

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Yasmin Vieira

Avaliação dos efeitos da radiação micro-ondas na atividade heterogênea e estabilidade química de nanopartículas de magnetita em Processos Oxidativos Avançados

Santa Maria, RS
2020

Yasmin Vieira

Avaliação dos efeitos da radiação micro-ondas na atividade heterogênea e estabilidade química de nanopartículas de magnetita em Processos Oxidativos Avançados

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Química**, área de concentração Físico-química.

Orientador: Prof. Dr. Edson Luiz Foletto
Co-orientador: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto

Santa Maria, RS
2020

Vieira, Yasmin

Avaliação dos efeitos da radiação micro-ondas na atividade heterogênea e estabilidade química de nanopartículas de magnetita em Processos Oxidativos Avançados / Yasmin Vieira.- 2020.

91 p.; 30 cm

Orientador: Edson Luiz Foletto

Coorientador: Guilherme Luiz Dotto

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, RS, 2020

1. Processos Oxidativos Avançados 2. Mecanismo de degradação 3. Magnetita 4. Reusabilidade. 5. Irradiação micro-ondas. I. Foletto, Edson Luiz II. Dotto, Guilherme Luiz III. Título.

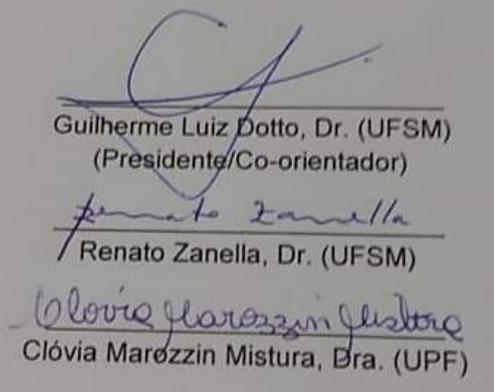
Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, YASMIN VIEIRA, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Yasmin Vieira

Avaliação dos efeitos da radiação micro-ondas na atividade heterogênea e estabilidade química de nanopartículas de magnetita em Processos Oxidativos Avançados

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Química**, área de concentração Físico-química.



Guilherme Luiz Dotto, Dr. (UFSM)
(Presidente/Co-orientador)

Renato Zanella, Dr. (UFSM)

Clóvia Marozzin Mistura, Dra. (UPF)

Santa Maria, RS
2020

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida. Agradeço à Universidade pública, gratuita e de qualidade, pela oportunidade de desenvolver e concretizar este estudo e aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Química e Engenharia Química por contribuírem, de uma forma ou de outra, pela conquista desse título e ao somatório de aprendizados adquiridos no período.

EPÍGRAFE

“Os químicos são uma estranha classe de mortais, impelidos por um impulso quase insano de procurar seus prazeres em meio a fumaça e vapor, fuligem e chamas, venenos e pobreza, e no entanto, entre todos esses males, tenho a impressão de viver tão agradavelmente que preferiria morrer a trocar de lugar com o rei da Pérsia.”

Johann Joachim Becher

RESUMO

Avaliação dos efeitos da radiação micro-ondas na atividade heterogênea e estabilidade química de nanopartículas de magnetita em Processos Oxidativos Avançados

AUTORA: YASMIN VIEIRA
ORIENTADOR: EDSON LUIZ FOLETTTO

Nesta pesquisa é relatado, pela primeira vez, o papel da radiação por micro-ondas (MW) na ativação heterogênea de nano-Fe₃O₄. Como a magnetita tem sido extensivamente usada como catalisador em processos oxidativos avançados (AOPs), a degradação da rodamina B (RhB) foi definida como reação modelo, com o objetivo de observar completamente os efeitos das MW. As nano-Fe₃O₄ foram sintetizadas pelo método de coprecipitação e caracterizadas por várias técnicas Usando um planejamento composto central (CCD) 2³ seguido pela metodologia da superfície de resposta (RSM) e análise de componentes principais (PCA), os parâmetros operacionais ideais para as reações catalíticas foram definidos como 0,4 g L⁻¹ de nano-Fe₃O₄, [H₂O₂]/Mineralização igual a 1 e pH de 2,4. A potência MW foi fixada em 500 W. Nessas condições, as nano-Fe₃O₄ apresentaram reutilização notável até sete ciclos. A via de degradação do RhB foi verificada por LC-MS/MS e GC-MS/MS. Foi determinado que •OH eram os principais ROS gerados durante a reação, e um mecanismo catalítico interfacial foi proposto. A descoloração total foi alcançada em apenas 7 minutos, com remoção total de TOC de 97,55%. A alta eficiência obtida reflete a formação de *hot spots* e efeitos não térmicos da MW. Portanto, quando as condições operacionais são adequadas, nano-Fe₃O₄ provou ser um catalisador notavelmente eficiente para AOPs quando irradiados por MW, bem como partículas totalmente heterogêneas e recuperáveis, com menos de 1% de contribuição homogênea para o processo.

Palavras-chave: Planejamento composto central. Mecanismo de degradação. Nano-Fe₃O₄. Reusabilidade. Irradiação micro-ondas.

ABSTRACT

Assessment upon the effects of microwave radiation on the heterogeneous activity and chemical stability of magnetite nanoparticles for use in Advanced Oxidative Processes

AUTHOR: YASMIN VIEIRA

ADVISOR: EDSON LUIZ FOLETTTO

In this research, for the first time, is reported the role of microwave (MW) radiation into the heterogeneous activation of nano-Fe₃O₄. Since magnetite has been extensively used as catalyst in advanced oxidative processes (AOPs), Rhodamine B (RhB) degradation was set as the model reaction with the aim of observing MW effects altogether. The nano-Fe₃O₄ were synthesized by co-precipitation method and characterized by several techniques. By using a star type central composite design (CCD) followed by response surface methodology (RSM) and principal component analysis (PCA), the optimal operational parameters for the catalytic reactions were defined as 0.4 g L⁻¹ of nano-Fe₃O₄, [H₂O₂]/Mineralization ratio equal to 1 and pH of 2.4. MW power was set at 500 W. In these conditions, nano-Fe₃O₄ presented remarkable reusability up to seven cycles. RhB degradation pathway was verified by LC-MS/MS and GC-MS/MS. It was determined that •OH were the major ROS generated during the reaction, and an interfacial catalytic mechanism was proposed. Total decolorization was reached in only 7 min, with total TOC removal of 97.55%. The high efficiency obtained reflects the formation of hot spots and non-thermal effects of MW. Therefore, when operational conditions are adequate, nano-Fe₃O₄ proved to be a remarkably efficient catalyst for AOPs when MW irradiated as also fully heterogeneous and recoverable, with less than 1% of homogeneous contribution to the process.

Keywords: central composite design; degradation mechanism; nano-Fe₃O₄; reusability; microwave irradiation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 — Esquema geral de classificação de AOPs.	19
Figura 2 — Arranjo cúbico de face centrada do espinélio Fe_3O_4	24
Figura 3 — Espectro eletromagnético.	26
Figura 4 — Rio Jian (China) em 2011.	29
Figura 5 — Rio Citara (Java, Indonésia) em 2014.	30
Figura 6 — Molécula de RhB.	31
Figura 7 — Representação do sistema de reator de MW empregado.	38
Figura 8 — Difratoograma da amostra sintetizada.	44
Figura 9 — Espectro obtido por FTIR para amostra de magnetita sintetizada pelo método de precipitação alcalina.	45
Figura 10 — Isotermas de adsorção e dessorção de N_2	46
Figura 11 — Distribuição de tamanho de poro.	46
Figura 12 — Caracterização inicial.	48
Figura 13 — Altura da amostra em diferentes pontos.	48
Figura 14 — Imagens obtidas por SEM da magnetita sintetizada.	49
Figura 15 — Imagem obtida por TEM das nanopartículas de magnetita.	49
Figura 16 — Espectro de refletância difusa.	50
Figura 17 — Demonstração do comportamento do material sintetizado após o uso frente a aplicação de um campo magnético para sua retirada.	51
Figura 18 — Monitoramento da absorbância das soluções em 554 nm.	52
Figura 19 — Resposta em relação a variação de X_1 e X_2 , quando X_3 é -1,68.	59
Figura 20 — Resposta em relação a variação de X_1 e X_3 , quando X_2 é 0.	59
Figura 21 — Resposta em relação a variação de X_2 e X_3 , quando X_1 é -1.	60
Figura 22 — $\ln C/C_0$ versus tempo.	61
Figura 23 — Comparação de XRD do material antes e depois de uso em catálise.	62
Figura 24 — Perfil de magnetização do magnetita não-usada (vermelho) e após sua utilização (preto).	63
Figura 25 — Eficiência do material em relação ao número de ciclos.	64
Figura 26 — Monitoramento espectral do efluente simulado ao longo do tempo de tratamento.	65
Figura 27: Verificação visual da descoloração.	66
Figura 28 — Resultados das análises de TOC e TN.	68
Figura 29 — Mecanismo de geração interfacial de ROS na superfície de nano- Fe_3O_4 quando irradiada por MW (A) geração de $\cdot\text{OH}$ e (B) rota geral de degradação.	69
Figura 30 — Identificação de produtos de N-de-etilação e outros intermediários (m/z) por LC-MS/MS.	70
Figura 31 — Mecanismo plausível de degradação de RhB pelo processo proposto.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 — Exemplos de AOPs homogêneos e heterogêneos.	20
Tabela 2 — Principais estudos acerca de processos Fenton heterogêneo, homogêneo e foto Fenton assistidos por MW.	28
Tabela 3 — Esquema de experimentos realizados.	39
Tabela 4 — Valores utilizados para construção do planejamento.	40
Tabela 5 — Propriedades físicas da amostra de magnetita.	46
Tabela 6 — Eficiência de remoção de cor por adsorção da magnetita.	52
Tabela 7 — Eficiência do processo em função do pH.	54
Tabela 8 — Esquema de experimentos realizados.	54
Tabela 9 — Resultados obtidos nos testes preliminares.	55
Tabela 10 — Descrição e resultados do planejamento experimental.	57
Tabela 11 — Tabela de efeitos estimados.	58
Tabela 12 — Tabela ANOVA.	58
Tabela 13 — Valores experimentais obtidos.	64
Tabela 14 — Resultados dos monitoramentos dos experimentos de variação de potência na condição ótima reacional.	67
Tabela 15 — Intermediários identificados por GC-MS/MS. Erro! Indicador não definido.	

