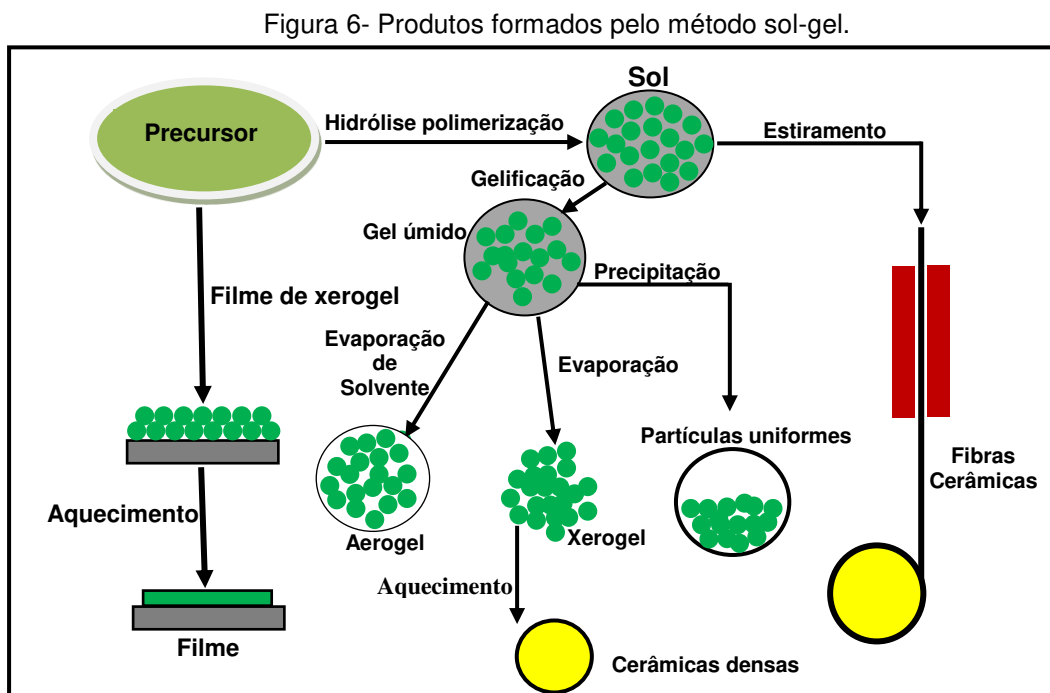
### 3.3 Métodos de Sínteses.

Partículas de óxidos de ferro sejam na forma pura ou na forma de ferritas podem ser sintetizadas por diversos métodos: sol-gel (14), hidrotermal (15), coprecipitação (16), microemulsão (17), hidrólise (18) e microondas (19).

### 3.3.1 Método sol-gel

O termo sol é definido como uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100nm) estável em um fluido, enquanto que o gel pode ser visto como sendo o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Desse modo, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias que só ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado os géis poliméricos são geralmente preparados a partir de soluções onde se promove as polimerizações. Nesse caso a gelatina ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares (20)

É um método controlável e prático para sintetizar vidros e cerâmicas, em condições moderadas a síntese sol-gel permite a preparação de outros materiais como filmes, monólitos, fibras, revestimentos e nanopartículas (21). Geralmente, o processo sol-gel é classificado como base inorgânica ou baseado em alcóxido, logo as rotas sol-gel são dispendiosas e as preparações em laboratório são de natureza complexa (22,23). A Figura 6 apresenta produtos formados pelo método sol-gel.



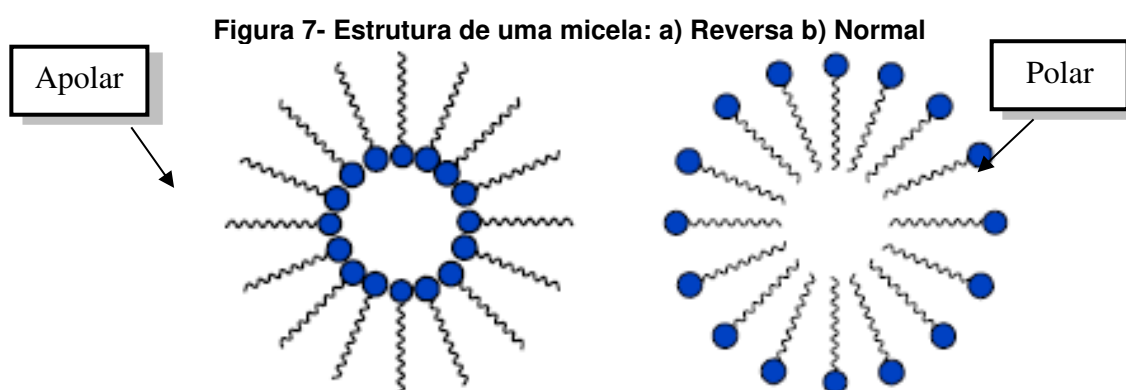
Fonte: (22) (21) Adaptado.



### 3.3.2 Método microemulsão.

A microemulsão é um método de dispersão termodinamicamente estável de dois líquidos imiscíveis consistindo de micro gotas de um ou de ambos os líquidos estabilizados por um filme de surfactantes interfacial. O método pode ser classificado em fase reversa quando a água é dispersa em óleo ou fase normal quando o óleo é disperso em água, em ambos os casos a concentração de surfactante deve estar acima da concentração micelar crítica (21).

Esta via de síntese tem várias vantagens, incluindo estabilidade termodinâmica, facilidade de preparação e produção de nanopartículas com boa dispersão, tamanho controlado e estreita distribuição de tamanhos (24). A Figura 7 demonstra a estrutura das micelas em reversa reversa e normal.

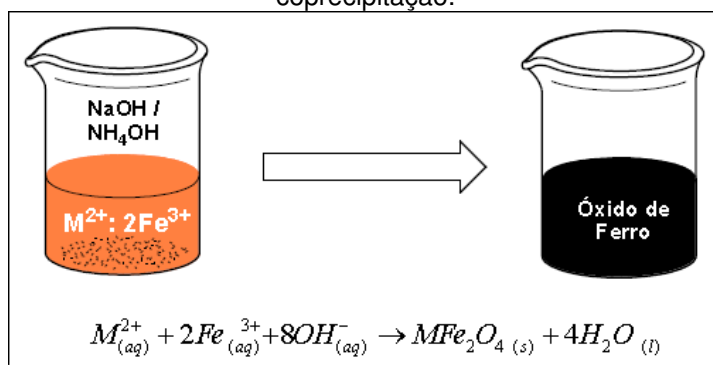


Fonte: (22)

### 3.3.3 Co-precipitação.

O desenvolvimento desse método foi elaborado por Khalafala e Reimers em 1993, que precipitou os cátions  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  com Hidróxido de Potássio (KOH) aquecendo-os a  $100^{\circ}\text{C}$  obtendo a magnetita. Ao final da década de 70 realizaram a mesma síntese utilizando Hidróxido de Amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) sob temperatura ambiente (25). A Figura 8 representa o processo de síntese de óxidos de ferro por coprecipitação.

Figura 8- Representação do processo de síntese de óxido de ferro utilizando o método da coprecipitação.



Fonte: (25)

Através do método de coprecipitação pode-se sintetizar nanopartículas em um amplo aspecto de tamanho que variam de 5 a 250nm. Possui uma metodologia relativamente simples, em uma solução aquosa de sais inorgânicos é acrescentada uma base e então a espécie de interesse é precipitada. Em seguida o precipitado passa por etapas de envelhecimento, filtração e secagem (22).

Em comparação com o método hidrotérmico a coprecipitação utiliza temperaturas de sínteses mais baixas, no entanto o método possui algumas desvantagens em relação ao método de microemulsão. A nanopartícula resultante é fortemente agregada. As partículas agregadas limitam a aplicação adicional que exigirá modificação de superfície. Outra desvantagem é a distribuição de tamanhos relativamente não uniformes e metaestáveis (especialmente tamanhos abaixo de 20 nm) (22). Bem como uma mistura de estados magnéticos. Estudos têm demonstrado magnetita sintetizada a partir de coprecipitação, geralmente têm ambos os clusters que são superparamagnéticos e ferromagnéticos simultaneamente (26). Tratamentos térmicos podem afetar a distribuição de tamanho das partículas da amostra (22).

### 3.3.4 Método hidrotérmico.

Uma definição de síntese hidrotérmica é a formação e crescimento de cristais que se processam em reações químicas de solubilidade numa solução aquosa aquecida em um recipiente fechado (autoclave) acima da temperatura ambiente (entre 200 e 400°C) e pressão acima de 1 atm, nesse sistema fechado há

uma similitude de síntese aos processos geológicos de alguns minerais no momento em que são formados (27,28).

Em temperaturas e pressões elevadas a água sofre algumas alterações em suas propriedades naturais, como capacidade de solubilizar e reagir, a modificação desses parâmetros contribui para a qualidade das partículas, morfologia e do tamanho. Além da água, solventes apolares ou polares podem ser usados nessa metodologia (29).

Esse método resolve alguns problemas ambientais e econômicos, pois as reações se processam em sistema fechado, além de possuir uma eficiência energética.

### **3.3.5 Método hidrotermal assistido por microondas.**

Roy e Tuttle em 1956 forneceram um trabalho mais abrangente sobre síntese mineral sob condições hidrotermais, somente em 1992 o processamento microondas-hidrotérmico foi utilizado para síntese de óxidos unitários cristalinos como  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  e  $Fe_2O_3$ , por Komarneni e colaboradores (30)

Variações do método hidrotermal foram surgindo ao longo dos anos, como o hidrotérmico-eletroquímico (31,32), e o método microondas-hidrotermal (33,34).

As principais vantagens em relação ao método de aquecimento convencional é a cinética de reação que é altamente afetada por pequenas variações de temperatura, interação eletromagnética com a matéria, obtenção de novas fases, produtos metaestáveis, produções de resíduos são minimizados por causa de condições de síntese mais simples, um aquecimento mais rápido e uniforme e economia de tempo e energia (35,36).

## **3.4 Forno de Microondas**

A história do microondas tem origem durante a segunda guerra mundial com a criação do magnetron desenvolvido em 1939 por J. T. Randall e H. H. Boot principal componente do radar. Com a necessidade de combater as ofensivas

alemãs nazistas a Inglaterra e aliados procuraram junto Instituto de Tecnologia de Massachusetts nos EUA produzir esta arma de defesa, para isso procuraram o engenheiro Percy L. Spencer para o aperfeiçoamento e fabricação de radares (37).

Em 1940 Percy L. Spencer ao se posicionar acidentalmente em frente a um guia de onda aberto o (um tubo retangular utilizado pra transmitir microondas) uma barra de chocolate que estava em seu bolso derreteu. Ele então descobriu a influência das microondas sobre os alimentos. Deste evento à construção do primeiro forno de microondas experimental não demorou muito tempo, e ao término da guerra Spencer possuía 15 mil funcionários (37).

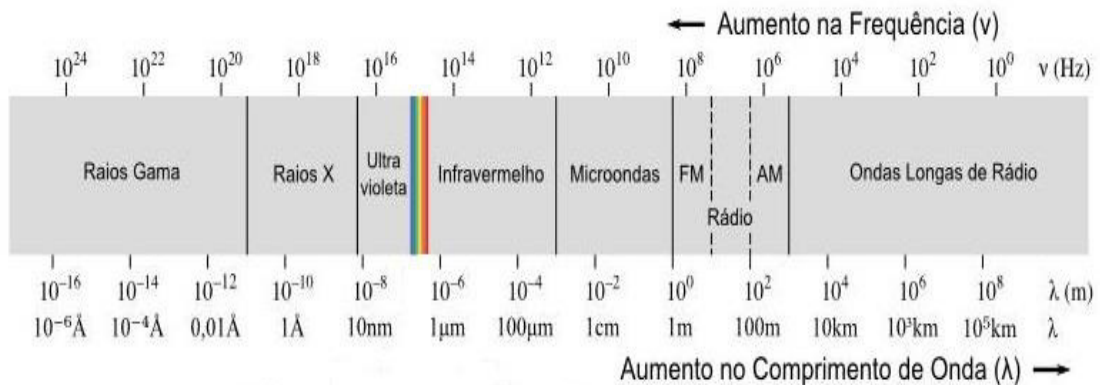
Fornos de microondas são constituídos por três componentes principais: a fonte, as linhas de transmissão, e o aplicador. As fontes de microondas geram a radiação eletromagnética, e as linhas de transmissão fornecem a energia eletromagnética da fonte para o aplicador. No aplicador, a energia é então absorvida ou refletida pelo material (37).

### **3.4.1 Ondas Eletromagnéticas**

As microondas (MO's) são ondas eletromagnéticas compreendidas em uma larga banda de frequência que se estende de 300 a 300.000 MHz (0,3 a 300 GHz). Em termos de comprimento de onda, isto compreende os valores entre 1m e 1mm respectivamente. Observando-se o espectro eletromagnético da Figura 9, vê-se claramente que as microondas estão confinadas entre o infravermelho e as ondas de rádio. Essa larga faixa de espectro, confere grande versatilidade de aplicação em função da frequência selecionada.

Desta forma, radares civis, aparelhos celulares e fornos domésticos são exemplos de dispositivos utilizados no cotidiano de mais de um bilhão de pessoas em todo mundo, tendo em comum o funcionamento por MO's em diferentes frequências de operação (37).

Figura 9- Representação do Espectro eletromagnético com escalas correspondentes de frequência e comprimento de onda.