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

[H₂O₂]/Mineralização	Parâmetro definido como a quantidade mínima de peróxido necessária para mineralização total da Rhb a partir de cálculo estequiométrico
AFM	Microscopia de força atômica, do inglês: <i>Atomic Force Microscopy</i>
AOP	Processos oxidativos avançados, do inglês: <i>Advanced Oxidation Processes</i>
ASI-L	Amostrador automático, do inglês <i>autosampler injector</i>
BET	Isotermas de Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Isotermas de Barrett, Joyner, Halenda
COD	Demanda química de oxigênio, do inglês <i>Chemical Oxygen Demand</i>
DRS UV-Vis	Espectroscopia de refletância difusa no Ultravioleta e Visível, do inglês: <i>diffuse reflectance spectroscopy in Ultraviolet and Visible</i>
FAAS	Espectrometria de absorção atômica, do inglês: <i>Flame atomic absorption spectroscopy</i>
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, do inglês: <i>Fourier transformed infrared</i>
GC-MS/MS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas em série, do inglês: <i>gas chromatography with tandem mass spectrometry</i> .
Hot spots	Pontos quentes
IC	Carbono inorgânico, do inglês: <i>inorganic carbon</i>
LC-MS/MS	Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em série, do inglês: <i>liquid chromatography with tandem mass spectrometry</i>
MW	Microondas, do inglês: <i>microwave</i>
RhB	Rodamina b, do inglês: <i>Rhodamine B</i>
ROS	Espécies reativas de oxigênio, do inglês: <i>reactive oxygen species</i>

RS	Rio Grande do Sul
RSM	Metodologia de superfície de resposta, do inglês: <i>response surface methodology</i>
SEM	Microscopia eletrônica de varredura, do inglês: <i>scanning electron microscopy</i>
TC	Carbono total, do inglês: <i>total carbon</i>
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão, do inglês: <i>transmission electron microscopy</i>
TN	Nitrogênio total, do inglês: <i>total nitrogen</i>
TNM-1	Unidade para medição de nitrogênio total, do inglês: <i>measurer of total nitrogen unit</i>
TOC	Carbono orgânico total, do inglês: <i>total organic carbon</i>
TOC-L	Analisador de Carbono Orgânico Total
HPLC-DAD	Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos, do inglês: <i>high-performance liquid chromatography with diode array detection</i>
US	Ultrassom
UV	Ultravioleta
Vis	Visível
VSM	Análise de magnetômetro de amostra vibrante, do inglês: <i>vibrating sample magnetometer</i>
XRD	Difração de Raios X, do inglês: <i>X-Ray diffraction</i>
EI	Impacto de elétrons, do inglês: <i>Electron Impact</i>
ESI	Fonte de ionização por electrospray, do inglês: <i>Electrospray Ionization</i>
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> (em português: Comitê Conjunto de Padrões de Difração em Pó)
IUPAC	<i>International Union on Pure and Applied Chemistry</i> (em português: União Internacional de Química Pura e Aplicada)
ANOVA	Análise de variância, do inglês: <i>Analysis of Variance</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

μ	micro	Min	Minuto
•OH	Radical hidroxila	mL	Mililitro
•OOH	Radical peridroxila	N	Newton
A	Constante de Arrhenius (0,509)	nano-Fe₃O₄	Nanopartículas de magnetita
C₀	Concentração inicial	nm	Nanometro
Cl⁻	Íons cloreto	°C	Grau celsius
cm	Centímetro	P	Pressão
C_t	Concentração no tempo <i>t</i>	pH	Potencial hidrogeniônico
Cu-Kα	Linha de emissão do cobre	S	Segundo
D	Tamanho médio do cristalito	T	Tempo
E_g	<i>Band gap</i>	T	Temperatura
E°	Potencial padrão	V	Volume
eV	Elétron-volt	α-Fe₂O₃	Hematita
Fe₃O₄	Magnetita	α-FeOOH	Goetita
g	Gramas	$\beta_{1/2}$	Largura do pico a meia altura
GHz	Gigahertz	γ-Fe₂O₃	Maghemita
h	Hora	Θ	Theta
<i>h</i>	Constante de Planck	λ	Comprimento de onda
H₂O₂	Peróxido de hidrogênio	λ_{max}	Comprimento de onda de máxima absorvância
Hz	Hertz	ν	Frequência (Ni)
K	Kelvin	N	Estiramento
kHz	Quilohertz	δ	Deformação
kOe	Quilo-oersted	emu	Unidade arbitrária de electromagnetismo, do inglês <i>Electromagnetic unit</i>
K_{Scherrer}	Constante de Scherrer	Ra	Rugosidade da amostra
kV	Quilovolt	D	Dimensão fractal
L	Litro		
M	Mega		
m	Massa		
mA	Miliampere		
mg	Miligrama		
MHz	Megahertz		

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	18
2.1.1 Processo Fenton.....	21
2.1.2 Fenton heterogêneo.....	22
2.1.3 Vantagens e limitações do uso de catalisadores ferro-magnéticos convencionais.....	23
2.2 NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA.....	24
2.3 ASSISTÊNCIA DA RADIAÇÃO MW AOS AOPS.....	26
2.4 COMO, ENTÃO, AVALIAR DOS EFEITOS DA RADIAÇÃO MW EM NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA COM O OBJETIVO DE OTIMIZAR A DEGRADAÇÃO CATALÍTICA DE CONTAMINANTES?.....	29
2.4.1 Rodamina B.....	31
2.5 MW E NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA.....	32
3 OBJETIVOS.....	33
3.1 GERAL.....	33
3.2 ESPECÍFICOS.....	33
4 METODOLOGIA.....	35
4.1 SÍNTESE DA NANO- Fe_3O_4	35
4.2 CARACTERIZAÇÕES DO MATERIAL OBTIDO.....	35
4.2.1 XRD.....	35
4.2.2 FTIR.....	36
4.2.3 BET e BJH.....	36
4.2.4 VSM.....	36
4.2.5 AFM.....	36
4.2.6 SEM e TEM.....	37
4.2.7 DRS UV-Vis.....	37
4.3 PROCESSO REACIONAL.....	38
4.4 TESTES PRELIMINARES.....	39
4.4.1 Adsorção.....	39
4.4.2 Avaliação da influência da temperatura, pH, intensidade de MW e concentração de H_2O_2 e de nano- Fe_3O_4	39
4.4.3 Parâmetro $[H_2O_2]$ /Mineralização.....	39
4.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	40
4.6 CINÉTICA.....	40
4.7 AVALIAÇÃO DE REUSO.....	40
4.8 MONITORAMENTO REACIONAL.....	41
4.8.1 Espectrometria de absorção Ultravioleta e Visível – UV-Vis.....	41
4.8.2 Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS).....	41
4.8.3 TOC.....	41
4.9 MECANISMOS ENVOLVIDO.....	42
4.9.1 Mecanismo de atividade catalítica das nanopartículas de Fe_3O_4	42
4.9.2 Mecanismo de degradação da RhB.....	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1 SÍNTESE DO CATALISADOR.....	44

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	44
5.2.1 XRD.....	44
5.2.2 FTIR.....	45
5.2.3 BET e BJH	46
5.2.4 VSM.....	47
5.2.5 AFM.....	47
5.2.6 SEM e TEM.....	48
5.2.7 DRS UV-Vis	50
5.3 PROCESSO REACIONAL.....	50
5.4 TESTES PRELIMINARES.....	51
5.4.1 Adsorção.....	51
5.4.2 Avaliação da influência da temperatura, pH, intensidade de MW e concentração de H ₂ O ₂ e de nano-Fe ₃ O ₄	53
5.4.3 Parâmetro [H ₂ O ₂]/Mineralização	55
5.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	56
5.6 CINÉTICA.....	60
5.7 RECICLO.....	62
5.7.1 XRD.....	62
5.7.2 VSM.....	62
5.7.3 AFM.....	63
5.7.4 Eficiência e perda mássica	63
5.8 MONITORAMENTO REACIONAL.....	64
5.8.1 UV-Vis	64
5.8.2 AAS.....	66
5.8.3 TOC e TN.....	67
5.9 Mecanismo	68
5.9.1 Mecanismo de atividade catalítica das nanopartículas de Fe ₃ O ₄	68
5.9.2 Mecanismo de degradação da RhB.....	70
6 CONCLUSÃO	74
7 REFERÊNCIAS	75

1 INTRODUÇÃO

A oxidação catalítica induzida por micro-ondas (MW) ganhou atenção como um Processo Oxidativo Avançado (AOP) nos últimos anos devido ao seu reduzido tempo de reação em comparação a outros AOPs, associado a uma alta eficiência de degradação, o que vem sendo acompanhado pelo desenvolvimento de reatores de MW em escala real (LIU *et al.*, 2015). O desafio para implementação desta tecnologia é desenvolver e encontrar materiais absorvedores de radiação MW adequados, nos quais a interação da radiação, como propriedades dielétricas, polarização ou *hot spots* (pontos quentes, em inglês), cause efeitos de aquecimento e não aquecimento, produzindo pares de elétrons/buraco e/ou espécies reativas de oxigênio (ROS, do inglês *reactive oxygen species*) (WANG *et al.*, 2019). Como possível solução para as limitações de irradiação de MW apresentadas, a nanotecnologia e as reações de Fenton podem ser combinadas pelo uso de nanopartículas de magnetita (nano-Fe₃O₄). Nas últimas três décadas, enquanto a nanotecnologia emergiu como uma estratégia promissora para resolver os impasses tecnológicos incorridos em vários ramos da ciência (AHMADI *et al.*, 2019; BARUAH *et al.*, 2019; KAMALI *et al.*, 2019; KUMAR *et al.*, 2019; TAHMASBI *et al.*, 2019), as reações de Fenton são os AOPs mais bem estabelecidos e estudados (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; BOKARE; CHOI, 2014; NIDHEESH; GANDHIMATHI; RAMESH, 2013).