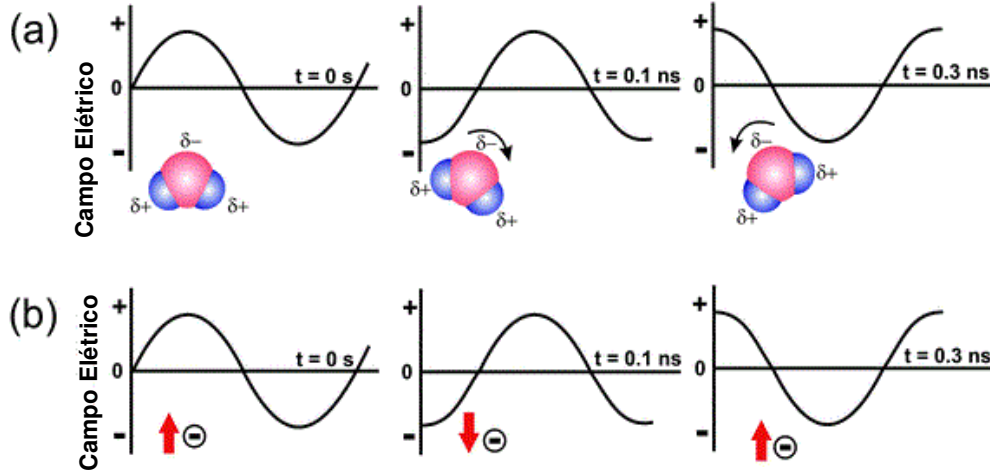
Fonte: (38)

### 3.4.2 Aquecimento por microondas

No forno convencional o aquecimento ocorre por condução, irradiação e convecção. No microondas o aquecimento é chamado de dielétrico, isto é, na capacidade de um material específico solvente ou reagente de absorver energia do microondas e convertê-la em calor. Dois são os processos envolvendo o mecanismo de aquecimento: rotação de dipolos e condução iônica (39).

Quando a mistura reacional fica sujeita a incidência de microondas gera uma um alinhamento de dipolos ou íons no campo elétrico. Devido a oscilação da radiação eletromagnética os dipolos ou íons tendem a se realinhar continuamente ao campo elétrico, como ilustrado na Figura 10 (39).

Figura 10- mecanismo de aquecimento de microondas (a) rotação de dipolo (b) condução iônica.



Fonte: (39)

A orientação e desorientação dos dipolos produzem calor através do atrito molecular e da perda dielétrica. O dipolo da molécula de água precisa de tempo suficiente para realinhar-se e acompanhar as mudanças de campo, as frequências do campo e do dipolo devem ser iguais; se o tempo de resposta dos dipolos ou o tempo para mudar a direção do campo elétrico é maior, então não há aquecimento **(39,40)**.

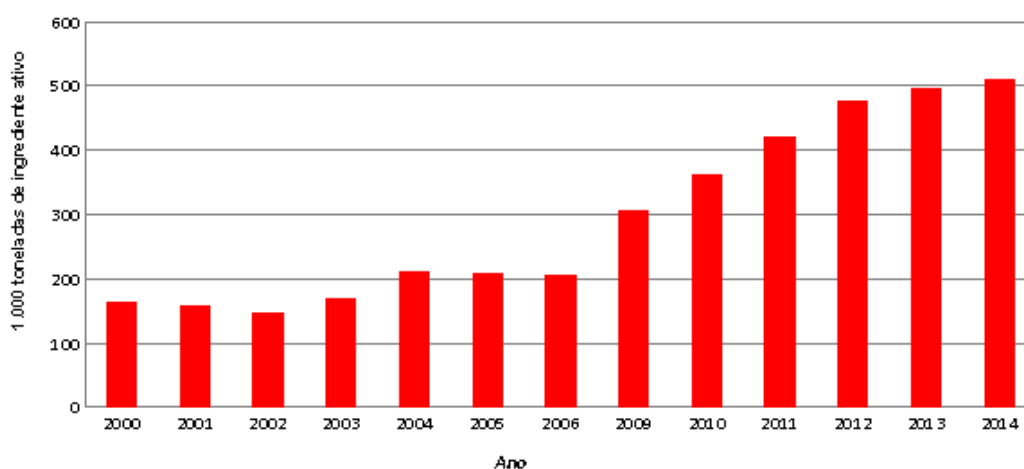
As propriedades dielétricas dos solventes em síntese hidrotermal assistida por microondas são importantes, dois são os parâmetros que definem essas propriedades, i) a constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) que descreve a capacidade do solvente de ser polarizado pelo campo elétrico, e ii) a perda dielétrica ( $\epsilon''$ ) que indica a eficiência de conversão da radiação eletromagnética em calor (39).

A relação entre esses dois parâmetros gera um fator a tangente de perda dielétrica  $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ . A capacidade de um material em converter energia eletromagnética em calor a uma determinada frequência e temperatura pode ser medida por essa perda, ou seja quanto maior o fator de perda um elevado  $\tan \delta$  mais rápido e eficiente será o aquecimento, alta ( $\tan \delta > 0.5$ ), média ( $\tan \delta = 0,1-0,5$ ) e baixa ( $\tan \delta < 0,1$ ). (39).

### 3.5 Herbicidas

A comercialização de agrotóxicos e afins no Brasil do ano 2000 para 2014 teve um aumento de 312 %, com um valor aproximado de 509 mil toneladas para o ano de 2014, sendo a região sudeste a maior consumidora do país (cerca de 127 toneladas em 2014). No gráfico da Figura 11 mostra essa progressão da comercialização de produtos técnicos, agrotóxicos e afins (41).

Figura 11- Consumo de agrotóxicos e afins.



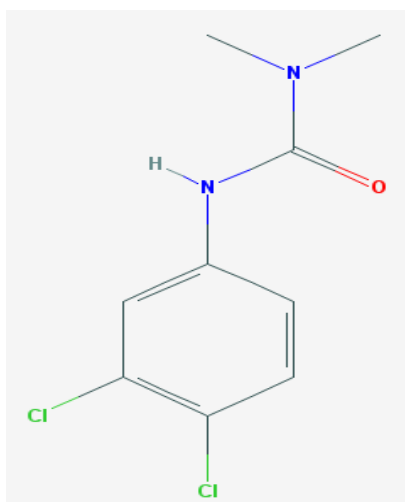
Fonte: Ibama / Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto nº 4.074/2002.

Os agrotóxicos tem a finalidade de prevenir, destruir e repelir pragas e doenças nas lavouras, porém os resíduos desses produtos são transportados pela chuva de regiões agrícola para rios e mares. O uso de biocidas tóxicos para esse tipo de controle não se restringiu apenas as plantações, o uso de herbicidas adicionados às tintas anti-incrustantes de navio contaminou mares, inclusive em regiões polares, onde os ecossistemas são mais frágeis a danos biológicos devido às poluições, diuron e irgarol 1051 são os herbicidas mais utilizados em pinturas anti-incrustantes (42).

### 3.5.1 Diuron

O Diuron (Figura 12) pertencente ao grupo das ureias substituídas é um herbicida levemente solúvel em água (43), não é volátil, sua hidrólise e meias vidas são relativamente longas, conseqüentemente é móvel quanto relativamente persistente, e portanto, propenso a movimentos fora do local na superfície escoando as águas subterrâneas, pode ser hidrolisado por ácidos e álcalis e se mantém estável em meio neutro (44).

Figura 12- Estrutura do Diuron



Fonte: pubchem

Durante décadas, o diuron tem sido um dos 25 Pesticidas agrícolas mais usados nos Estados Unidos e é amplamente utilizado em todo o mundo para controlar pré e pós-emergência ervas daninhas nos EUA, também é usado como biocida em tintas. Como essa substância é persistente em solo e água propiciando a contaminação desses meios, a França em 2008 proibiu o uso desse composto devido a frequente detecção dele nas águas superficiais de rios (45).

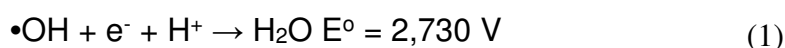
O diuron apresenta um risco para o meio ambiente, por isso a importância de estudar métodos eficientes de degradação para esse poluente, pois alguns produtos do resultado da degradação são mais tóxicos que o próprio herbicida como o 3,4-dicloroanilina que também é resistente em solos (46).



### 3.6 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

As atividades agrícolas e industriais geram resíduos e efluentes que precisam passar por processos de degradação antes do descarte, no entanto os processos convencionais (coagulação/floculação; adsorção com carvão ativado; precipitação; degradação biológica, dentre outros) às vezes não são eficientes, por isso a necessidade de métodos que possam ser usados nesses poluentes.

Os processos oxidativos avançados têm atraído grande interesse por possuírem uma eficiência em degradações, esse processo baseia-se em geração de espécies altamente oxidantes geralmente um radical hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ). O padrão de redução desse radical é bem elevado mostrado na equação 1, por essa razão pode reagir com uma extensa gama de compostos orgânicos, íons inorgânicos provenientes de heteroátomos, promovendo sua completa mineralização (47).



Os POAs possuem duas importantes vantagens, esse processo destrói o contaminante e não simplesmente os transferem de fase, a segunda reside no fato de não adicionarem toxicidade ao efluente durante seu tratamento, pois o radical  $\text{HO}^\bullet$  existe durante apenas no processo de oxidação, em seguida ele é reduzido a hidróxido, ou produz água pela combinação com íons  $\text{H}^+$  (11)

Normalmente maioria dos processos oxidativos avançados são aplicados com um oxidante forte, como o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ozônio ( $\text{O}_3$ ), semicondutores como dióxido de titânio 40 ( $\text{TiO}_2$ ) catalisadores, íons de metais de transição, irradiação ultravioleta (UV), ultrassom (US) e feixe de elétrons.

Na Tabela 3 são listados os processos homogêneos e heterogêneos.

Tabela 3- Sistemas de Processos Oxidativos Avançados

Sistema	Com irradiação	Sem irradiação
Homogêneos	$O_3/\text{ultravioleta (uv)}$ $H_2O_2 / UV$ $H_2O_2/o_3/UV$ $Uv/us$	$H_2O_2 / Fe^{2+}/uv$ (foto-fenton) $o_3 / h_2O_2$ $o_3/oh^-$
Heterogêneos	$TiO_2 / o_3 / UV$ $TiO_2 / h_2O_2 / UV$	Eletron-fenton

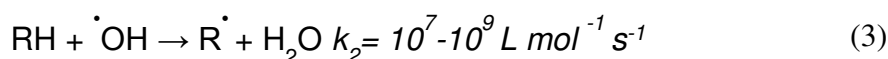
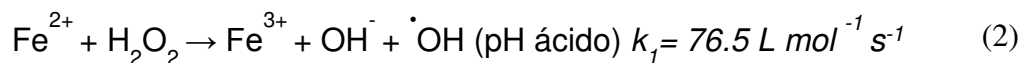
FONTE: Adaptado de (11)

### 3.6.1 Processo Fenton.

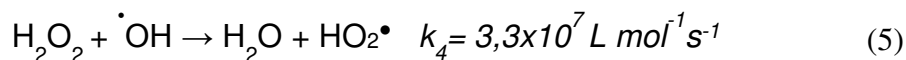
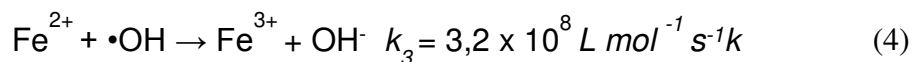
O sistema Fenton é um sistema homogêneo, pois a reação de produção de radicais se processa em uma única fase, este é um procedimento consiste na reação entre sais de  $Fe^{2+}$  e  $H_2O_2$ . Método desenvolvido por H.J.H Fenton em 1894 que relatou que íons ferrosos, na presença de peróxido de hidrogênio, promoviam a oxidação do ácido málico (48).

O mecanismo utiliza íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  como catalisadores, as reações a seguir detalham esse método, pois além dos radicais produzidos outras espécies são concebidas em um sistema cíclico de reações (11).

Na equação 2 o radical é obtido pela catálise e decomposição do  $H_2O_2$  pelos íons  $Fe^{2+}$ , a hidróxila então reage com o poluente equação 3 causando decomposição química.



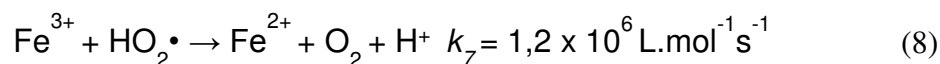
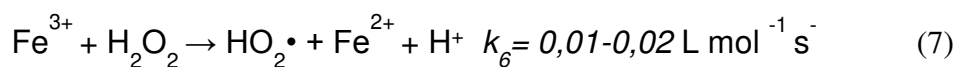
Durante o processo Fenton o íon ferroso e o peróxido de hidrogênio agem também como agentes “sequestrantes” de radicais hidroxila. Na reação 4 a  $OH^\bullet$  oxida outro íon ferroso oxidando-o, a reação 5 demonstra a reação do radical com o peróxido.



A oxidação do poluente também pode acontecer diretamente da ação do peróxido de hidrogênio reação 6.



A reação Fenton-like ou Tipo-Fenton é denominada quando a decomposição do peróxido de hidrogênio é catalisada pelo íon  $\text{Fe}^{3+}$ . No entanto, essa reação acontece em menor proporção que a Fenton, possibilitando a regeneração do  $\text{Fe}^{2+}$  (equação 7 e 8). A regeneração do  $\text{Fe}^{2+}$  poderá realizar-se com a reação de íons ferrosos e radicais orgânicos intermediários (reação 9). Como a cinética de redução do  $\text{Fe}^{3+}$  é vagarosa que a de oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$ , no sistema terá uma maior predominância de íons férricos.