A magnetita, Fe₃O₄, é um óxido de espinélio com átomos de Fe²⁺ e Fe³⁺ ocupando locais octaédricos e tetraédricos, enquanto os ânions óxidos são organizados como uma rede cúbica (MAJEWSKI; THIERRY, 2007). Considerando os problemas envolvidos nas etapas finais do tratamento e a dificuldade em separar os catalisadores sólidos do meio aquoso, as propriedades magnéticas são de grande interesse (SERPONE; HORIKOSHI; EMELINE, 2010). Além disso, foi relatado e estabelecido que a nano-Fe₃O₄ possui atividade intrínseca do tipo peroxidase, de grande importância para um AOP (GAO *et al.*, 2007). Alguns fenômenos como a formação de bolhas e a absorção de energia em processos de aquecimento já foram observados quando a magnetita é submetida à irradiação por MW (ASAKUMA; NAKATA; SAPTORO,

2017; BONYUET; NARANJO; GONZÁLEZ, 2017), mas não há estudos que tenham informações sobre o mecanismo de geração de ROS por nano-Fe₃O₄ quando irradiado por MW.

Como parâmetro para avaliar o processo completamente, a degradação dos poluentes orgânicos alvo pode ser usada. A rodamina B (RhB) é um corante fluorescente (C₂₈H₃₁N₂O₃Cl; de massa molar de 479,02 g mol⁻¹) e suas propriedades são amplamente estudadas e relatadas na literatura (RAMETTE; SANDELL, 1956; VANJARE *et al.*, 2019). Está bem estabelecido que o RhB apresenta alta toxicidade para vários organismos e pode causar efeitos indesejáveis a longo prazo quando descartado inadequadamente em ambientes aquáticos (WAN *et al.*, 2015). Um dos principais problemas no tratamento de águas residuais contendo RhB é propor um processo que não gere intermediários ou produtos com maior toxicidade que a molécula inicial (HE *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2017). Para evitar repetir experimentos gerais de AOPs, que são realizados variando alguns parâmetros estudados, mantendo outros constantes, foi utilizada a metodologia da superfície de resposta (RSM). O RSM é uma ferramenta estatística e matemática para desenvolvimento, aprimoramento e otimização de processos (IM *et al.*, 2012).

Em resumo, o principal objetivo deste trabalho foi verificar os efeitos induzidos pela irradiação de MW na ativação heterogênea de nano-Fe₃O₄. Para esse fim, os seguintes objetivos específicos foram realizados consecutivamente: (I) preparar e caracterizar nano-Fe₃O₄; (II) otimizar os parâmetros operacionais pH, massa do catalisador (g L⁻¹) e razão [H₂O₂]/Mineralização, com o objetivo de melhorar a estabilidade e a viabilidade do nano-Fe₃O₄; (III) explorar os eventos interfaciais e estruturais em nano-Fe₃O₄ irradiado por MW; (IV) confirmar o mecanismo de geração de ROS do sistema proposto e (V) propor a via de degradação de RhB pelo método assistido por MW de acordo com a determinação de intermediários por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD, do inglês *high-performance liquid chromatography with diode array detection*), cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em série (LC-MS/MS, do inglês *liquid chromatography with tandem mass spectrometry*) e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS/MS, do inglês *gas chromatography with tandem mass spectrometry*).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

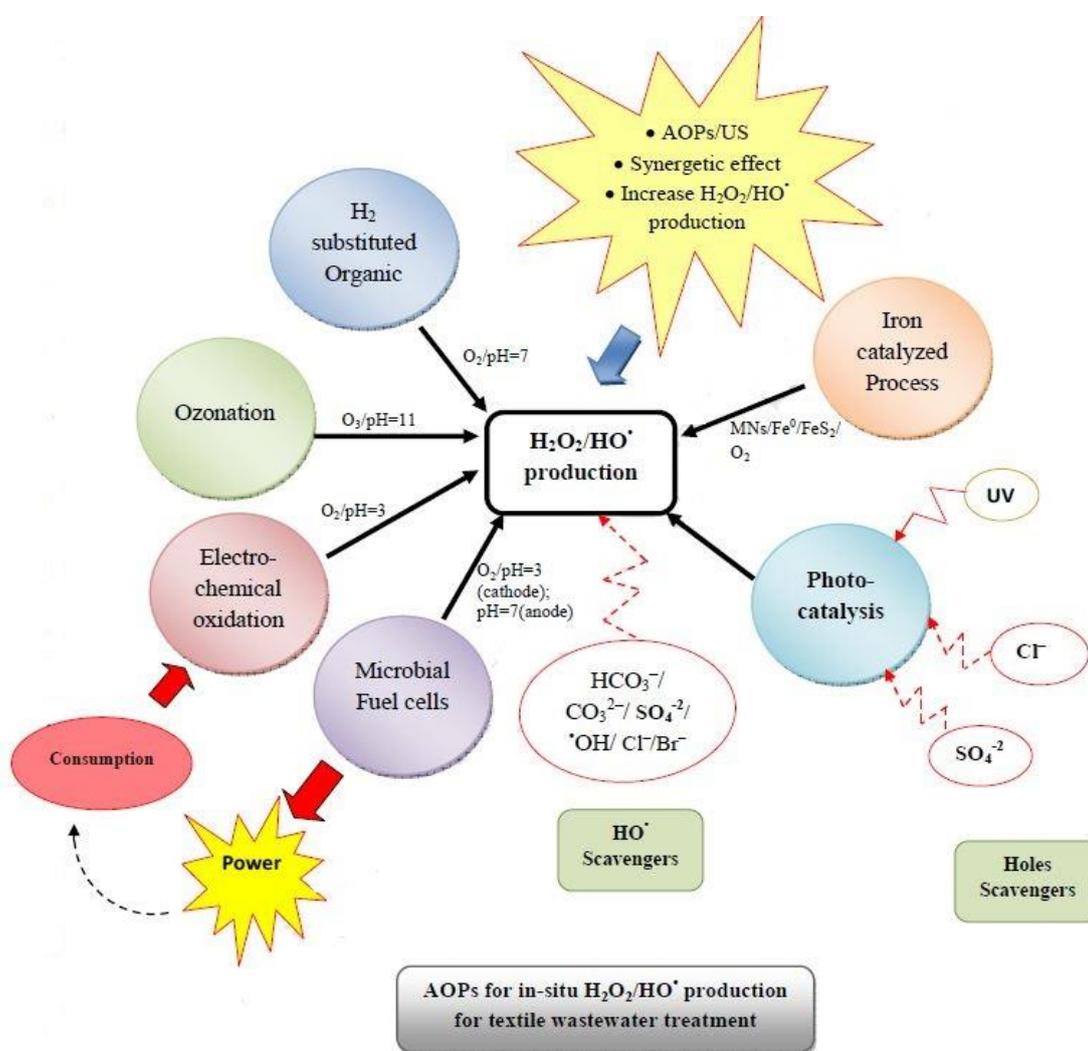
A problemática de aumento de poluição do meio ambiente têm sido abordada cada vez mais nas últimas décadas, discussão impulsionada pelo rompimento de barragens de rejeitos de mineração nas cidades brasileiras de Mariana, em 2015 e Brumadinho, em 2019. Os acidentes, tragédias que vitimaram centenas de pessoas, ainda ocasionaram a poluição e inviabilização de recursos hídricos próximos às barragens. Mas, apesar do elevado impacto ambiental destes acidentes, a contaminação de lagos, rios e mares é feita majoritariamente por empresas de pequeno e médio porte, que descartam seus efluentes industriais muitas vezes sem tratamento adequado ou com tratamento ineficiente.

Com o objetivo de cumprir as leis ambientais, a concentração de substâncias indesejáveis e deletérias da qualidade ambiental presentes deve ser mantida em um nível mínimo. Consequentemente, há necessidade de tratamentos cada vez mais eficientes (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014). Os métodos convencionais de tratamento de efluentes industriais podem ser divididos basicamente em dois grupos: métodos baseados na transferência de fase e outros, chamados processos oxidativos, baseados na degradação de poluentes (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Em suma, as técnicas físicas e/ou químicas existentes para tratar efluentes industriais apresentam as seguintes desvantagens: alto custo, baixa eficiência, produção potencial de subprodutos tóxicos (PUVANESWARI, MUTHUKRISHNAN e GUNASEKARAN, 2006), e na sua grande maioria apenas transferem os contaminantes de uma fase para outra, não contribuindo para sua completa degradação (KONSTANTINOUS e ALBANIS, 2004). As alternativas de oxidação muitas vezes se resumem ao uso de íons cloro (Cl⁻), na forma de hipoclorito de sódio (NaClO), que apresenta um baixo desempenho e pode formar compostos organoclorados (PIZZOLATO *et al.*, 2002).

Muitos estudos têm sido realizados com intuito de desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais, de forma a permitir não somente a remoção de substâncias

contaminantes, mas também sua completa mineralização. Assim, os AOPs são apresentados como uma classe de processos que aceleram a oxidação e degradação de contaminantes inorgânicos e orgânicos na água, ar e solo, através de procedimentos de custo relativamente baixo e de simples operação (Figura 1). Com isso, o tratamento do efluente pode ser obtido com uma eficiência considerável, combinando dois ou mais métodos, convencionais e atuais, em um sistema (OLLER, MALATO e SÁNCHEZ-PEREZ, 2011).

Figura 1 — Esquema geral de classificação de AOPs.



Fonte: Asghar, Raman E Daud, 2015.

É amplamente conhecido que a oxidação envolve a transferência de elétrons entre espéciesceptoras (oxidantes) e doadoras (redutores), com

mudança no estado de valência destas espécies. Logo, os AOPs são definidos como os processos baseados em reações de degradação oxidativa pelos radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e peridroxila ($\text{HOO}\bullet$), altamente oxidantes, e pela geração, em solução, de outros radicais. Ainda, os AOPs são classificados de forma geral como homogêneos ou heterogêneos (Tabela 1).

Tabela 1 — Exemplos de AOPs homogêneos e heterogêneos.

Tipo de processo	Exemplo
Homogêneo	Processos baseados em Fenton: Fenton: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ Fenton como: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+}/\text{m}^{n+}$ Sono-Fenton: $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ Foto-Fenton: $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ Sono-foto-Fenton
	Eletroquímicos: Eletro-Fenton Eletro-coagulação Sono-eletro-Fenton Foto-eletro-Fenton
	Processos baseados em O_3 : O_3 $\text{O}_3 + \text{UV}$ $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{O}_3 + \text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2$
Heterogêneo	Outros processos: Oxidação com água supercrítica Raios gama e feixe de elétrons Plasmas não térmicos
	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{m}^{n+}$ - sólido $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{CdS} + \text{UV}$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^0/\text{Fe}^n$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^0$ imobilizado

Fonte: adaptado de Sekhar *et al.*, 2017.