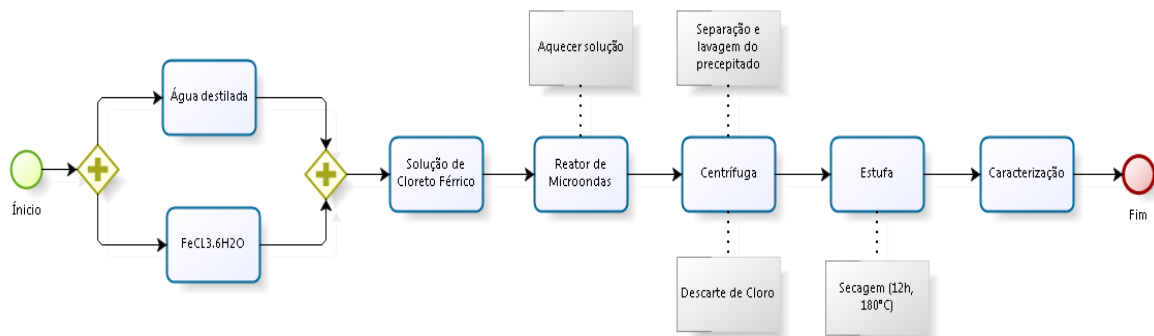
## 4 METODOLOGIA

Neste tópico, são apresentados os procedimentos experimentais realizados no Laboratório de Pesquisa em Biocombustíveis, Catálise e Ambiental da UFMA para síntese das partículas de óxidos de ferro.

### 4.1 Síntese de partículas de óxidos de ferro.

As amostras de óxidos de ferro foram obtidas por síntese hidrotérmal assistida por microondas. O reagente químico empregado na síntese foi o cloreto de férrico hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) P.A da marca Synth. A Figura 13 descreve as etapas resumidas do processo de síntese de aplicado.

Figura 13- Fluxograma da síntese de Hematita



Fonte: Autor

Inicialmente foi preparada 100 ml de solução de cloreto férrico hexahidratado com concentração determinada pelo planejamento experimental estabelecido, e transferida para o copo reacional como exposto na Figura 14.

Figura 14- Copo reacional.



Fonte: Autor

Após esse procedimento o copo reacional contendo a solução foi inserido na célula reacional apresentada na Figura 15, a qual foi fechada e conduzida até o sistema de aquecimento via microondas demonstrado na Figura 16.

Figura 15- Célula Reacional.



Fonte: Autor

Figura 16- Sistema de aquecimento via microondas.

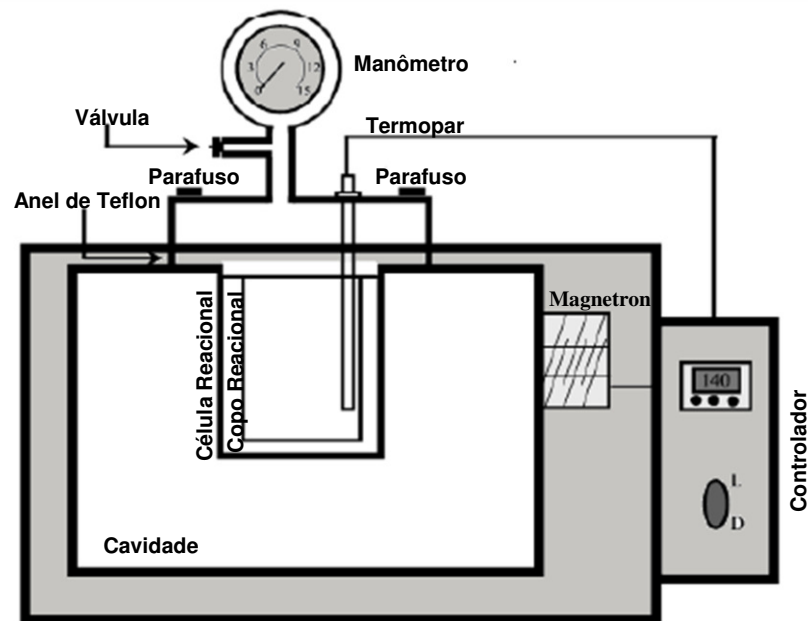


Fonte: Autor

A temperatura e tempo também foram estabelecidos de acordo com o planejamento experimental.

Na Figura 17 tem-se um diagrama esquemático completo do sistema de aquecimento por microondas.

Figura 17- Diagrama esquemático do sistema de aquecimento via microondas.



Fonte: (40) adaptado.

Depois de decorrido o tempo reacional o conteúdo é levado para uma centrifuga por 30 minutos e lavado com água destilada várias vezes para eliminar o excesso de cloro, seguida de uma análise qualitativa com solução de  $\text{AgNO}_3$  0,1 mol/L. Confirmada a ausência de  $\text{Cl}_2$  então tem-se início a última etapa, secagem em estufa por 12 horas a  $60^\circ\text{C}$  e moagem em almofariz e posterior armazenamento.

#### 4.1.1 Programação do Microondas

O Setup do programa de controle mostrado na Figura 18 é a primeira janela de interface do programa de configuração de programação para o uso do microondas. Têm-se alguns Parâmetros PID pré-definidos, o Setpoint de Controle que é a temperatura com a qual a síntese ocorrerá. Unidade de temperatura em  $^\circ\text{C}$ , entrada de sensor, Tipo de Controle e Método de Controle. Limites (leitura máxima) é um controle importe, pois irá marcar a temperatura máxima para a segurança do equipamento, normalmente uma temperatura  $10^\circ\text{C}$  acima da temperatura de trabalho.

Figura 18- Programa de controle-Setup

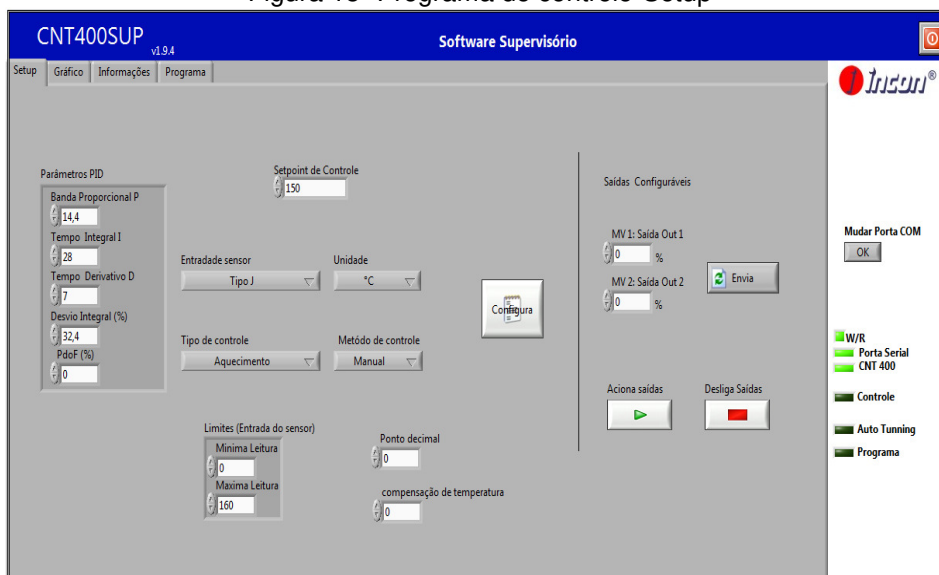


Figura 19- Programa de controle-Programa

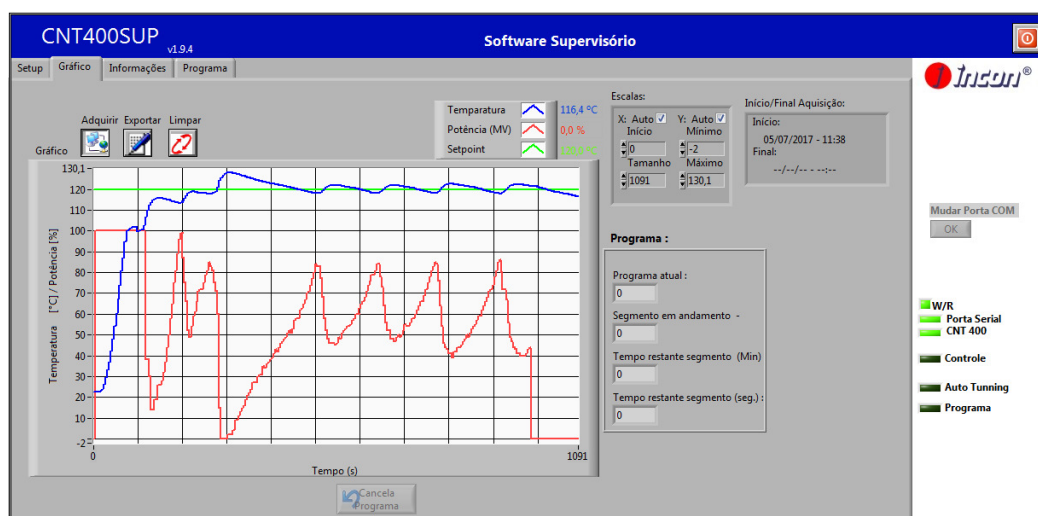


Após a configuração inicial passamos para a janela Programa onde os segmentos são configurados, evidenciado na Figura 19. No segmento 1 é colocada a temperatura de trabalho e o tempo em que o sistema irá demorar para chegar nessa temperatura, exemplo no ensaio 7 da tabela 4 temos a temperatura de 180°C e tempo de 12 minutos, logo no segmento 1 será marcada uma temperatura de 180°C e tempo de 4 minutos, tempo para alcançar essa temperatura, após esse tempo de aquecimento o sistema passará para o segmento 2 que marca de fato o tempo e temperatura do planejamento. Sendo assim cada síntese tem um acréscimo de 4 minutos no seu tempo, no exemplo 7 o tempo reacional total de síntese foi de 16 minutos.

Depois do envio das configurações para o controlador o programa passa para a janela do gráfico apresentado na Figura 20 para o acompanhamento do aquecimento. No gráfico há três linhas, azul que marca a temperatura do sistema, vermelha marca a potência jogada no sistema e verde marcando a temperatura de síntese.



Figura 20-Programa de controle-Gráfico



## 4.2 Planejamento experimental

Para avaliar o efeito de três variáveis foi escolhido um planejamento fatorial em dois níveis que pode ser representado por  $2^3$ . Onde o expoente representa o número de fatores ou variáveis independentes que serão analisadas e a base o número de níveis de cada variável. Na pesquisa a análise estatística ocasionou oito experimentos, foram realizados quatro pontos centrais, no total executou-se doze experimentos.

Foi avaliado o efeito das variáveis independentes, tempo, temperatura e concentração. As variáveis independentes foram selecionadas a partir de pesquisas e ensaios prévios de diferentes métodos.

Na Tabela 4 verificam-se os valores correspondentes aos níveis das variáveis independentes, e na tabela 5 os valores das variáveis independentes codificadas no plano experimental.

Tabela 4- Valores das variáveis independentes

Variáveis	Níveis		
	Inferior (-1)	Centrado (0)	Superior (+1)
Tempo (min)	4	8	12
Temperatura (°C)	120	150	180
Concentração mol/L	0,1	0,3	0,5

Tabela 5- Condições codificadas no plano fatorial 2<sup>3</sup>

<b>Ensaio</b>	<b>Concentração</b>	<b>Tempo</b>	<b>Temperatura</b>
<b>1</b>	-1	-1	-1
<b>2</b>	+1	-1	-1
<b>3</b>	-1	+1	-1
<b>4</b>	+1	-1	-1
<b>5</b>	-1	-1	+1
<b>6</b>	+1	-1	+1
<b>7</b>	-1	+1	+1
<b>8</b>	+1	+1	+1
<b>9 (pc)</b>	0	0	0
<b>10 (pc)</b>	0	0	0
<b>11 (pc)</b>	0	0	0
<b>12 (pc)</b>	0	0	0

Os ensaios foram realizados de forma aleatória para minimizar os erros sistemáticos.

### **4.3 Caracterização dos Amostras**

#### **4.3.1 Difração de Raios X**

A caracterização das estruturas cristalinas foram determinadas por difração de raios X (DRX) em um Difratorômetro X'Pert PRO, da PANalytical, disponível no Instituto Federal do Maranhão-IFMA. As amostras foram submetidas à radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) do tubo de cobre, em um intervalo angular de  $20^\circ$  a  $70^\circ$  e a velocidade de varredura foi de  $0,020^\circ/2,0 \text{ s em } 2\theta$ .

#### **4.3.2 Microscopia de varredura (MEV)**

A caracterização microestrutural das amostras foi realizada com o auxílio de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) marca Phenon World, modelo Pro

X, disponível no Núcleo de Combustível Catálise e Ambiental. Para a realização das imagens no modo varredura as amostras foram previamente dispersas em um béquer contendo acetona e suspensas em banho de ultra som por 20 minutos, em seguida colocadas para secar por 12 horas.

#### **4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão por Emissão de Campo (MEV-FEG).**

Para uma maior resolução e precisão da estrutura cristalina dos óxidos de ferro também foram realizados uma análise microscópica eletrônica de varredura analítica de baixo vácuo (PHILIPS XL – 30 FEG), acoplado ao sistema de espectroscopia de emissão raios-X em modo dispersivo, do Laboratório de caracterização estrutural do Departamento de Materiais da UFSCar, operando com tensão de aceleração de 10-25 kV e aumentos de 25.000 a 100.000 vezes.

A preparação consistiu na dispersão da pequena quantidade de amostra em banho de ultrassom por 5 min e no gotejamento desta dispersão diretamente sobre um suporte de alumínio. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro.

#### **4.3.4 Determinação da área superficial específica.**

A caracterização da área superficial específica das partículas de óxidos de ferro foram determinadas através do método Brunauer-Emmett-Teller (BET). Esse método baseia-se na adsorção de uma monocamada de um gás inerte, geralmente N<sub>2</sub>. As análises foram feitas no Laboratório de Química de Materiais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão. As amostras foram previamente degaseificadas a 150°C por 2 h.

#### **4.3.5 Análise de Mobilidade Eletroforética (Potencial Zeta).**

O potencial zeta é determinado pela mobilidade eletroforética, em que se mede a velocidade de uma partícula que se movimenta em um determinado líquido

quando um campo elétrico é aplicado. O valor da velocidade é convertido para o valor do potencial zeta da partícula (29).

As medidas de mobilidade eletroforética em função do pH foram obtidas utilizando o equipamento Nanosized-Z da marca Malvern Instruments pertencente ao Laboratório de Materiais e Colóides do Instituto de Química da UNESP de Araraquara. As medidas foram realizadas dispersando-se 5–10 mg da mostra em 100 mL de solução de  $\text{KNO}_3$   $10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$ . O pH foi ajustado nos valores desejados com soluções diluídas de KOH e  $\text{HNO}_3$ .

#### 4.4 Reação Fenton Homogênea.

Para a execução dos experimentos foram utilizados soluções do poluente DIURON 500 ppb, peróxido de hidrogênio 30 %, Akaganeita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) sintetizada, ácido nítrico 10%, Hidróxido de sódio 1 M.

Em um béquer foram adicionados 50 ml da solução de diuron. Em seguida colocado o catalisador (Aganeita- $\beta$ - $\text{FeOOH}$ ) e feito o ajuste para pH 3 com solução de  $\text{HNO}_3$  10%, em seguida foi conduzido ao banho de ultrassom por 15 minutos para a dispersão das partículas. Após esse tempo a solução foi levada ao agitador mecânico pelo tempo de 1 hora em rotação de 400 rpm. O  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi adicionado somente após o tempo de 15 minutos, tempo em que o catalisador estabilizava.

Na Tabela 6 são mostradas as condições em que cada teste foi realizado.

Tabela 6- condições de testes de degradação.

Ensaio	Concentração de catalisador (g/L)	$\text{H}_2\text{O}_2$ (ml)	pH
1	0	2	3
2	0,5	0	3
3	0,5	1	3
4	0,5	2	3

Por fim, filtraram-se em membranas de éster de celulose (Millipore) de 0,45  $\mu\text{m}$  de diâmetro médio de poro e procedeu-se análise da demanda química de oxigênio (DQO).

#### **4.4.1 Metodologias analíticas.**

As análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO) da solução teste e das amostras tratadas foram realizadas através do método colorimétrico de Refluxo Fechado, segundo metodologia padrão (APHA, 2005). Utilizou-se um reator Hach para a digestão das amostras e a leitura da DQO foi efetuada em espectrofotômetro Hach modelo DR-2800.

Para a valiação da porcentagem do processo de degradação foi realizada uma análise em cromatografia líquida de alta eficiência. A fase móvel utilizada foi composta por acetonitrila e água ultrapura (60/40 v/v). A coluna analítica foi condicionada passando a fase móvel por 3,7 minutos com vazão de 0,5 ml/min.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são discutidos os resultados obtidos dos testes prévios para síntese de hematita, caracterização estrutural das amostras obtidas com os planejamento e testes de deragação do poluente Diuron.

### 5.1 Testes preliminares de Óxidos de Ferro.

Um estudo preliminar das metodologias das rotas sintéticas foi feita por pesquisas de artigos científicos (49,19), após esse estudo introdutório optou-se por trabalhar com o método hidrotermal com aquecimento via microondas. A escolha desse método deu-se por causa de sua vantagem energética, controle mais eficiente de temperatura e um aquecimento mais uniforme.

Utilizando a metodologia descrita em 4.1 e nas condições da Tabela 7 obtivemos um precipitado de cor vermelha (Figura 21) ao final de cada reação.

Tabela 7- Condições de testes preliminares de sínteses de óxidos de ferro.

<b>Teste de síntese</b>	<b>Tempo (minutos)</b>	<b>Temperatura C°</b>	<b>Concentração mol/L</b>
<b>1</b>	<b>4</b>	<b>180</b>	<b>0,1</b>
<b>2</b>	<b>12</b>	<b>180</b>	<b>0,1</b>

Figura 21- Precipitados obtidos pelo método hidrotermal via micro-ondas (1) tempo de 4 minutos; (2) tempo de 12 minutos.



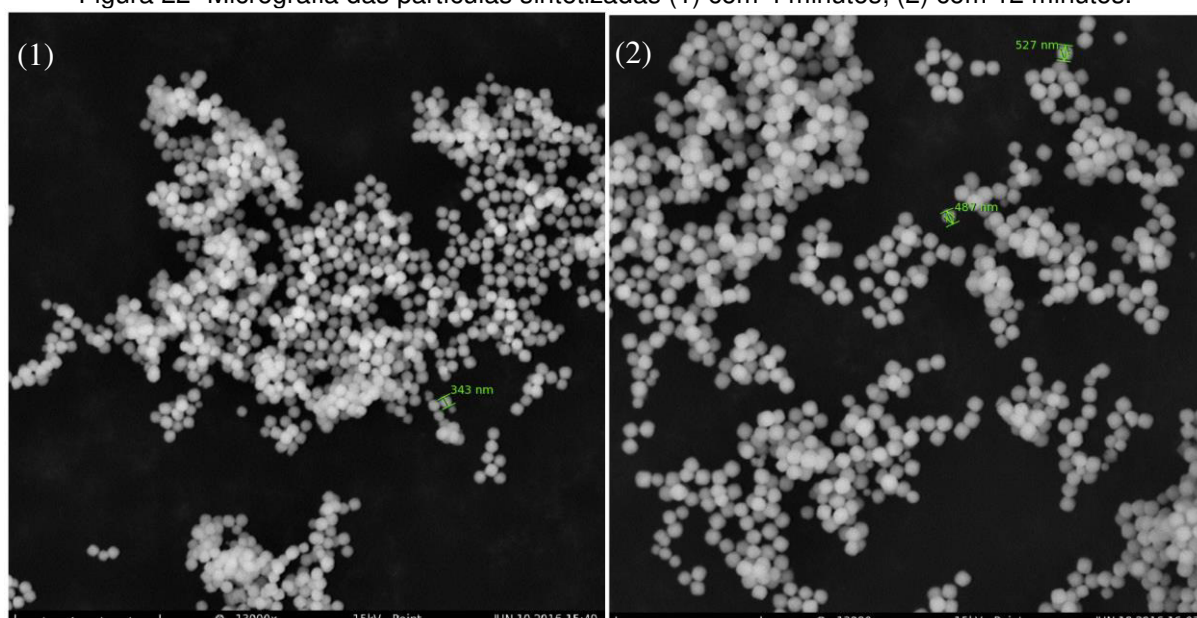
Fonte: Autor

Ambas a amostras obtidas tiveram características parecidas (cor, morfologia, tamanho, dispersão), por isso a necessidade uma investigação do comportamento do composto sintetizado perante a mudança de algumas variáveis.

Após a obtenção do precipitado, foi realizada uma análise morfológica de suas partículas, por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Pela análise das imagens da microscopia apresentada na Figura 22 podemos observar partículas com boa dispersão, em princípio com formado esférico bem definido e tamanho variado entre 300 e 500 nm.

Figura 22- Micrografia das partículas sintetizadas (1) com 4 minutos; (2) com 12 minutos.



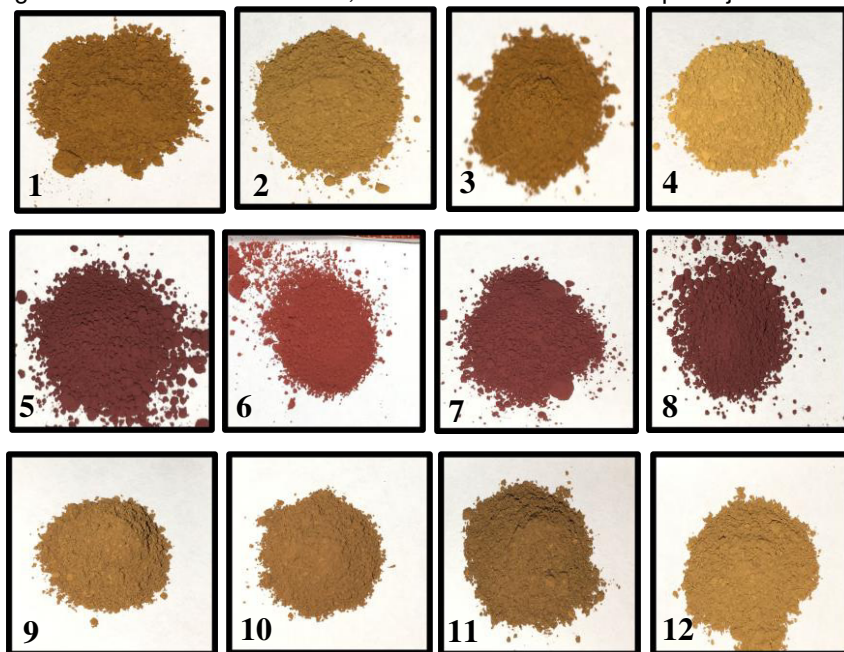
Ambas as sínteses foram realizadas com mesma concentração e temperatura variando apenas o tempo de reação. Com base nessa informação verifica-se que o tempo não é uma variável determinante na obtenção desse material, pois em tempos diferentes os materiais obtidos possuem características semelhantes.

Apartir desses resultados prévios um planejamento experimental foi aplicado e analisado as variáveis tempo, temperatura e concentração na influência da síntese desse material.

## 5.2 Síntese de partículas de óxidos de ferro.

Figura 23 mostra as doze amostras obtidas com os experimentos.

Figura 23- Materiais de 1 a 12, obtidos de acordo com o planejamento fatorial.



Fonte: Autor

A hematita é um óxido de ferro que possui cor vermelha, dentre as amostras obtidas a 5,6,7,8 possui essa característica. Uma análise de difração de raios X foi realizada para confirmar a formação da hematita e identificar as outras espécies sintetizadas.

## 5.3 Caracterização Estrutural e Morfológica.

### 5.3.1 Difração de Raios X.

As figuras 24,25,26 e 27 apresentam os difratogramas de raios X dos óxidos sintetizados. A formação da fase Akaganeita e fase Hematita, cujas fórmulas empíricas são  $\beta$ -FeOOH e  $\alpha$ -FeO<sub>3</sub>, foram comprovada pela comparação entre os padrões de reflexão obtidos experimentalmente e a ficha cristalográfica #PDF 00-034-1266 para akaganeita e #PDF 00-024-0072 para hematita. Constatamos que os materiais 1, 2, 3, 4, 9, 10, 11 e 12 cristalizaram-se no sistema tetragonal, exibindo



os picos de reflexão relativos aos planos cristalográficos representados pelos índices de Miller (220), (310), (400), (211) (420), (301), (321), (411), (440), (600), (431), (521), (002), (541).

As amostras 5, 6, 7 e 8 cristalizaram no sistema Hexagonal com índices de Miller (012), (104), (101), (013), (202) (024), (116), (122), (214), (300), (1010).

Figura 24- Difratoograma para sínteses 1 e 3.

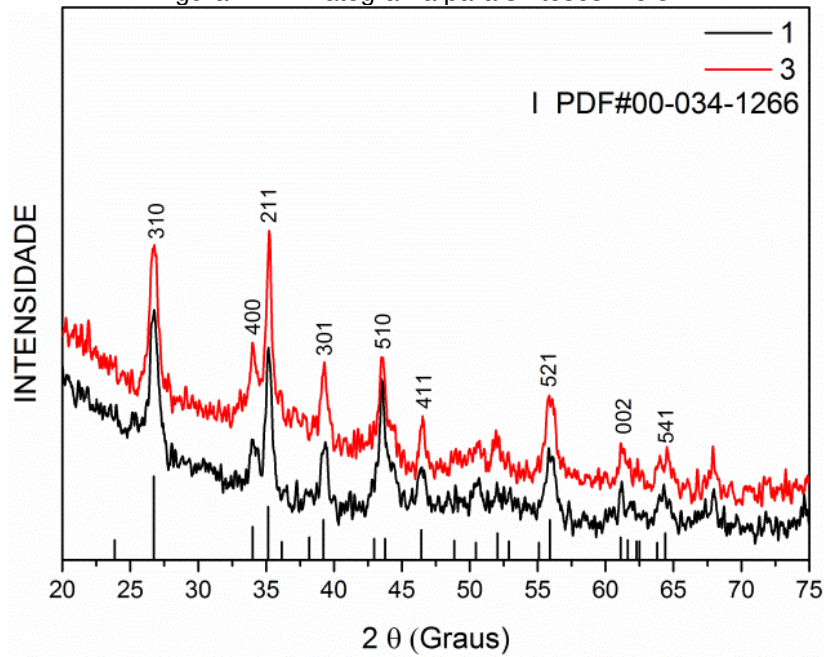


Figura 25-Difratoograma para sínteses 2 e 4.

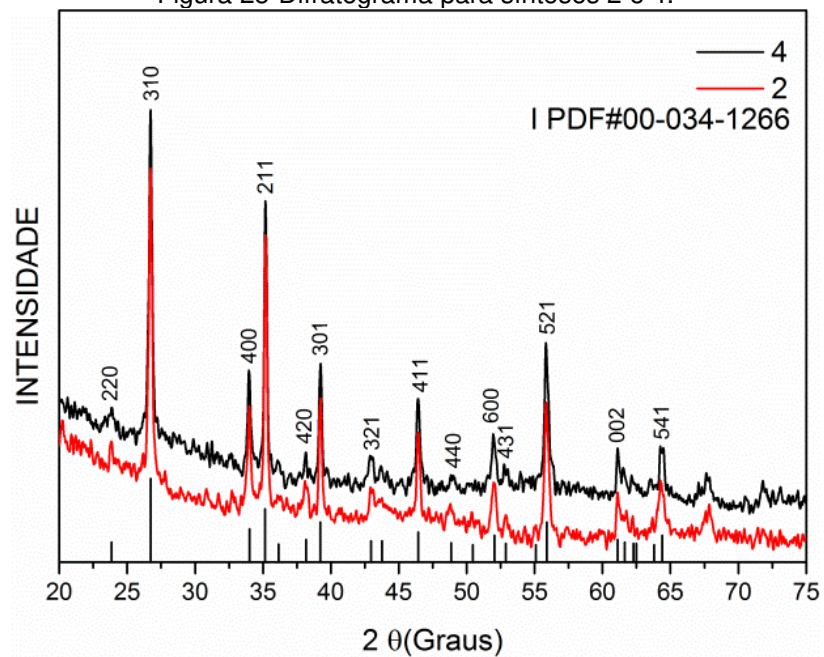


Figura 26- Difratoograma para síntese 5, 6, 7 e 8.