A versatilidade dos AOPs também é reforçada pelo fato de que oferecem diferentes maneiras possíveis para a produção de radicais, permitindo assim uma melhor conformidade com os requisitos específicos de cada tratamento e cada efluente (MUNTER *et al.*, 2006). O $\bullet\text{OH}$ é geralmente formado em reações

que resultam da combinação de oxidantes como ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) com irradiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) e catalisadores, como íons metálicos ou semicondutores. O •OH (E° = 2,80 eV), que é o segundo oxidante mais forte (apenas precedido do flúor, E° = 3,03 eV) e reage de 106 a 1012 vezes mais rápido do que o O₃, dependendo do substrato a ser degradado, pode ter a velocidade de degradação variando de 106 a 109 L mol⁻¹ s⁻¹ (BADER e HOIGNÉ, 1976). Por estas razões, esse radical é capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos a gás carbônico, água e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos, processo conhecido como mineralização. Dependendo da estrutura do contaminante orgânico, podem ocorrer diferentes reações envolvendo o radical •OH, tais como abstração de átomo de hidrogênio, adição eletrofílica a substâncias contendo insaturações e anéis aromáticos, transferência eletrônica e reações radical-radical (LEGRINI, OLIVEROS e BRAUN, 1993). As reações de Fenton são os processos mais bem difundidos e aceitos para geração de •OH, de acordo com a literatura existente (PUPO NOGUEIRA *et al.*, 2007).

2.1.1 Processo Fenton

Os processos Fenton, também chamados de reações Fenton, baseiam-se na geração de •OH através do uso de peróxido de hidrogênio H₂O₂, catalisado pela presença de ferro. O nome do processo é uma homenagem a Henry John Horstman Fenton, que primeiramente demonstrou a oxidação do ácido tartárico, ao final do século XIX (FENTON, 1894). A formação de •OH e seu papel na oxidação dos compostos somente foi descrita em 1934, por Haber e Weiss. Ainda, os autores propuseram os 4 estágios iniciais da reação de Fenton, conforme as equações 1, 2, 3 e 4 apresentadas abaixo (HABER; WEISS, 1934).



2.1.2 Fenton heterogêneo

O principal objetivo do uso de catalisadores sólidos em meio aquoso em reações Fenton é obter uma taxa elevada de atividade catalítica, baixa lixiviação de íons ferro e a possibilidade de uso de variadas faixas de pH (HARTMANN; KULLMANN; KELLER, 2010). Porém, ao contrário do bem estabelecido mecanismo de Fenton homogêneo, o mecanismo atuante nas reações Fenton heterogêneas permanece inconclusivo, sem um consenso geral, devido as interações complexas entre os catalisadores sólidos, H_2O_2 , compostos orgânicos presentes, espécies reativas de oxigênio geradas, intermediários de degradação e outros possíveis substratos existentes (HE *et al.*, 2016). Ainda, como a efetividade dos AOPs heterogêneos é dependente essencialmente da área superficial do catalisador, variável diretamente ligada ao tamanho de partícula utilizada, o mecanismo é também dependente diretamente do tipo de material utilizado (HARTMANN; KULLMANN; KELLER, 2010).

Inicialmente, as pesquisas conduzidas utilizaram ferro em sua forma metálica, como limalhas. Estas aplicações de partículas de ferro zerovalente no tratamento de águas residuais não se limitam à escala laboratorial, mas também foram usadas para remediação de solo em escala piloto e industrial de locais contaminados com corantes orgânicos, compostos aromáticos com grupos nitro, fenóis e moléculas orgânicas halogenadas (KHARISOV *et al.*, 2012; KHARISSOVA *et al.*, 2013). Embora as partículas de ferro zerovalentes tenham várias vantagens, as dificuldades de oxidação, agregação e separação do sistema de degradação são algumas das desvantagens associadas a elas (HARTMANN; KULLMANN; KELLER, 2010).

Para superar estes problemas, diferentes métodos de revestimento e modificação estrutural foram adotados para aumentar o desempenho de sólidos de ferro (RAHIM POURAN; ABDUL RAMAN; WAN DAUD, 2014). Alguns dos materiais modificados mais comumente conhecidos são aqueles com argilas (YUAN *et al.*, 2006), zeólitas (CIHANOĞLU; GÜNDÜZ; DÜKKANCI, 2015; TEKBAŞ; YATMAZ; BEKTAŞ, 2008; WANG *et al.*, 2010) e suportes em sílica-mesoporosa (SZABÓ *et al.*, 2007). Entretanto, materiais modificados em escala laboratorial requerem um elevado grau de controle de suas propriedades através

de caracterizações extensas, o que se torna um empecilho para sua aplicação em escala industrial (RAHIM POURAN; ABDUL RAMAN; WAN DAUD, 2014).

Como outra alternativa, os óxidos de ferro são minerais abundantemente disponíveis naturalmente, totalizando 16 óxidos e hidróxidos (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Os minerais mais bem difundidos e aplicados em catálise heterogênea são a magnetita (Fe_3O_4), a goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Assim como para os demais catalisadores heterogêneos, a área superficial, tamanho e volume de poro e a estrutura cristalina são as propriedades responsáveis pelas suas atividades, mas é a presença de Fe^{2+} e Fe^{3+} em suas estruturas que os torna materiais únicos em relação aos demais catalisadores. Mas, ainda, considerando-se os problemas envolvidos nas etapas finais dos tratamentos, onde muitas vezes há dificuldade de separação dos catalisadores sólidos do meio aquoso, são desejáveis algumas propriedades adicionais, que não somente facilitem sua retirada bem como não gerem resíduos sólidos, como aqueles gerados na separação por precipitação química.

2.1.3 Vantagens e limitações do uso de catalisadores ferro-magnéticos convencionais

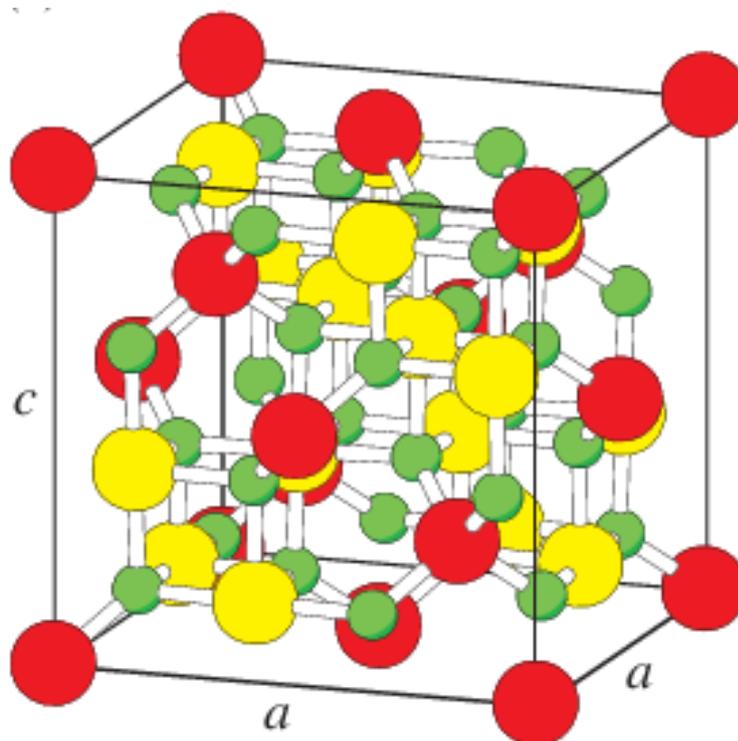
O maior problema na aplicação de muitos processos em escala real encontra-se na etapa de separação de materiais catalíticos do meio aquoso. Logo, as separações magnéticas geralmente oferecem maior rendimento com maior especificidade do que métodos equivalentes de centrifugação ou filtração (MOESER *et al.*, 2004). As propriedades dos materiais magnéticos foram identificadas em torno do século 16 antes da Era Comum, entretanto, o fenômeno magnetismo foi explicado somente no século 18 depois da Era Comum (LIVINGSTON, 1996). O princípio básico do processo é regido pela diferença no momento magnético do material sob a presença de um gradiente de campo magnético. Sabendo-se isto, o uso desse princípio pode ser aplicado diretamente em uma sistema ou solução, podendo ser separado por eletroímãs ou ímãs permanentes de forte campo magnético, resultando em um sólido e o solvente não-magnético residual (YAVUZ *et al.*, 2009).

Apesar de catalisadores heterogêneos de tamanho micrométrico serem amplamente usados pela indústria, suas atividades e seletividades ainda são menores quando comparados a catalisadores homogêneos, devido a fatores estéricos e difusivos. Para contornar essas limitações, tanto suportes quanto catalisadores em nanoescala foram propostos, aumentando a área superficial disponível e formando uma emulsão homogênea e eficiente (ZHU *et al.*, 2010).

2.2 NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA

A magnetita é um mineral espinélio, com átomos de Fe^{2+} e Fe^{3+} ocupando sítios octaédricos e tetraédricos, enquanto os ânions óxidos estão dispostos como uma rede cúbica (Figura 2). Seu ferromagnetismo é dado pelos arranjos dos spins do estado Fe^{2+} que são antiparalelos aos spins do estado Fe^{3+} , enquanto as interações dos íons de ferro em diferentes sítios de coordenação resultam em um cancelamento completo dos demais momentos spin e em uma forte magnetização.

Figura 2 — Arranjo cúbico de face centrada do espinélio Fe_3O_4 .



Fonte: Adaptado de Friák, Schindlmayr e Scheffler, 2007.

Suas propriedades magnéticas também dependem do tamanho da nanopartícula obtida, ou seja, varia de acordo com a morfologia de cada arranjo cristalino. O método mais utilizado para síntese de nanopartículas de Fe_3O_4 é a coprecipitação aquosa em soluções alcalinas de sais férricos e ferrosos (MAJEWSKI; THIERRY, 2007; MASSART, 1981; ROSSI *et al.*, 2014).

Nas últimas três décadas, a nanotecnologia surgiu como uma estratégia promissora para resolver os impasses tecnológicos incorridos em vários ramos da ciência. Os nanomateriais são definidos como estruturas menores que 100 nm, e a pesquisa em nanotecnologia enfoca o entendimento da correlação entre as propriedades óticas, elétricas e magnéticas dos nanomateriais em relação a seu tamanho, forma e química de superfície (ALBANESE; TANG; CHAN, 2012). Assim, as nanopartículas magnéticas de óxidos de ferro tornaram-se mais comumente utilizadas devido suas fortes propriedades magnéticas e baixa toxicidade, permitindo aplicações no campo da biotecnologia e medicamentos.

GAO e colaboradores (2007) relataram que as nanopartículas de Fe_3O_4 possuem como característica intrínseca atividade similar a peroxidase. Entretanto, seus demais estudos acerca do tema foram voltados para aplicações biológicas. Ainda assim, para aplicações catalíticas em AOPs, onde a capacidade de oxidação e geração de radicais são de suma importância, essa informação acerca de seu comportamento é um dos pilares que justificam o amplo uso da magnetita, além de seu caráter magnético.

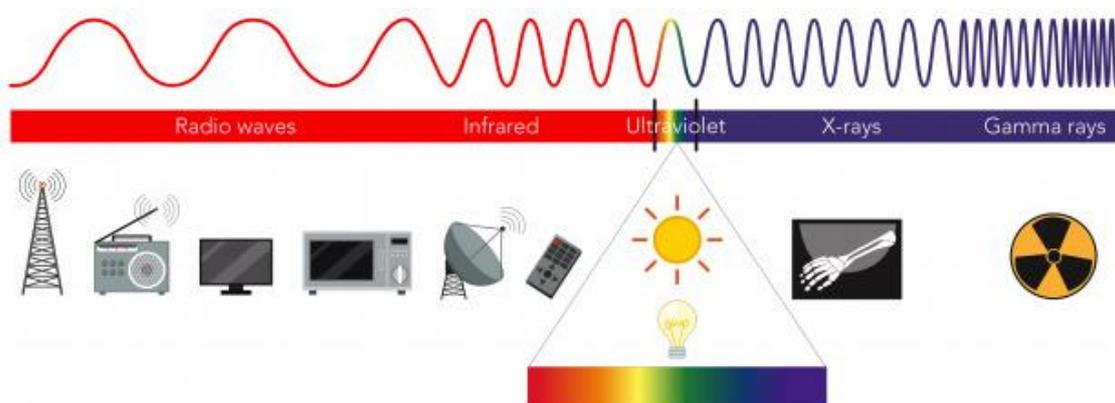
Comparada ao ferro zerovalente, a magnetita não induz uma reação de Fenton homogênea por lixiviar menos Fe^{2+} , mas requer maior adição de H_2O_2 e um maior tempo de reação (XUE *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2009). Há relatos de sua aplicação como AOP convencional, como em reações *Fenton-like* utilizando nanopartículas de Fe_3O_4 modificadas (SUN; LEMLEY, 2011; SUN; ZENG; LEMLEY, 2013; YAVUZ *et al.*, 2010), foto-Fenton (GIANNAKIS *et al.*, 2017; WANG; LIU; SUN, 2012) e assistidas por ultrassom (US) (HOU *et al.*, 2016; RAHIM POURAN *et al.*, 2016). Ainda assim, o material apresentou as mesmas desvantagens ao longo de diversos reusos, provavelmente atribuídos a lixiviação de íons ferro da estrutura, e fatores como adsorção de compostos orgânicos nos sítios ativos do catalisador ou oxidação da superfície do material (HE *et al.*, 2014, 2016). Estas limitações incentivam, então, a busca por novas maneiras de fornecer energia ao meio reacional, como é o caso dos AOPs assistidos por

radiação MW, uma forma de energia mais branda e seletiva (SERPONE; HORIKOSHI; EMELINE, 2010).

2.3 ASSISTÊNCIA DA RADIAÇÃO MW AOS AOPS

As MW se encontram na faixa de frequência de 300 MHz a 300 GHz do espectro eletromagnético, e seus efeitos sob a matéria são classificados principalmente como térmicos ou não-térmicos (Figura 3).

Figura 3 — Espectro eletromagnético.



Fonte: Adaptada de Skoog *et al.* (2006).

O rápido aquecimento e a obtenção de mais altas temperaturas (acima de 100 °C) em reações assistidas por MW indica que a maioria dos aprimoramentos de taxas reacionais relatados na literatura pode ser atribuído a efeitos térmicos ou cinéticos simples (KAPPE, 2004). Já a ocorrência de efeitos não-térmicos ainda é controversa, não sendo aceita como um efeito geral e, sim, sinérgico entre as MW e alguns materiais (NÜCHTER *et al.*, 2003). A irradiação com MW ganhou um grande espaço nos últimos anos ao ser utilizada em aplicações domésticas, industriais e médicas. As aplicações das MW voltadas para a área ambiental incluem desde remediação de solos, remediação de substâncias perigosas e resíduos bem como tratamento de águas e efluentes

(ABRAMOVITCH *et al.*, 2003; AND; ATAMAŃCZUK, 1998; LIN *et al.*, 2010; REMYA; SWAIN, 2019; WICKS; SCHULZ, 1999).

Subsequentemente, a degradação catalítica de poluentes assistida por MW se tornou um campo emergente de pesquisa (BI; WANG; JIANG, 2008; LAI *et al.*, 2008; XU *et al.*, 2019), fazendo com que uma variedade de materiais fossem desenvolvidos (BO *et al.*, 2008). Para esses fins, podem ser aplicadas sozinhas, ou seja, apenas MW (CRAVOTTO *et al.*, 2010; LIN *et al.*, 2009), combinadas com catalisadores e oxidantes (JOU, 2008b; ZHANG *et al.*, 2007) ou acopladas com AOPs (HORIKOSHI; HIDAKA; SERPONE, 2002; YANG *et al.*, 2009b). Diversos AOPs heterogêneos assistidos por MW foram estudados, devido a alguns fatores específicos. Para a catálise heterogênea, o fator responsável pela melhoria da eficiência de degradação é o mecanismo de polarização interfacial. Quando um material absorvente de radiação MW é usado, *hot spots* são formados em sua superfície, assim, produzindo aquecimento seletivo ao mesmo tempo em que a rotação molecular é estimulada. Quanto ao uso de oxidantes, a principal vantagem de sua combinação com MW é a estimulação da geração de radicais livres a partir do reagente e rápida polarização da molécula poluente (ZHANG *et al.*, 2007).

Para as reações de Fenton foi observado que o acoplamento melhorou a taxa de degradação de vários poluentes em pelo menos 50 vezes, em comparação aos processos Fenton e foto Fenton sem MW. A Tabela 2 apresenta os principais estudos neste campo. A hipótese é que a degradação melhorada é devido à decomposição de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, mas o mecanismo detalhado ainda não foi explorado (HORIKOSHI; HIDAA; SERPONE, 2002).

Tabela 2 — Principais estudos acerca de processos Fenton heterogêneo, homogêneo e foto Fenton assistidos por MW.

Autor(es)	Poluente	AOP	Condição reacional	Eficiência de degradação, % (tempo, min)	Eficiência de mineralização, % (tempo, min)	Observações
(JOU, 2008a)	Pentaclorofenol (PCP)	MW-Fenton heterogêneo (Fe ⁰)	Concentração inicial: 1000 mg L ⁻¹ . Concentração de catalisador: 0,1 a 0,5 g L ⁻¹ . Potência de MW: 700W. Temperatura: 540 °C.	99.9 (0.5)	—	Em condições similares, a eficiência de degradação sem MW foi somente de 3%.
(GROMBONI et al., 2007)	Clorfenvinfos e cipermetrina	MW-foto-Fenton	Composição do efluente: 400:1 (v/v) de água e pesticida (13.8% (m/v) Clorfenvinfos e 2.6% (m/v) cipermetrina). Volume: 10 mL. Concentração da solução de Fe ²⁺ : 2.1.10 ⁻³ mol L ⁻¹ . H ₂ O ₂ : 1.1 mol L ⁻¹ . Potência de MW: 950 W. Temperatura: 140 °C.	—	95 (4)	Sem MW, somente 86% de degradação foi observada após 5 h do processo foto-Fenton.
(YANG et al., 2009a)	Efluente farmacêutico	MW-Fenton homogêneo	DQO inicial: 49912,5 mg L ⁻¹ . Volume: 50mL. Dosagem de H ₂ O ₂ : 1300 mg L ⁻¹ . Dosagem de Fe ₂ (SO ₄) ₃ : 4900 mg L ⁻¹ . Potência de MW: 300 W. Temperatura: 28 °C. pH: 4.42.	—	57,53 (6)	O processo MW-Fenton melhorou a eficiência e a qualidade de lodo gerado, diminuindo as quantidades geradas e melhorando a biodegradabilidade do efluente.

Fonte: Adaptado de Remya e Lin, 2011.

2.4 AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA RADIAÇÃO MW EM NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA COM O OBJETIVO DE OTIMIZAR A DEGRADAÇÃO CATALÍTICA DE CONTAMINANTES

Embora atualmente muitos estudos atenham-se a poluentes persistentes e emergentes, especialmente se houver possibilidade de atividade de desregulação endócrina, a poluição das águas por corantes também é uma preocupação atual, devido à produção e uso mundialmente difundido desses compostos. Já no início dos anos 2000 dados relatavam a existência de mais de 100.000 corantes e pigmentos comercialmente disponíveis, com uma produção anual estimada de mais de 7×10^5 toneladas (GOMES, 2000; ROBINSON *et al.*, 2001). Como toda substância química, em determinadas concentrações podem ser tóxicas à saúde humana e, portanto, requerem indispensáveis cuidados quanto ao seu lançamento em corpos hídricos (Figura 4) (CAMPOS VENTURA-CAMARGO e MARIN-MORALES, 2013). Como exemplo local, no Estado do Rio Grande do Sul (RS), na região de Soledade, há um problema ambiental gerado pelo descarte de efluentes líquidos provenientes do tingimentos de ágatas com corantes orgânicos.

Figura 4 — Rio Jian (China) em 2011.



Fonte: disponível em <<https://dailym.ai/2Or3Z7F>>.

Os corantes são amplamente utilizados, além de nas indústrias de beneficiamento de águas, também nas indústrias alimentícia, farmacêutica, gráfica, têxtil, tingimento industrial, fotográfica, cosmética, petroquímica, do couro, como aditivos em produtos petrolíferos, dentre outros setores (CHENG, 2017; CI, 2019; FESSENDEN e FESSENDEN, 1990).

Para aplicações industriais, um corante desejável é aquele altamente estável na presença de luz, resistente a lavagens e enxagues e resistente ao ataque microbiano (BANAT *et al.*, 1996), as mesmas características indesejáveis de se ter em um efluente. A ocorrência de compostos corantes em corpos d'água diminui a penetração da luz solar, reduzindo a taxa global de fotossíntese de algas e outras espécies aquáticas, a solubilidade de gases e a transparência da água, mesmo em baixas concentrações ($<0,05 \text{ mg L}^{-1}$) (Figura 5).