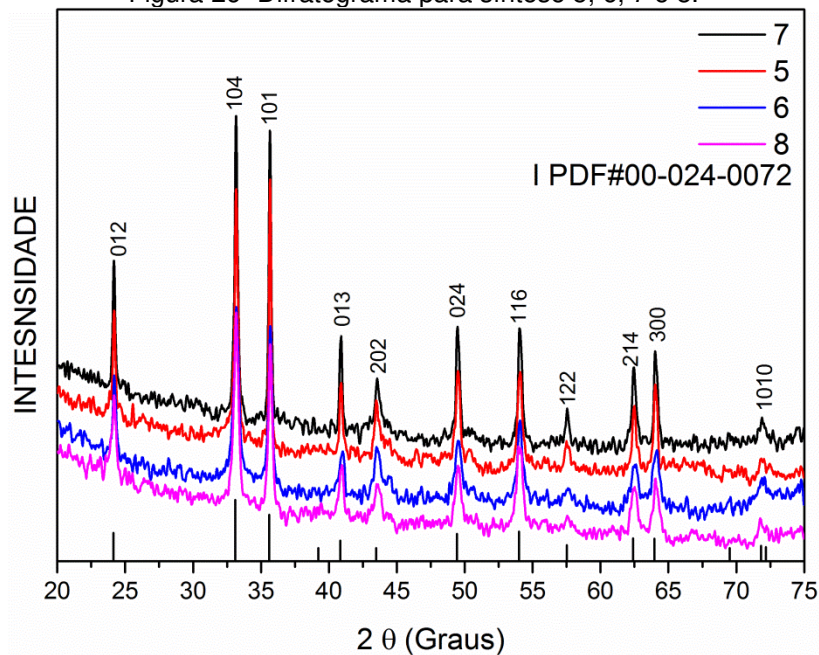
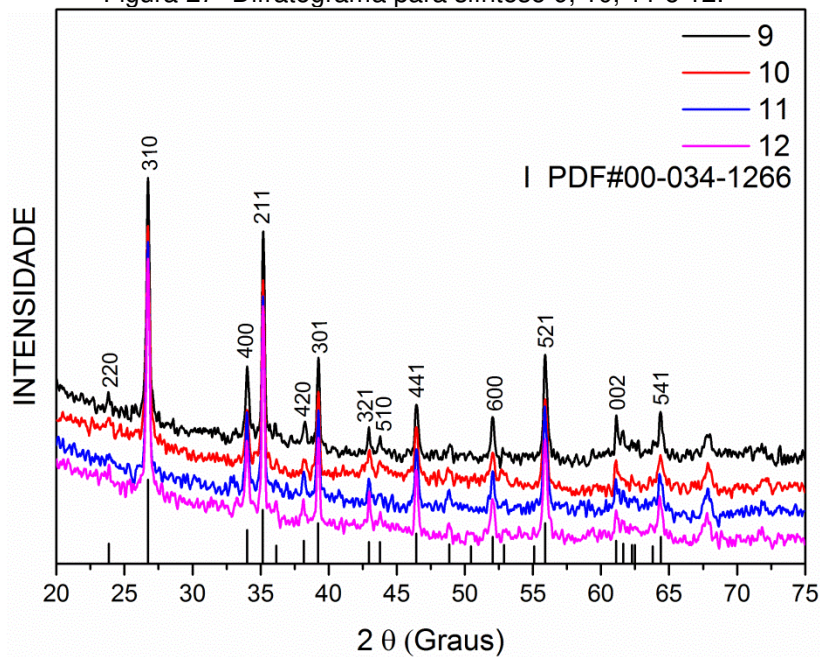


Figura 27- Difratoograma para síntese 9, 10, 11 e 12.



Ao analisarmos os difratogramas na Figura 25 e 27, verifica-se o desenvolvimento dos seus planos cristalográficos, em comparação ao difratograma da Figura 24. O DRX além de identificar a fase dos materiais também é um indicativo da cristalinidade da amostra. As amostras de akaganeita sintetizadas possuem um grau de cristalinidade diferente entre si, as amostras 2, 4, 9, 10, 11 e 12 possuem um arranjo cristalino mais organizado que as akaganeita das amostras 1 e 3 por isso possui planos mais definidos e maiores.

Tal comportamento pode ser influencia direta da concentração de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ao analisamos o planejamento da tabela 5 verifica-se que as amostra 1 e 3 foram sintetizadas em baixa concentração (0,1 mol/L) em comparação com as outras amostras, cuja as concentrações foram de 0,3 mol/L para as amostras de 9 a 12 e 0,5 mol/L para as amostras 2 e 4. Não verifica-se a influência da temperatura na cristalinidade.

Como esperado a variável significativa para obtenção de hematita foi a temperatura, em temperaturas de 180°C o material cristalizou nesta fase, enquanto que em temperaturas menores ocorre a formação da akaganeita. A Tabela 8 apresenta um resultado completo da obtenção dos óxidos sintetizados.

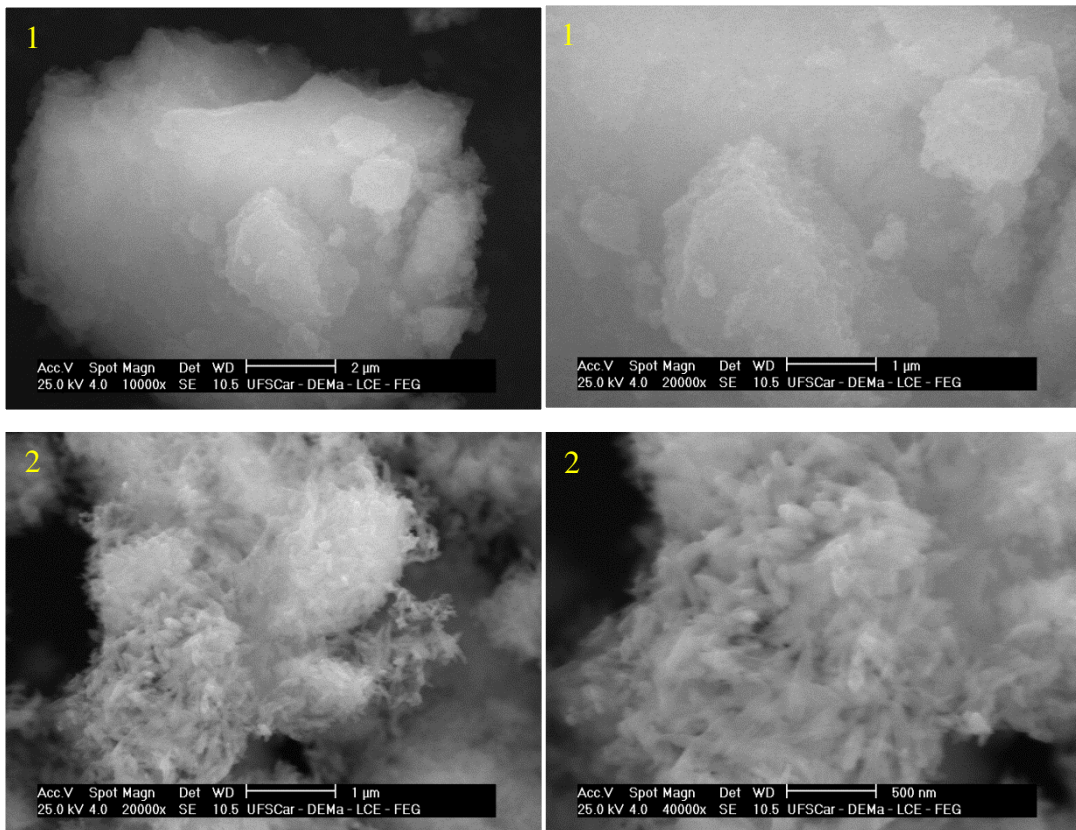
Tabela 8- Síntese de materiais ferrosos.

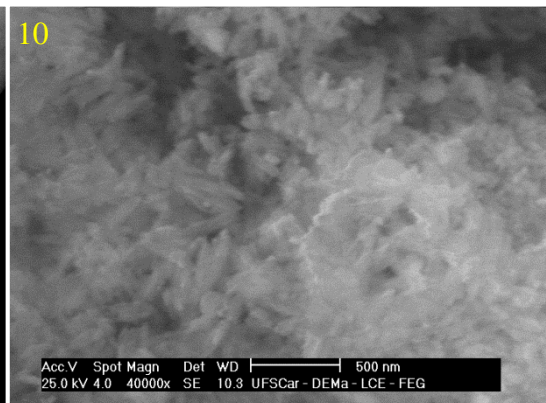
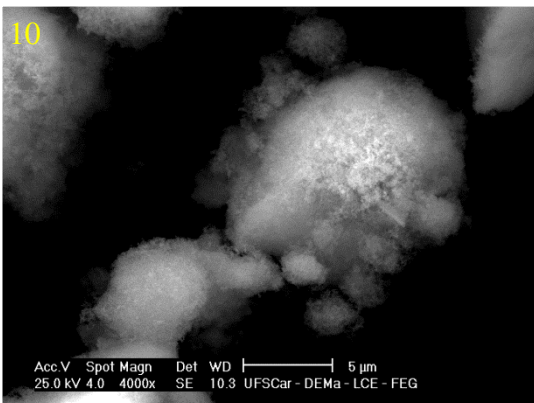
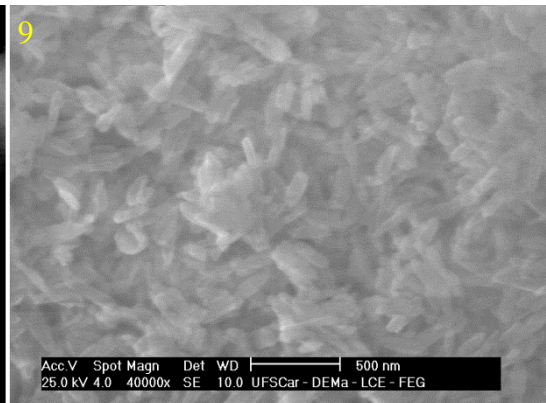
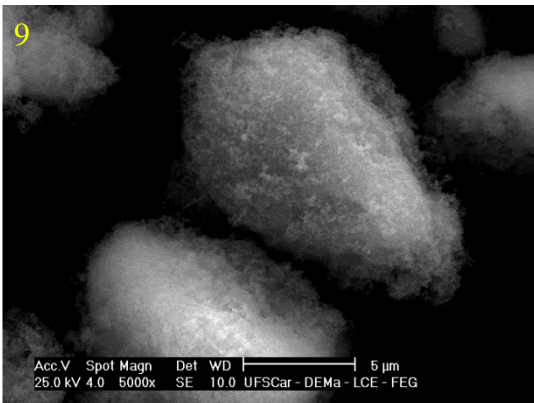
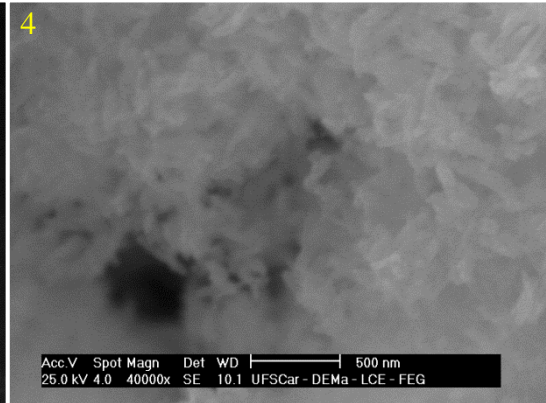
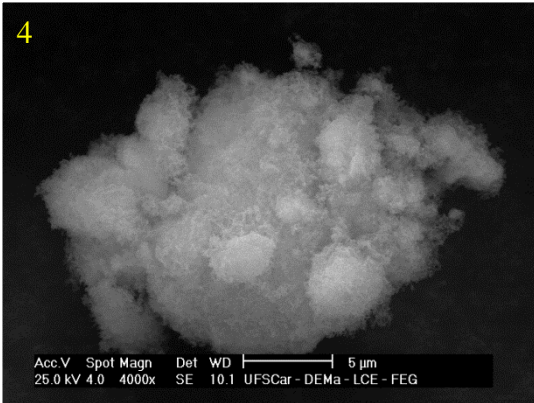
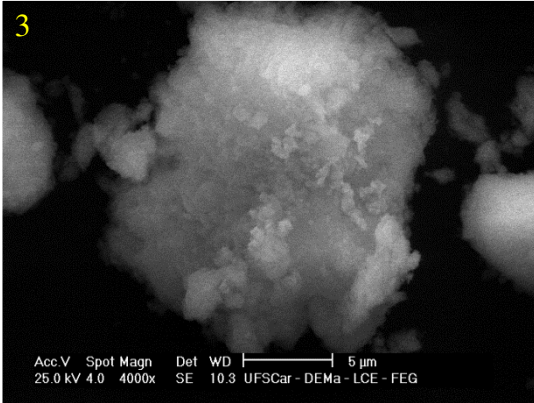
AMOSTRA	CONDIÇÕES DE SINTESE	FASES	FÓRMULA	PDF	SG
01	0,1 mol/L – 120 °C – 04 min	Akaganeita	$\text{FeO(OH)}$	00-034-1266	Tetragonal
02	0,5 mol/L – 120 °C – 04 min	Akaganeita	$\text{FeO(OH)}$	00-034-1266	Tetragonal
03	0,1 mol/L – 120 °C – 12 min	Akaganeita	$\text{FeO(OH)}$	00-034-1266	Tetragonal
04	0,5 mol/L – 120 °C – 12 min	Akaganeita	$\text{FeO(OH)}$	00-034-1266	Tetragonal
05	0,1 mol/L – 180 °C – 04 min	Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	00-024-0072	R-3c (167)
06	0,5 mol/L – 180 °C – 04 min	Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	00-024-0072	R-3c (167)
07	0,1 mol/L – 180 °C – 12 min	Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	00-024-0072	R-3c (167)
08	0,5 mol/L – 180 °C – 12 min	Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	00-024-0072	R-3c (167)
09	0,3 mol/L – 150 °C – 08 min	Akaganeita	$\text{FeO(OH)}$	00-034-1266	Tetragonal
10	0,3 mol/L – 150 °C – 08 min	Akaganeita	$\text{FeO(OH)}$	00-034-1266	Tetragonal
11	0,3 mol/L – 150 °C – 08 min	Akaganeita	$\text{FeO(OH)}$	00-034-1266	Tetragonal
12	0,3 mol/L – 150 °C – 08 min	Akaganeita	$\text{FeO(OH)}$	00-034-1266	Tetragonal