Figura 5 — Rio Citara (Java, Indonésia) em 2014.



Fonte: disponível em <<https://dailym.ai/2Hgq200>>.

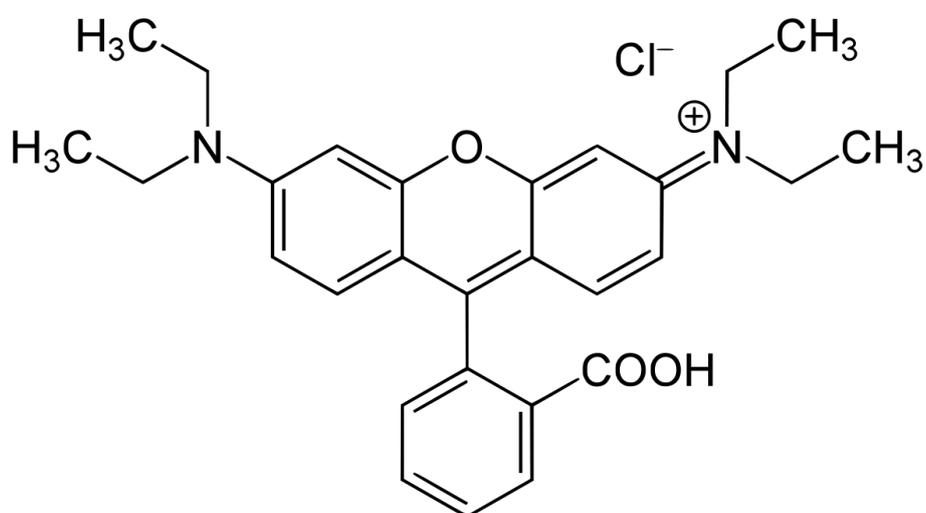
Estes efeitos acarretam em menores taxas de oxigênio dissolvido, que acabam prejudicando a qualidade da água, causando uma grande variedade de efeitos deletérios para os ecossistemas. Uma vez que não são facilmente

degradáveis em condições naturais, eles não são facilmente removidos das águas residuais por métodos convencionais de tratamento de efluentes (BROWN e DE VITO, 1993). Devido a estas e outras características discutidas anteriormente, bem como se tratar de um problema ambiental real, a degradação de corantes pode ser utilizada como parâmetro indicador dos efeitos químicos e da atividade de um material catalítico.

2.4.1 Rodamina B

Rodamina é um nome genérico para uma família de compostos orgânicos chamados de fluoronas, que possuem coloração rosa avermelhado intenso, apresentando fluorescência. A Rodamina B (RhB, do inglês *Rhodamine B*), $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ - $479,02 \text{ g mol}^{-1}$ (Figura 6), origina soluções que são utilizadas como corantes-traço para determinação de vazão e direção de fluxos de água (FORSTER *et al.*, 2012), para tingimentos na indústria têxtil (SARATALE *et al.*, 2011) e no tingimento de pedras com fins de beneficiamento (MISTURA *et al.*, 2019). Além disso, a RhB é aplicada como reagente analítico para a detecção e determinação de metais. Foi utilizada como corante de alimentos por diversos anos, mas foi proibida por ser carcinogênica (ALHAMEDI; RAUF; ASHRAF, 2009).

Figura 6 — Representação da Molécula de RhB.



Fonte: Adaptada de Ramette e Sandell (1956).

O problema ambiental do lançamento de efluentes contendo RhB inicia pelo fato de sua solubilidade em água ser de, aproximadamente, 15 g L⁻¹ e em álcool etílico de 70 g L⁻¹. Estas elevadas concentrações são atingidas em temperaturas relativamente baixas, a 20 °C (CASEY e QUITEVIS, 1988). Isto acarreta em uma alta mobilidade aquática, fazendo com que o poluente seja capaz de espalhar-se por recursos hídricos muito rapidamente. Ainda, apresenta risco para os olhos, é nociva em contato com a pele e por ingestão, bem como tóxica para organismos aquáticos, podendo causar danos a longo prazo (NESTMANN *et al.*, 1979).

2.5 MW E NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA

A relação entre o uso de radiação MW e magnetita é bem estabelecida na área de produção de materiais, onde foram reportadas diversas sínteses bem sucedidas (WANG; ZHU; RUAN, 2007; ZHANG *et al.*, 2010). Materiais absorventes de MW refinados em nanoescala são conhecidos por possuírem propriedades eletromagnéticas superiores aos materiais de tamanhos convencionais, mas investigações sobre sua forma e dependência de tamanho em relação ao desempenho de absorção de MW são insuficientes (ZHAO; ZHANG; OU, 2019).

Alguns fenômenos envolvendo a magnetita sob um campo onde MW são aplicadas já foram estudados, como a formação de bolhas e absorção de energia em processos de aquecimento (ASAKUMA; NAKATA; SAPTORO, 2017; BONYUET; NARANJO; GONZÁLEZ, 2017). Mais recentemente, em 2019, foi reportado o tratamento de lodo oleoso de moinho de rolos utilizando MW, onde os resíduos de óxidos de ferro presentes no próprio efluente sólido atuaram como catalisador, incluindo magnetita (GOMEZ *et al.*, 2019). Apesar de o acoplamento de MW e AOPs já ter sido reportado desde o início dos anos 2000 (REMYA; LIN, 2011), não há estudos que relatem o uso de nanopartículas de magnetita como catalisador em reações Fenton assistidas por MW, bem como investigações acerca de seu mecanismo reacional.

3 OBJETIVOS

3.1 GERAL

- Avaliar os efeitos da radiação MW na atividade heterogênea e estabilidade química de nanopartículas de magnetita visando a otimização de sua aplicação em Processos Oxidativos Avançados.

3.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanopartículas de magnetita;
- Caracterizar o material obtido através de difração de Raios X (XRD, do inglês *X-Ray diffraction*) espectroscopia na região do infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR, do inglês: *Fourier transformed infrared*), isotermas de Brunauer, Emmett, Teller (BET) e Barrett, Joyner, Halenda (BJH), análise de magnetômetro de amostra vibrante (VSM, do inglês: *vibrating sample magnetometer*), microscopia de força atômica (AFM, do inglês: *Atomic force microscopy*), microscopia eletrônica de varredura (SEM, do inglês: *scanning electron microscopy*), microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês: *transmission electron microscopy*) e espectroscopia de refletância difusa no Ultravioleta e Visível (DRS UV-Vis, do inglês: *diffuse reflectance spectroscopy in Ultraviolet and Visible*);
- Realizar testes iniciais e posteriormente otimizar as condições reacionais de pH, massa de catalisador e dosagem de H₂O₂ através do uso de planejamento fatorial;
- Avaliar a interação entre a nano-Fe₃O₄ e RhB por meio de diferentes parâmetros;
- Verificar a eficiência em relação a remoção de cor da solução através de espectrofotometria UV-Vis, degradação de composto corante RhB através de UHPLC-DAD e mineralização obtida no processo otimizado através de análise de carbono orgânico total (TOC, do inglês *total organic carbon*);

- Caracterizar os principais fragmentos moleculares oriundos do processo de degradação da RhB em diferentes tempos reacionais empregando LC-MS/MS e GC-MS/MS;
- Avaliar a capacidade de reuso das nano-Fe₃O₄ nas condições otimizadas e
- Propor um mecanismo de ativação da atividade catalítica das nano-Fe₃O₄ sob irradiação MW bem como verificar o mecanismo de degradação do corante alvo.

4 METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DA NANO- Fe_3O_4

O catalisador foi sintetizado pelo método de precipitação química, conforme descrito na literatura por Panneerselvam, Morad e Tan (2011). Foram preparadas duas soluções. Para a solução 1, em um béquer de 500 mL, 21,89 g de sulfato de ferro II e amônio hexahidratado e 56,55 g de nitrato de ferro onahidratado foram adicionados a 350 mL de água. A solução foi agitada e aquecida até atingir 80 °C, em chapa de aquecimento. Para a solução 2, ao se adicionar 210 mL de NH_4OH em 140 mL de água, foram preparados 350 mL de solução de hidróxido de amônio diluído. A solução 2 foi adicionada sobre a solução 1, sob aquecimento, gota a gota. Após o término da adição da segunda solução, o sistema foi mantido em 80 °C por 90 min.

Pôde-se observar a formação de material no fundo do béquer, sendo este filtrado e lavado com água destilada para remover possíveis impurezas. O material foi seco em estufa, a 80 °C por 24 h, sendo posteriormente moído em almofariz e pistilo de ágata.

4.2 CARACTERIZAÇÕES DO MATERIAL OBTIDO

4.2.1 XRD

A caracterização da estrutura cristalina do material sintetizado foi realizada em difratômetro Rigaku Miniflex 300. As condições operacionais foram radiação Cu- $K\alpha$ a 30 kV e 10 mA, com passo (2θ) de 0,03° e um tempo de contagem de 0,5 s por passo. O tamanho médio do cristalito Fe_3O_4 foi determinado através da equação de Debye-Scherrer (Eq. 5):

$$D = K \lambda / (\beta_{1/2} \cos \theta) \quad (5)$$

Onde, D corresponde ao tamanho médio do cristalito, K é a constante de Scherrer (0,9), λ é o comprimento de onda dos raios-X incidentes (0,1541862

nm), $\beta_{1/2}$ é a largura do pico a meia altura e θ corresponde à posição do pico (neste trabalho, $2\theta = 35,49^\circ$).

4.2.2 FTIR

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em um espectrômetro Shimadzu modelo Prestige-21, na faixa de 4500 a 450 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 128 varreduras. 1 mg de cada amostra foi misturado com 100 mg de KBr seco e, posteriormente moídos em um gral de ágata liso e prensados em molde circular, seguindo para a análise.

4.2.3 BET e BJH

A área de superfície específica, BET, e a distribuição do tamanho dos poros, BJH, foram obtidas a partir de medidas de isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K e com pressão relativa (p/p_0) variando de 0 a 0,99, em um analisador de área superficial e porosidade marca Micrometrics modelo Asap 2020. O pré-tratamento consistiu em aquecimento da amostra a 200 °C para eliminação de umidade.