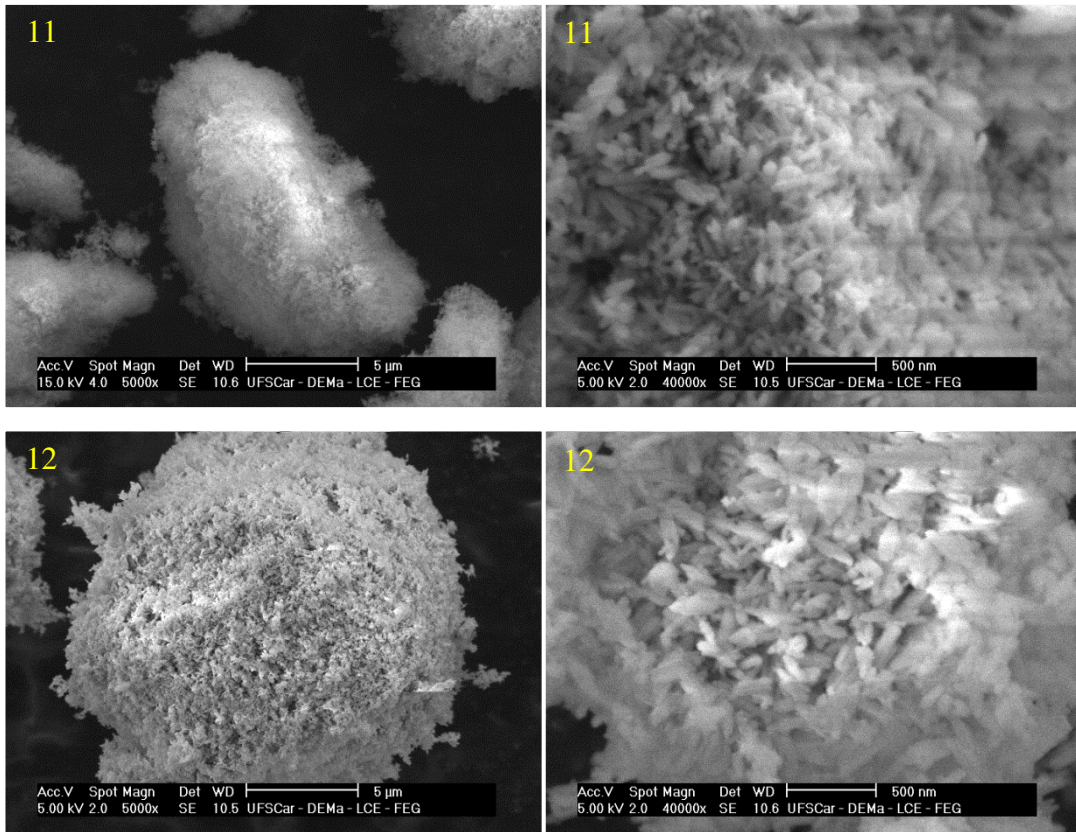
### 5.3.2 Análises morfológicas das estruturas dos óxidos.

As amostras 1, 2, 3 4, 9, 10, 11 e 12 de óxidos de ferro identificados na fase Akaganeita são apresentados na Figura 28. Essas amostras possuem estrutura morfológica não definida. Pela análise das micrografias verifica-se que a concentração influencia também na morfologia das amostras sintetizadas. Os materiais 1 e 3 possuem uma morfologia diferentes das demais Akaganeitas (2, 4, 9, 10, 11 e 12), essa diferença de morfologia pode ser resultado direto na diferença de concentração nos ensaios.

Figura 28- Microscopias dos óxidos de ferro sintetizados de 1 a 12.

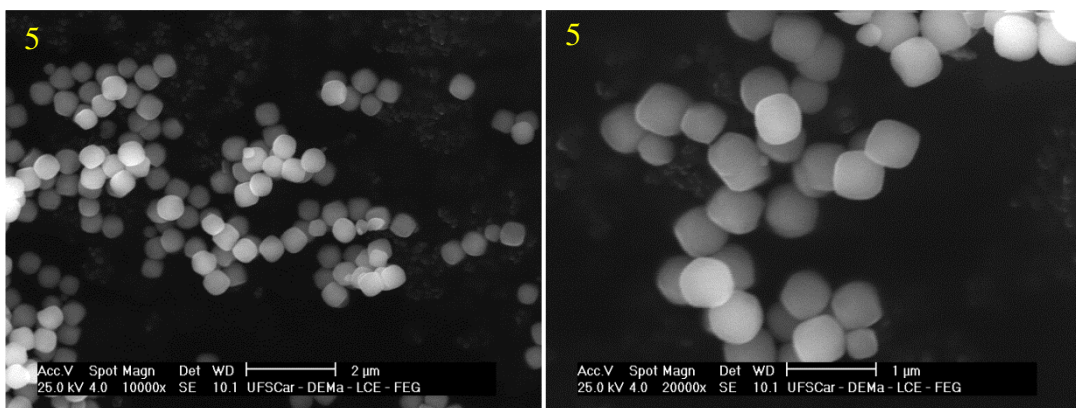


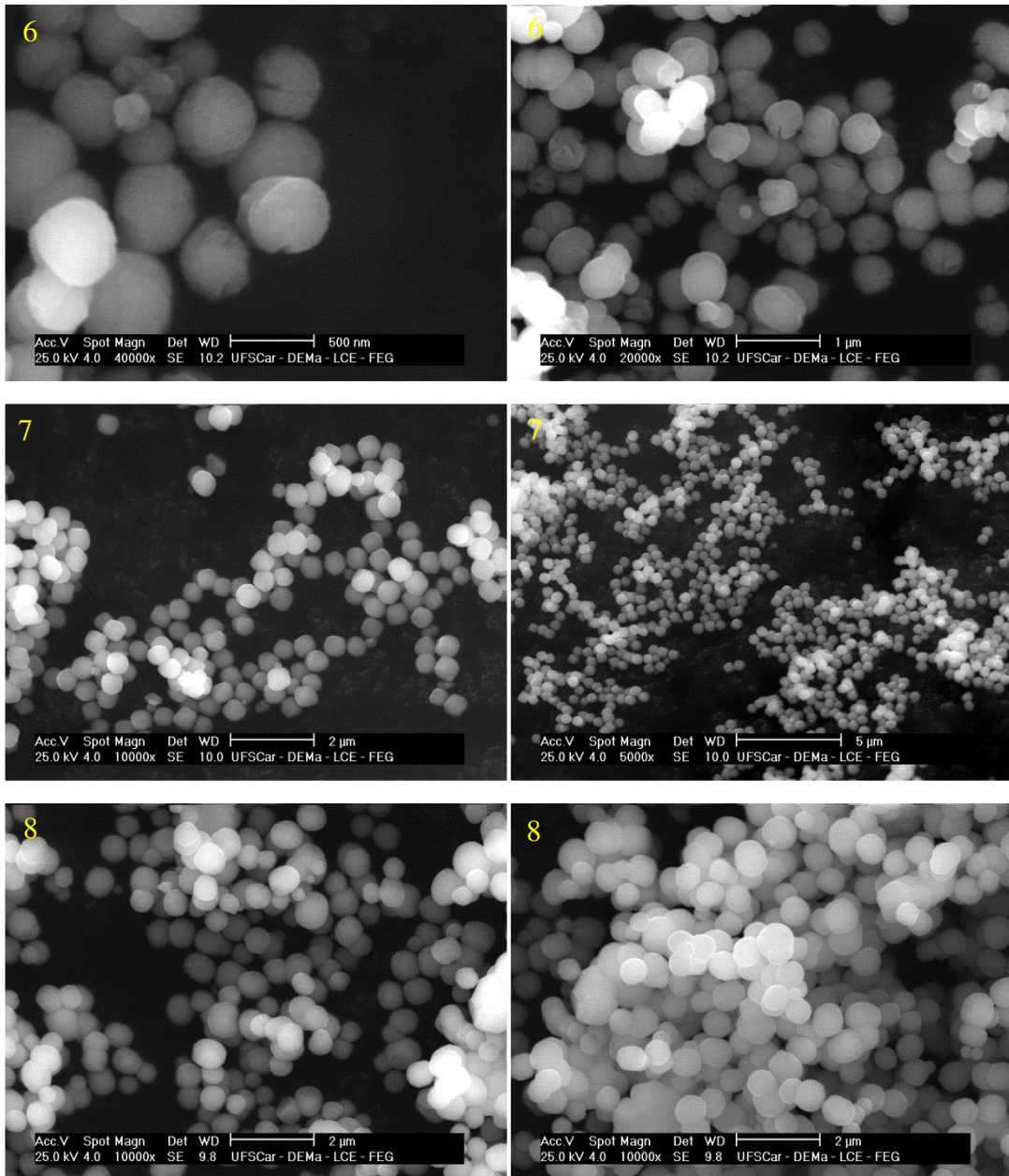




Para as amostras de hematita 5 e 7 representadas na Figura 29 observa-se estruturas cúbicas e esféricas com tamanhos uniformes entre si, as amostras 6 e 8 apresentam uma morfologia apenas esférica e com distribuição de tamanhos mais variável. Apesar das hematitas estarem aglomeradas, as partículas possuem formas bem definidas e uma boa dispersão.

**Figura 29-**Morfologia de óxidos identificados na fase hematita





Pela análise do planejamento constata-se que a concentração é um fator significativo para a morfologia das hematitas. Em concentrações menores (hematita 5 e 7), observa-se as estruturas cúbicas e esféricas, enquanto que em concentrações maiores (hematita 6 e 8) não é observado a formação de formas cúbicas, somente formas esféricas. A variável tempo não mostrou influência na morfologia, pois em tempos diferentes de reação as amostras 5 e 7 apresentaram o mesmo padrão de morfologia, o mesmo foi observado para as amostras 6 e 8.

### 5.3.3 Área superficial e mobilidade eletroforética.

As propriedades texturiais como área superficial, volume de poro e distribuição do tamanho de poro são determinadas pelo estudos das isotermas de adsorção e superfície BET. Estas propriedades estão reacionadas diretamente com as propriedades catalíticas dos sólidos.

A Figura 30 e 31 apresentam as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>) das amostras de hematita e akaganeita respectivamente. A isoterma para akaganeita apresenta um perfil do tipo III, típica de materiais em que a interação sólido/gás é fraca, sendo observada em materiais meso ou macroporosos (50), embora os valores de diâmetro de poro estejam na faixa de microporoso. O perfil da isoterma da hematita é característico de sólidos não poroso ou macro porosos e observa-se a existência de histerese do tipo III, característico de sólidos formados por partículas aglomeradas ou agregadas que originam estruturas tridimensionais (esferas, cubos) (40).

Figura 30-Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>) para hematita.

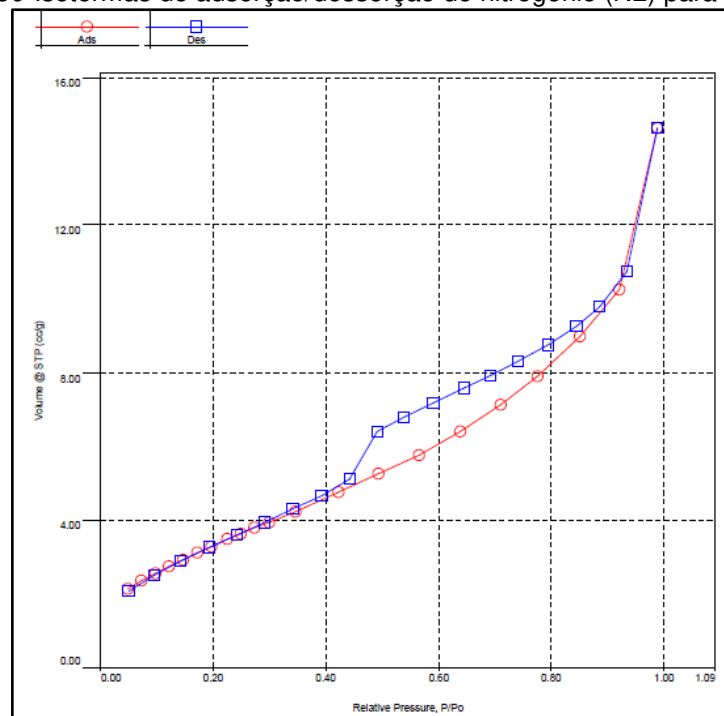
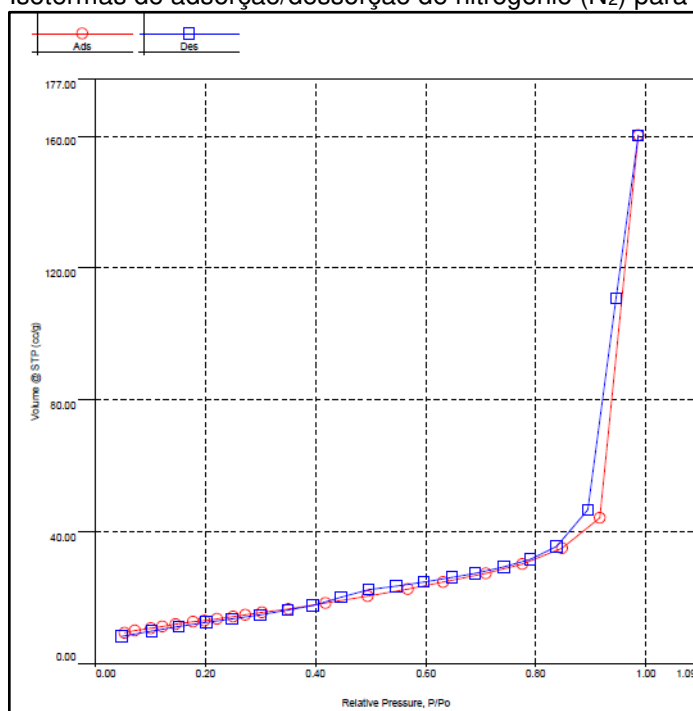




Figura 31- Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>) para akaganeita.