4.2.4 VSM

As análises por VSM foram realizadas no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos (LMMM), do departamento de Física da UFSM. O equipamento foi previamente calibrado com uma amostra padrão de Níquel. As amostras analisadas tiveram suas massas medidas em balança de precisão, sendo 6,8 mg. O material foi medido em temperatura ambiente, em um campo magnético aplicado que variou até 6 kOe.

4.2.5 AFM

As amostras analisadas por AFM foram diluídas em acetona e colocadas em pequenos quadrados de mica fresca clivada, dando origem a imagens em microscopia de força magnética. A topografia foi registrada por um microscópio

Park NX10 (Park Systems, Suwon – Coréia), equipado com software SmartScan versão 1.0.RTM11a. As medições foram conduzidas utilizando uma sonda de silício monolítica altamente dopada com revestimento de alumínio refletivo (PPP-NCHR, Nanosensors, Neuchâtel – Suíça) com uma frequência de ressonância nominal de 320 kHz e uma constante de força de 42 N m⁻¹. Todas as medidas foram feitas sob condições de temperatura ambiente de 21 ± 50 °C e umidade relativa de 55 ± 10% com uma taxa de varredura de 0,7 Hz. As imagens foram tratadas *offline* usando o software XEI versão 4.3.4Build22.RTM1.

4.2.6 SEM e TEM

Para se observar a morfologia e composição do material as análises por SEM foram realizadas em microscópio Zeiss Sigma 300 VP equipado com filamento de emissão de campo equipado com coluna Gemini. Considerando-se o caráter magnético do material, para uma melhor visualização do tamanho de partícula também foram realizadas caracterizações por TEM empregando microscópio JEOL JEM-1011.

4.2.7 DRS UV-Vis

Para se determinar o *band gap* do material sintetizado foram utilizadas medidas obtidas por espectroscopia de Refletância Difusa, em um espectrômetro Shimadzu modelo UV-2600 Plus. A partir dos espectros obtidos a energia óptica de *band gap* (E_g) é calculada pelo método de Kubelka Munk (6), onde R_∞ é refletância difusa dos materiais analisados (R_∞ = R_{amostra}/R_{padrão}) e F(R_∞) é a função de Kubelka-Munk.

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (6)$$

A energia de *band gap* é calculada então pela equação 7, onde a variação de (F(R_∞) · hν)² versus hν é plotada, e a linha reta que alcança a extremidade

do plotado é estendida até o eixo x ($h\nu$) para se obter os valores de E_g (LAVAND e MALGHE, 2015).

$$(F(R_{\infty}) \cdot h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \quad (7)$$

Onde:

h , Constante de Planck

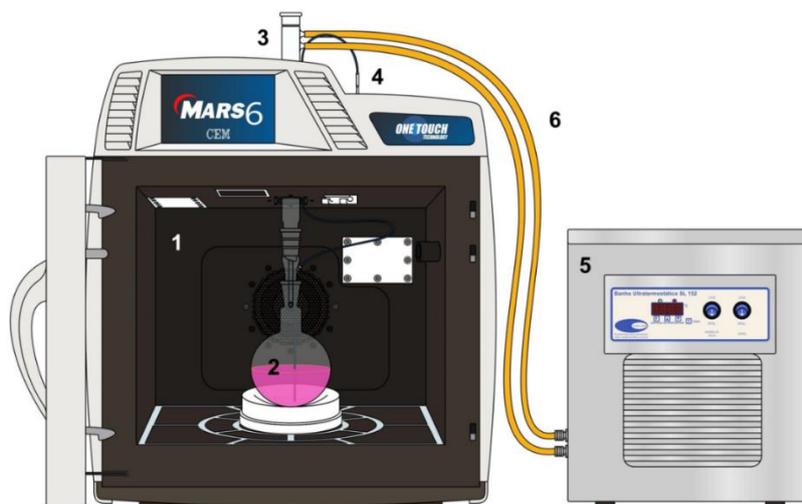
ν , Frequência (Ni)

A , Constante de Arrhenius (0,509)

4.3 PROCESSO REACIONAL

Todas as reações foram realizadas em um reator de MW CEM modelo Mars 6, conforme o esquema abaixo (Figura 7), onde 1 é reator de MW, 2 é um balão de fundo redondo de capacidade de 1 L, 3 é um condensador serpentina, 4 é o termopar acoplado ao reator, 5 é o banho termostático, e 6 é o fluxo de entrada e saída de água. Note-se que o condensador é aberto, porque é uma reação a pressão atmosférica, entretanto, perdas de volume não foram observadas bem como evaporação das soluções.

Figura 7 — Representação do sistema de reator de MW empregado.



Fonte: Autora.

4.4 TESTES PRELIMINARES

4.4.1 Adsorção

Para verificação da eficiência de adsorção do material foi adicionado 0,1 g de Fe_3O_4 em 100 mL (1 g L^{-1}) de solução, contendo 20 mg L^{-1} de RhB, em pH 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8. Todos os experimentos foram realizados na ausência de luz. Foi monitorada a descoloração de soluções por 48 h.

4.4.2 Avaliação da influência da temperatura, pH, intensidade de MW e concentração de H_2O_2 e de nano- Fe_3O_4

Primeiramente a eficiência de descoloração foi verificada em pH 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8, onde as condições reacionais foram concentração de RhB de 20 mg L^{-1} , massa de catalisador de $0,04 \text{ g L}^{-1}$ com a adição de 10 mL de peróxido de hidrogênio 30%, aquecimento da solução a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e a potência da radiação MW utilizada foi de 900 W. Após obtenção da faixa de pH ótima, os demais parâmetros foram variados. Para verificação do efeito da temperatura a reação foi realizada com e sem aquecimento (100 ou $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Os experimentos foram realizados como descrito na Tabela 3. Também foram realizados experimentos utilizando cada variável isoladamente.

Tabela 3 — Esquema de experimentos realizados.

Parâmetro verificado	Condição reacional adotada			
	Catalisador	$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$	Temperatura	Radiação MW
Catalisador	Não	Sim	Sim	Sim
$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$	Sim	Não	Sim	Sim
Temperatura	Sim	Sim	Não	Sim
Radiação MW	Sim	Sim	Sim	Não

Fonte: Autora.

4.4.3 Parâmetro $[\text{H}_2\text{O}_2]$ /Mineralização

A partir dos resultados obtidos nos ensaios anteriores foi verificada a necessidade de diminuição e otimização do volume de H_2O_2 utilizado nos

experimentos. Foi adotado, então, o parâmetro $[H_2O_2]/\text{Mineralização}$, ou seja, a quantidade mínima de peróxido necessária para mineralização total da RhB a partir de cálculo estequiométrico.

4.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Buscando-se obter as condições reacionais ótimas em um menor número de experimentos, foi utilizado um planejamento experimental 2^3 . As variáveis estudadas foram pH, massa de catalisador e razão $[H_2O_2]/\text{Mineralização}$ (Tabela 4).

Tabela 4 — Valores utilizados para construção do planejamento.

Variável	Código	-1,68	-1	0	1	1,68
pH	X_1	2	2,4	3	3,6	4
Massa de catalisador	X_2	0,27	0,32	2,4	0,48	0,54
$[H_2O_2]/\text{Mineralização}$	X_3	1	1,4	2	2,6	3

Fonte: Autora.

4.6 CINÉTICA

Com o objetivo de obter as curvas cinéticas, os ensaios foram realizados em triplicata, com solução de corante de concentração inicial de 300 mg L^{-1} . Foram retiradas alíquotas de 2,5 mL a cada 5 minutos, em um intervalo de 30 minutos. A concentração de corante presente nas amostras foi determinada conforme item 4.8.1.

4.7 AVALIAÇÃO DE REUSO

Posterior a obtenção da condição reacional ótima, a eficiência de reuso do catalisador foi avaliada. Os experimentos consistiram na remoção do material do reator através de separação magnética, que foi seco em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h. Os parâmetros avaliados foram: remoção de cor e perda de massa. O material foi caracterizado novamente por XRD, VSM, AFM e SEM após 15 reciclos.

4.8 MONITORAMENTO REACIONAL

4.8.1 Espectrometria de absorção Ultravioleta e Visível – UV-Vis

A concentração de corante foi determinada através de avaliação em espectrometria de absorção UV-Vis, em comprimento de onda de máxima absorbância do corante utilizado (554 nm) e também foram realizadas varreduras espectrais (entre 190 e 1110 nm) para se observar o surgimento e desaparecimento de demais bandas. Utilizou-se espectrômetro Shimadzu UV-2600.

4.8.2 Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS)

Para verificar se houve lixiviação de íons ferro do catalisador e, por consequência, se a degradação do corante foi realizada por um processo heterogêneo ou homogêneo, as concentrações de ferro presente nas soluções estudadas foram monitorados através do uso de Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*) com espectrômetro Agilent Technologies 240 FS AA.

4.8.3 TOC

A eficiência de mineralização do processo foi medida em equipamento TOC-L_{CPH/CPN} (Shimadzu) com ASI-L (amostrador automático, do inglês *autosampler injector*) e TNM-1 (unidade para medição de nitrogênio total, do inglês *measurer of total nitrogen unit*). Foi medida a concentração de carbono total (TC, do inglês *total carbon*), carbono inorgânico (IC, do inglês *inorganic carbon*) e carbono orgânico total (TOC, do inglês *total organic carbon*) em solução aquosa, através do método de combustão oxidativa com determinação por infravermelho dispersivo. Também foram realizadas medições de nitrogênio total (TN, do inglês *total nitrogen*), com o instrumento fazendo uso do método de combustão oxidativa com determinação por quimiluminescência.

4.9 MECANISMOS ENVOLVIDO

4.9.1 Mecanismo de atividade catalítica das nanopartículas de Fe₃O₄

Através dos demais monitoramentos executados e estudos realizados o mecanismo de atividade catalítica do material utilizado foi proposto.

4.9.2 Mecanismo de degradação da RhB

O mecanismo de degradação do poluente de interesse foi estudado por cromatografia líquida de alta performance acoplada à espectrometria de massas em série (LC-MS/MS, do inglês: *liquid chromatography with tandem mass spectrometry*), cromatografia líquida de alta performance com detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD, do inglês *high-performance liquid chromatography with diode array detection*) e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas em série (GC-MS/MS, do inglês *gas chromatography with tandem mass spectrometry*).