A Tabela 9 mostra os valores das áreas superficiais e diâmetro médio dos poros, com exceção da 1 e 3. Quanto a esses materiais o rendimento de seu composto foi baixo, quantidade insuficiente para analisar sua área superficial. A síntese foi refeita nas mesmas condições, no entanto por problemas no equipamento não foi possível realizar a análise.

Tabela 9- Valores de área superficial e diâmetro médio do poro, e volume total de poro das amostras sintetizadas.

Sínteses	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Tamanho médio do poro (nm)
1	*****	*****
2	26.152	14,68
3	*****	*****
4	26,656	13,34
5	13.430	2,90
6	25.444	2,55
7	12.806	3,53
8	19.773	2,48
9	48.843	10,14
10	35.630	14,97
11	37,342	12,91
12	31.703	14,77

A faixa de potencial medida para as amostras akaganeita e hematita foram de 35 a -27 mV em uma faixa de pH de 3 a 10 e 54 a -28 e pH 3 a 9 respectivamente. A partir de dados de potenciais zetas, os valores do ponto de carga zero (PZC) são obtidos. A hematita apresentou um valor de pH no PZC 7,53 e a akaganeita pH 7,16 valores que se aproximam com o valor encontrado na literatura (51) ( pH 7,2 para akaganeita e 7,5 para hematita) . As figuras 32 e 33 mostram a variação do potencial zeta com pH das amostras hematita e akaganeita.

Figura 32- Variação do potencial zeta com pH da amostra hematita

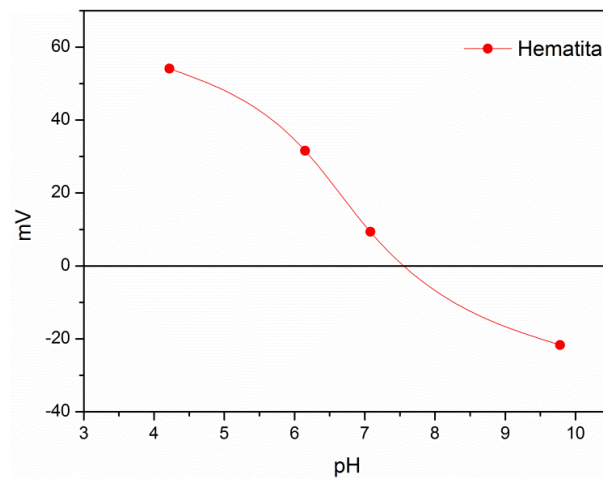
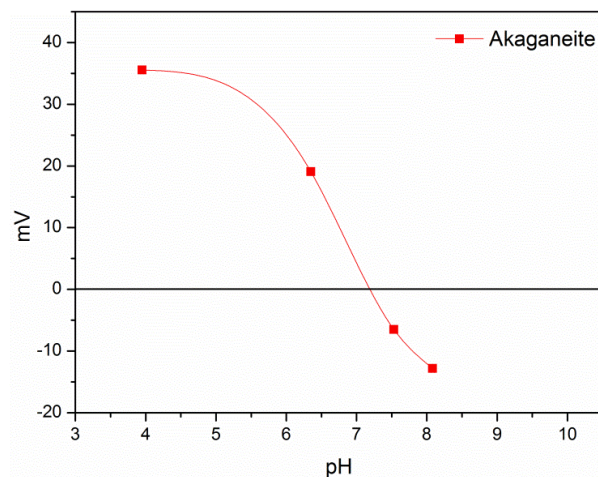


Figura 33-Variação do potencial zeta com pH da amostra akaganeite.



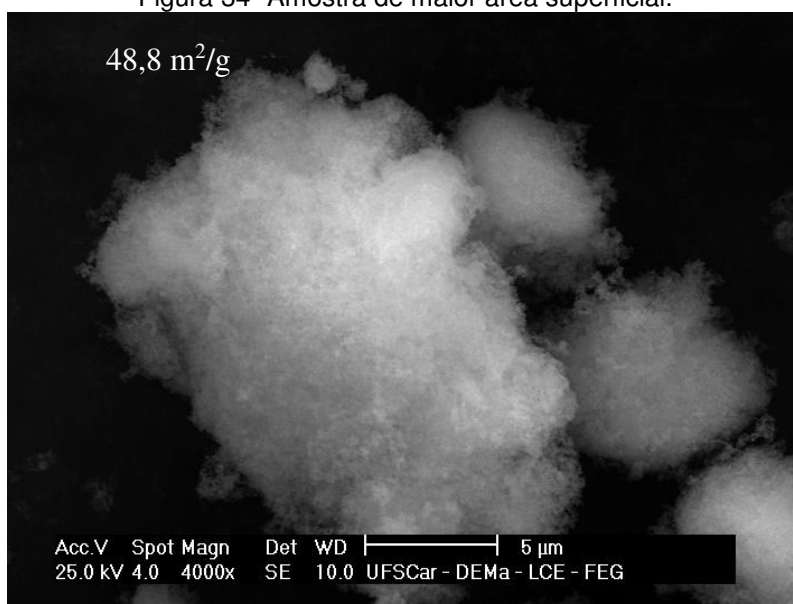
O ponto de carga zero (PCZ) corresponde ao pH em que não existe a adsorção de íons que geram potencial (29).

Para a hematita e akaganeita verifica-se que com o aumento do pH suas cargas superficiais torna-se mais negativas.

## 5.4 Testes de Catalíticos.

Dentre os materiais sintetizados escolheu-se aquele com a maior área superficial (akaganeita- amostra 9) para as realizações dos testes de degradações do herbicida Diuron. A Figura 34 apresenta a micrografia da amostra 9. A condição de cada teste está descrito na tabela 6.

Figura 34- Amostra de maior área superficial.



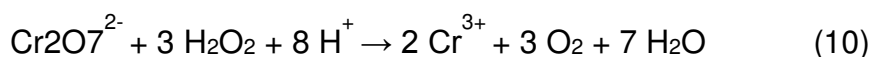
### 5.4.1 Demanda Química de Oxigênio.

Os valores de DQO encontrados para os testes de degradação estão mostrados na Tabela 10.

Tabela 10- Resultados de DQO do teste de degradação em diferentes condições.

<b>Amostra</b>	<b>DQO</b>
<b>Solução Teste</b>	<b>1414</b>
<b>D-S-C</b>	<b>2704</b>
<b>D-0-P</b>	<b>3653</b>
<b>D-1-P</b>	<b>4442</b>
<b>D-2-P</b>	<b>2537</b>

A concentração residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode interferir na quantificação da DQO, pois reage com o dicromato de potássio (Equação 10) em solução aquosa, aumentando a DQO. Desse modo, antes de analisar a DQO da amostra tratada seria preciso quantificar peróxido de hidrogênio residual a fim de obter sua contribuição à DQO e subtraí-la da DQO total.



Desse modo não é confiável utilizar o DQO como parâmetro para verificar a atividade catalítica da amostra.

#### 5.4.2 Cromatografia líquida de alta eficiência.

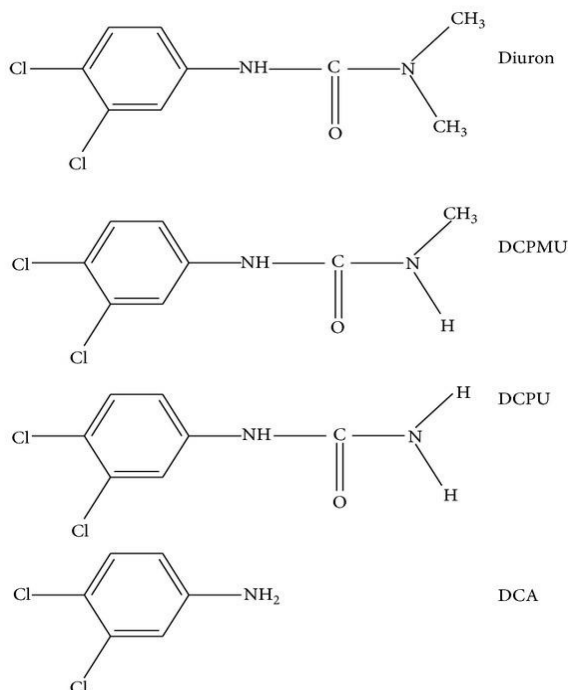
Cada resultado dos testes catalíticos foram injetados em triplicada no HPLC.

A Tabela 11 mostra os valores da média das áreas de picos correspondentes para o Diuron. Em todos os ensaios catalíticos detectou-se um pico referente a 1-(3,4-diclorofenil) -3-metilureia (DCPMU), esse fato comprova que em todos os testes houve degradação. O valor médio da área do pico do Diuron para a solução teste foi de 433200,2. Com base nesse valor obtivemos porcentagem de degradação em cada condição testada.

O diuron quando degradado decompõem-se em, 1- (3,4-diclorofenil) -3-metilureia (DCPMU), 1- (3,4-diclorofenil) ureia (DCPU) e 3,4 dicloroanilina (3, 4-DCA) (52). Esse processo ocorre pela desmetilação sucessiva do composto (53).

A Figura 35 mostra a estrutura de diuron e seus principais metabolitos.

Figura 35- Degradação de diuron e seus principais metabolitos.



Fonte: (53)

Tabela 11- Valores das médias das áreas dos picos de Diuron e porcentagem de degradação.

Teste	Área Média	% de Degradação
D-S-C	17264,9	60,15
D-0-P	37889,4	12,51
D-1-P	218981	49,45
D-2-P	290747	32,88

Como esperado temos um decréscimo nas áreas do pico de Diuron em todos os testes. A degradação se deu melhor pela reação direta com o peróxido de hidrogênio segundo equação 6. A concentração do catalisador foi constante nos experimentos mudando apenas a quantidade de  $H_2O_2$ , no teste três obtivemos uma maior taxa de degradação com parada com os testes com catalisados, consta-se que o aumento de peróxido não influencia na efetividade da degradação, no teste com 2 ml de peróxido temos apenas 32,88 % de degradação. O efeito prejudicial do excesso de  $H_2O_2$  na degradação de compostos orgânicos foi observado na

degradação de herbicidas e efluentes, o que demanda uma atenção especial para a utilização da concentração adequada.

Este trabalho tinha como um dos objetivos a utilização de uma rota sintética que fosse o menos agressivo ao meio ambiente. Para a certificação de uma rota verde de síntese a metodologia foi embasada nos princípios da química verde descrita por Leonardão 2003.

Dentro desses fundamentos a pesquisa teve uma mínima geração de subprodutos ou resíduos atendendo ao primeiro princípio, foram obtidos produtos com bons rendimentos em todas as sínteses demonstrando uma boa incorporação dos reagentes, requisito do segundo princípios.

As partículas sintetizadas desempenharam a função catalítica desejada, essas partículas não possuem toxicidade para a saúde humana ou meio ambiente, não foram utilizados nenhum solvente, agentes secantes ou de separação nos experimentos, uma eficiência energética foi lograda com o uso de aquecimento por micro-ondas, ao término da síntese os produtos não passaram por nenhum processo químico ou físico de derivatização, os óxidos de ferro produzidos são produtos com a finalidade de utilização em pesquisas de catálise, esses óxidos em sua degradação são produtos inócuos ao meio ambiente, a metodologia é segura e não apresenta grandes riscos aos pesquisadores, atendendo aos princípios 3, 4, 5, 6, 8, 9 10 e 12 respectivamente.

Os únicos princípios não cumpridos foi o sétimo que pede a utilização de fontes renováveis de matéria prima e o décimo primeiro que recomenda a análise em tempo real para evitar a poluição. O reagente utilizado é o  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , um produto não renovável e o sistema de síntese é hidrotermal, ou seja, em batelada impossibilitando um acompanhamento em tempo real da síntese.

A Tabela 12 mostra o comparativo de sínteses hidrotermais com aquecimento convencional e por microondas

Tabela 12- Comparativo entre metodologia hidrotermais

Sínteses hidrotermais				
Tempo (minutos)	Reagentes	Tamanho	Morfologia	Referência
1320	Etanol Ácido Acético Cloreto de férrico Hidróxido de Sódio	3-4 nm	Estrutura de Placa	(55)
10	Cloreto de férrico Hidróxido de Sódio Fosfato monossódico Ferricianeto de potássio	1µm-100nm	Cúbica Dendríticas Romboédricas Tipo Fusão	(56)
60	Hidrato de hidrazina arboximetilcelulose de sódio hexacianoferrato de potássio	500 nm	Placa TBH Octaédrica Oblíqua Cúbica	(57)
4 a 12	Cloreto férrico hexahidratado	500 nm	Cúbica, Esférica	Este trabalho

A metodologia usada neste trabalho foi simples, rápida e econômica, partindo de apenas um único reagente ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Foi possível sintetizar dois compostos diferentes, com formas de tamanhos variados em um curto tempo. Em comparação com outros trabalhos vemos o uso de precursores orgânicos, o uso desses reagentes possibilita um controle melhor das propriedades (tamanho, morfologia, cristalinidade) do material, no entanto são processos caros e prejudiciais à natureza.

## 6 Conclusão

O Método Hidrotermal de Microondas, utilizado mostrou-se eficiente para síntese de Akaganeita ( $\beta$ -FeOOH) e Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) em um processo simples e rápido livre de solventes orgânicos. A temperatura mostrou-se uma variável significativa para a formação dos compostos, em temperaturas mais altas, obtenção de hematita com morfologia cúbica e esférica e em temperatura mais baixas formação de akaganeita com morfologia não definida.

As estruturas cristalinas foram identificadas por difração de raios X. A morfologia por microscopia eletrônica de varredura.

A amostra 9 (akaganeita) apresentou maior área superficial, sendo esse material escolhido para os testes catalíticos para a degradação do herbicida Diuron.

A akaganeita apresentou uma atividade catalítica na degradação. Porém entre ensaios o que mostrou uma melhor taxa de degradação foi a reação sem o catalisador.

O método de trabalho mostrou-se um importante instrumento na síntese de compostos para degradação, a geração de resíduos foi mínima, possui eficiência energética, econômica enquadrando-se em diversos princípios da Química Verde.



## REFERÊNCIAS

- 1 CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses**. 1. ed. New York: VCH, 1996.
- 2 MARCIN KRAJEWSKIA, P.-H. L. S.-H. W. K. B. A. M. L. S. M. T. G. K. D. W. Nanocomposite composed of multiwall carbon nanotubes covered by hematite nanoparticles as anode material for Li-ion batteries. **Electrochimica Acta**, p. 82-90, 2017.
- 3 TSENG, W. J.; LIN, R.-D. BiFeO<sub>3</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core/shell composite particles for fast and selective removal of methyl orange dye in water. **Journal of Colloid and Interface Science**, p. 95-100, 2014.
- 4 HONGYING HAO, D. S. Y. X. P. L. G. Z. Y. S. D. G. Hematite nanoplates: Controllable synthesis, gas sensing, photocatalytic and magnetic properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, p. 315-324, 2015.
- 5 OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, p. 126-130, 2013. ISSN 01.
- 6 MOHAN YELLISHETTY, . P. G. R. A. T. Iron ore and steel production trends and material flows in the world: Is this really sustainable? **Resources, Conservation and Recycling**, p. 1084-1094, 2010.
- 7 DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL.  
<http://www.dnpm.gov.br/>. **dnpm**, 01 jan. 2015. Disponível em:  
<<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/ferro-sumario-mineral-2014/view>>. Acesso em: 07 fev. 2017.
- 8 ALEXANDRA NAVROTSKY, L. M. J. M. Size-Driven Structural and Thermodynamic Complexity in Iron Oxides. **Science AAAS**, p. 1634-1638, 2008.
- 9 HENRIQUES, A. B. **CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETROCINÉTICAS DOS MINERAIS DE FERRO: HEMATITA, GOETHITA E MAGNETITA (Tese de Doutorado)**. UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS. Belo Horizonte, p. 223. 2012.

- 10 JESUS, C. F. A. D. **Síntese e caracterização de nanopartículas de maghemita associada à dextrana funcionalizada com rodamina B**. UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS. Goiânia. 2014.
- 11 ARAUJO, F. V. D. F. **Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo (tese de doutorado)**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2008.
- 12 NETO, F. N. D. S. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO MAGNÉTICOS REVESTIDOS COM POLIDIMETILSILOXANO (Tese de Doutorado)**. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS. ANÁPOLIS, p. 112. 2012.
- 13 GAO, Y.; MUCCI, A. Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7 M NaCl solution. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Montreal, v. 65, p. 2361–2378, fevereiro 2001. ISSN 14.
- 14 OPUCHOVIC, O.; KAREIVA, A. Historical hematite pigment: Synthesis by an aqueous sol–gel method, characterization and application for the colouration of ceramic glazes. **CERAMICS INTERNATIONAL**, v. v. 41, p. p. 4504-4513, dezembro 2015. ISSN n. 3.
- 15 TADIC, M.; KOPANJA, L.; MATJAZ PANJAN, S. K. J. N. R. Z. S. Synthesis of core-shell hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoplates: Quantitative analysis of the particle structure and shape, high coercivity and low cytotoxicity. **Applied Surface Science**, v. Volume 403, p. Pages 628–634, May 2017.
- 16 HOSSEINI-ZORI, M. et al. Effect of synthesis parameters on a hematite-silica red pigment obtained using a coprecipitation route. **Dyes and Pigments**, Tehran, v. Volume 77, p. Pages 53–58, abril 2008.
- 17 HAN, L.-H.; , H. L.; WEI, Y. In situ synthesis of hematite nanoparticles using a low-temperature microemulsion method. **Powder Technology**, Shijiazhuang, v. 207, p. 42–46, outubro 2010. ISSN 1.
- 18 BEN SUTENS, T. S. K. Z. J. K. J. M. J. V. B. E. V. V. D. E. W. B. M. B. T. V. Tunability of Size and Magnetic Moment of Iron Oxide Nanoparticles Synthesized by Forced Hydrolysis. **Materials Science**, v. v. 9, p. p. 554, 2016, julho 2016. ISSN n. 7.

- 19 BAILLYA, G.; J. ROSSIGNOL, B. D. F. P. P. D. S. Shape-controlled synthesis of hematite for microwave gas sensing. **Procedia Engineering**, Dijon, v. 120, p. 764 – 768 , 2015.
- 20 HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química nova**, araraquara, p. p. 171-180, abril 1995.
- 21 CAMILO, R. L. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltrióxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia**. Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 46. 2006.
- 22 HEINTZ, E. L.-H. **Surface Biological Modification and Cellular Interactions of Magnetic Spinel Ferrite Nanoparticles**. Georgia Institute of Technology. [S.l.]. 2004.
- 23 N.N GHOSH, P. P. Aqueous sol–gel synthesis of nanosized ceramic composite powders with metal-formate precursors. **Materials Science and Engineering: C**, Kharagpur, v. 16, p. 113–117, outubro 2001.
- 24 FIROOZEH FOROUGH, S. A. H.-T. A. B. In situ microemulsion synthesis of hydroxyapatite-MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite as a magnetic drug delivery system. **Materials Science and Engineering C**, Najafabad, v. 68, p. 774–779, abril 2016.
- 25 NETO, F. N. D. S. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO**. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS. Anápolis, p. 33-34. 2012.
- 26 QI CHEN, A. J. R. B. C. C. Z. J. Z. Synthesis of superparamagnetic MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by coprecipitation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Atlanta, v. 194, n. 1–3, p. 1–7, Apr 1999.
- 27 SHI, W.; SONG, S.; ZHANG, H. Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures.. **Chemical Society Reviews**, Changchun, v. 42, p. 5714-5743, janeiro 2013. ISSN 13.
- 28 BURDA, C. E. A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes.. **Chemical reviews**, v. 105, p. 1025-1102, julho 2005. ISSN 4.
- 29 NASCIMENTO, U. M. **preparação, caracterização e testes catalíticos de um fotocalisador magnético (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>) na degradação de um poluente-modelo: Acid Blue 9**. Instituto De Químico de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 46-47. 2013.

- 30 KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. H. MICROWAVE-HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF CERAMIC POWDERS. **Materials Research Bulletin**, Pennsylvania, v. 27, n. 12, p. 1393-1405, setembro 1992.
- 31 KOJI KAJIYOSHI, K. T. Y. H. T. K. M. Y. Growth of Strontium Titanate Thin Films of Controlled Thickness by the Hydrothermal–Electrochemical Method. **Journal of the American Ceramic Society**, Kyoto , v. 77, n. 11, p. 2889–2897, Novembro 1994.
- 32 MASAHIRO YOSHIMURA, W. S. T. W. B. S. Functionally graded SrTiO<sub>3</sub> – BaTiO<sub>3</sub> thin films prepared by the hydrothermal-electrochemical method under flowing solution. **Journal of**, Tokyo, v. 13, n. 04, p. 875-879, janeiro 1998.
- 33 G. BAILLYA, J. R. B. D. F. P. P. D. S. Shape-controlled synthesis of hematite for microwave gas sensing. **Procedia Engineering**, dijon, v. 120, p. 764-768, setembro 2015.
- 34 LING-YAN MENG, B. W. M.-G. M. K.-L. L. The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials. **Materials Today Chemistry**, Beijing, v. 1-2, p. 63-83, dezembro 2016.
- 35 JIN-HO LEE, C.-K. K. . S. K. . R. M. Microwave-hydrothermal versus conventional hydrothermal preparation of Ni- and Zn-ferrite powders. **Journal of Alloys and Compounds**, Tokushima, v. 325, n. 1-2, p. 276–280, julho 2001.
- 36 MOREIRA, M. L. **TITANATOS DE ALCALINOS TERROSOS: A ORDEM ASSOCIADA À DESORDEM**. Universidade de São Carlos. São Carlos. 2010.
- 37 ALMEIDA, D. K. D. A. **NANOESTRUTURAS DE ÓXIDO DE COBRE OBTIDAS POR NOVO MÉTODO HIDROTHERMAL DE MICROONDAS**. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS. São Paulo. 2006.
- 38 MADEIRA, D. google. **dan-scientia.blogspot.com.br**, 210. Disponível em: <<http://dan-scientia.blogspot.com.br/2010/03/relacao-da-frequencia-com-o-comprimento.html>>. Acesso em: 17 março 2017.
- 39 BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. **Nanoscale**, Cambridge, v. 2, p. 1358-1374, fevereiro 2010. ISSN 8.
- 40 SILVA, L. F. D. **Síntese e caracterização do composto SrTiO<sub>3</sub> e SrTi<sub>1-x</sub>FexO<sub>3</sub> através do método hidrotermal assistido por microondas**. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. São Carlos. 2013.

- 41 IBAMA. <http://www.ibama.gov.br>. **google**, 2017. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#historicodecomercializacao>>. Acesso em: 20 julho 2017.
- 42 SREEJITHKOTTUPARAMBIL, M. T. B. J. P. . S. C. H. L. F. I. Comparative assessment of single and joint effects of diuron and Irgarol 1051 on Arctic and temperate microalgae using chlorophyll a fluorescence imaging. **Ecological Indicators**, v. 76, p. 304-316, janeiro 2017.
- 43 BENG P. UMALI, D. P. O. B. O. S. F. Spatial distribution of diuron sorption affinity as affected by soil, terrain and management practices in an intensively managed apple orchard. **Journal of Hazardous Materials**, South Australi, v. 217-218, p. 398–405, Março 2012.
- 44 MONCADA, A. Environmental fate of diuron. Environmental Monitoring Branch, Department of Pesticide Regulation, Sacramento, California, 2004.
- 45 MARTINS, E. C. **INTERAÇÃO DE ATRAZINA E DIURON COM AMOSTRAS DE SOLOS E SUAS FRAÇÕES – IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS**. UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ. Curitiba. 2016.
- 46 GIACOMAZZI, S.; COCHET, N. Environmental impact of diuron transformation: a review. **Chemosphere**, v. 56, p. 1021-1031, 2014.
- 47 RAQUEL F. PUPO NOGUEIRA\*, A. G. T. M. R. A. D. S. E. R. D. V. FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES AMBIENTAIS DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON. **Química Nova**, Tefé, v. 30, p. 400-408, Novembro 2007. ISSN 2.
- 48 NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. B98, p. 33-50, 2003.
- 49 NORIHITO KIJIMA, M. Y. J. A. J. A. Microwave synthesis, characterization, and electrochemical properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. **Solid State Ionics**, v. 192, p. 293-297, Agosto 2010.
- 50 SING, K. S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and applied chemistry**, v. 57, p. 603-619, 1985., 1984. ISSN 4.
- 51 JI, Y. Ions removal by iron nanoparticles: a study on solid–water interface. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 444, p. 1-8, Dezembro 2014.

- 52 MARION VERCRAENE-EAIRMAL, . B. L. S. S. L. N. M. S. B. . M. S. S. K. F. D. R. D. Diuron biotransformation and its effects on biofilm bacterial community structure. **Chemosphere**, v. 81, p. 837-843, November 2010. ISSN 7.
- 53 JAQUELINE DA SILVA COELHO-MOREIRA, A. B. A. C. D. S. D. S. F. O. A. B. D. S.-N. G. M. D. S. A. R. M. P. Degradation of Diuron by *Phanerochaete chrysosporium*: Role of Ligninolytic Enzymes and Cytochrome P450. **ResearchGate**, Maringá, p. 1-9, novembro 2013.
- 54 LERNARDÃO, E. J. Green chemistry: os doze princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, São Paulo, v. v. 26, p. 123-129, 2003. ISSN 1.
- 55 MARIN TADIC, L. K. M. P. S. K. J. N.-R. Z. S., 2017.
- 56 G. BAILLYA J. ROSSIGNOL, B. D. F. P. P. D. S. Shape-controlled synthesis of hematite for microwave gas sensing , 2015.
- 57 CHANG WOO KIM, M. J. K. T. K. V. Y. S. K. A selective morphosynthetic approach for single crystalline hematite through morphology evolution via microwave assisted hydrothermal synthesis, 2017.
- 58 LING-YAN MENG, B. W. M.-G. M. K.-L. L. The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials. **Materials Today Chemistry**, p. 63-83, 2016.
- 59 ZHIJIAN WU, J. W. H. X. M.-S. C. K. L. Organosilane-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite particles as effective magnetic assisted adsorbents. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Quanzhou, v. 279, n. 1–3, p. 167–174, maio 2006.
- 60 MARTIN HÁJEK, P. K. L. S. I. T. L. Č. D. K. J. K. D. N. T. A transesterificação do óleo de colza por óxidos mistos de Mg-Al com várias proporções molares Mg / Al. **Jornal de Engenharia Química**, Pardubice , v. 263 , p. 160-167, março 2015.