4.9.2.1 LC-MS/MS

A identificação dos intermediários foi feita por LC-MS/MS com fonte de ionização por electrospray (ESI, do inglês *Electrospray Ionization*). As amostras foram separadas em coluna Beta Basic-18 (150 x 2,1 mm) em uma vazão de 0,2 mL min⁻¹ sob condições isocráticas. O modo de ionização utilizado foi positivo e a fase móvel foi metanol-água (60:40, v/v). 20 µL dos extratos foram injetados.

4.9.2.2 HPLC-DAD

Os intermediários N-desetilados foram detectados por HPLC (Agilent 1200) equipado com detector de arranjo de diodos UV-vis, utilizando uma coluna de fase inversa C18 (150 x 4,6 mm, 5 µm, Phenomenex). Acetato de amônia e metanol foram utilizados como tampão na fase móvel. A eluição gradiente foi programada da seguinte forma: O metanol foi utilizado a 55% e essa proporção foi mantida por 10 min, então aumentou de forma constante para 65% durante

0,5 min, mantida em 65% por 12,5 min e de volta a 55% nos últimos 10 min. A vazão da fase móvel foi de 1,0 mL min⁻¹ e o volume de injeção da amostra foi de 50 µL.

4.9.2.3 GC-MS/MS

Os intermediários foram detectados por GC (Thermo Finnigan Trace), em interface com um espectrômetro de massas Polaris Q (GC/MS, Thermo, Finnigen, EUA). O processo de pré-tratamento foi: a solução tratada foi filtrada e o pH ajustado para 2,0 com HCl a 10%. 25 mL de solução obtidos foram extraídos com 25 mL de diclorometano por três vezes e a solução extraída foi desidratada utilizando sulfato de sódio anidro. Depois, a solução desidratada foi concentrada para 1 mL em rotaevaporador. Em seguida, foi realizada trimetilsililação 50 °C por 30 min., utilizando 0,5 mL de bis (trimetilsilil) trifluoroacetamida (BSTFA). 1,0 µL de amostra final foi injetada automaticamente no GC equipado com coluna DB-5MS (coluna capilar de sílica fundida, 30 m × 0,25 mm, espessura de filme de 0,25 µm com polisilano-siloxano equivalente a 5%), em modo *splitless*. O MS foi operado com impacto de elétrons (EI, do inglês, *Electron Impact*) de 70 eV em modo íon positivo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE DO CATALISADOR

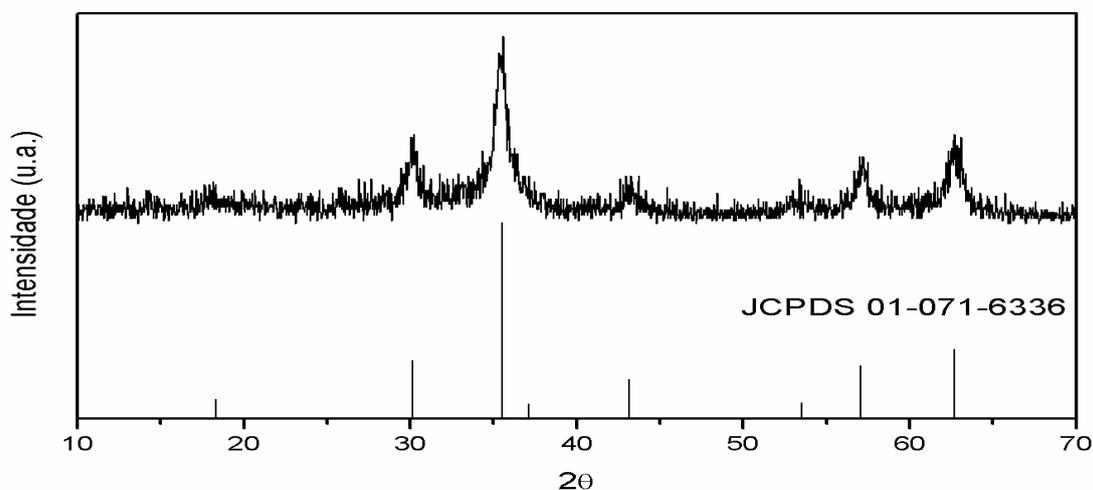
Para o procedimento descrito no item 4.2 foi calculado um rendimento teórico de 100% equivalente a 16,2075 g de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$, tendo-se um rendimento experimental de 99,68% equivalente aos 16,1560 g obtidos.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

5.2.1 XRD

O difratograma obtido foi comparado com os padrões disponíveis em biblioteca JCPDS (Figura 8), tendo seus picos de máxima intensidade compatíveis com o *card number* 01-071-6336, para magnetita. Os picos de difração (30, 35, 43, 53, 57, 63) correspondem a estrutura cúbica de face centrada, indicando que foram obtidas majoritariamente nanopartículas de magnetita. Os cálculos realizados pela equação de Scherrer demonstraram que o tamanho de partícula médio obtido foi de 10,62 nm.

Figura 8 — Difratograma da amostra sintetizada.

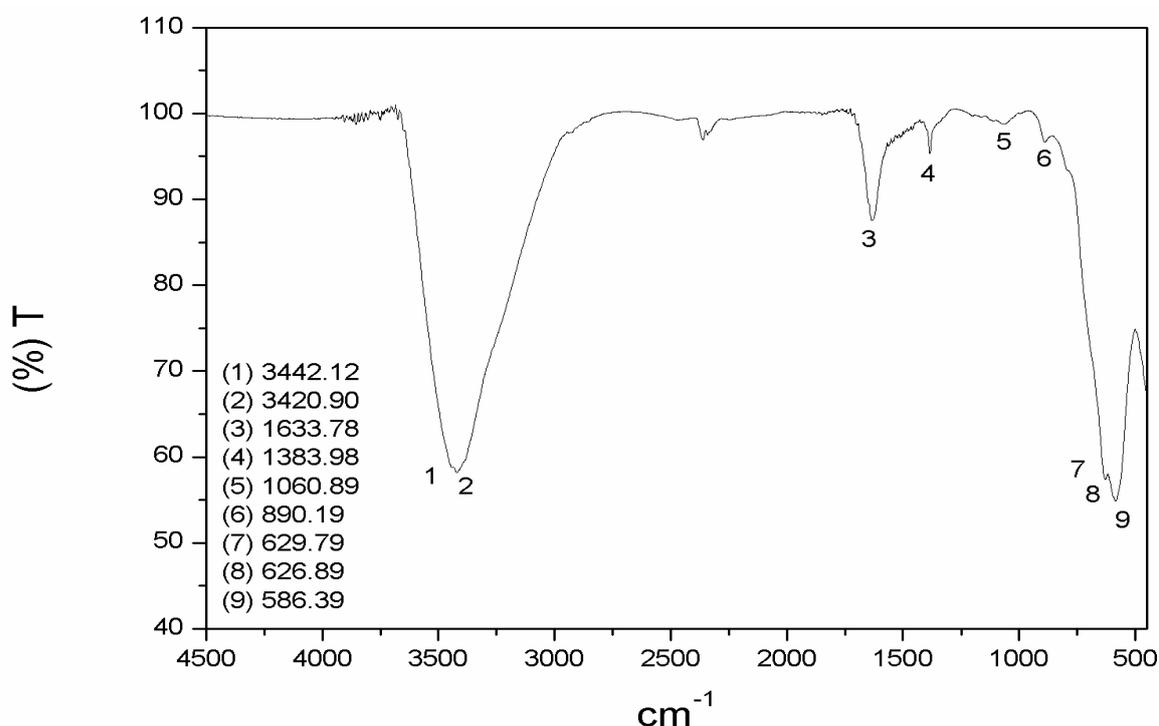


Fonte: Autora.

5.2.2 FTIR

A Figura 9 apresenta o espectro de FTIR do material obtido pela síntese descrita no item 4.4. As bandas de estiramento (ν) e deformação (δ) da ligação Fe—O correspondentes à magnetita ocorrem na região entre 400 cm^{-1} e 650 cm^{-1} . Através de uma ampliação dessa região pode-se identificar três bandas em $629,79$, $626,89$ e em $586,39\text{ cm}^{-1}$ (ZHENG *et al.*, 2011).

Figura 9 — Espectro obtido por FTIR para amostra de magnetita sintetizada pelo método de precipitação alcalina.



Fonte: Autora.

A intensa banda em $586,39\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída ao modo T1u ativo em IR, correspondendo a vibração das ligações entre $\text{Fe}^{2+}\text{—O}^{2-}$ (ROWAN; PATTERSON; GASPAROV, 2009). O pico de separação em $629,76$ e em $626,89\text{ cm}^{-1}$ é pela degeneração de simetria nos sítios octaédricos. Ainda, podem-se observar também bandas em $1633,78$ e $3420,90\text{ cm}^{-1}$ correspondentes à deformação δOH e estiramento νOH . Ainda, ombros em $1383,98$ e $1060,89\text{ cm}^{-1}$,

que podem estar associados à presença de impurezas (BOCANEGRA-DIAZ; MOHALLEM; SINISTERRA, 2003; LIANG *et al.*, 2016).

5.2.3 BET e BJH

Os parâmetros texturais encontram-se na Tabela 5. A Figura 10 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ da amostra de magnetita, enquanto na Figura 11 pode-se observar sua curva de distribuição de tamanho de poros.

Tabela 5 — Propriedades físicas da amostra de magnetita.

	Área (m ² g ⁻¹)			Volume de Poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio dos poros (nm)
	BET	t-plot Microporosa	t-plot Externa	Mesoporos	
Fe ₃ O ₄	143,56	0,69	142,86	0,39	10,2

Fonte: Autora.

Figura 10 — Isotermas de adsorção e dessorção de N₂.

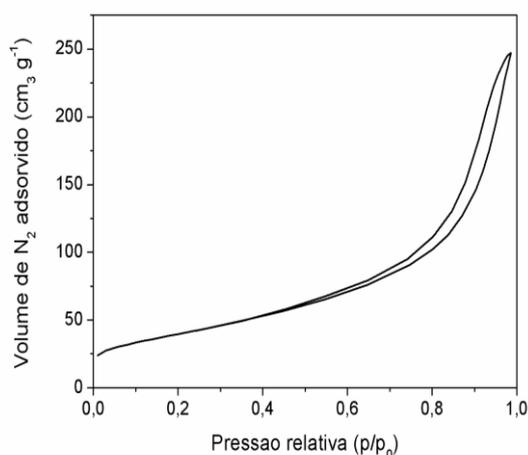
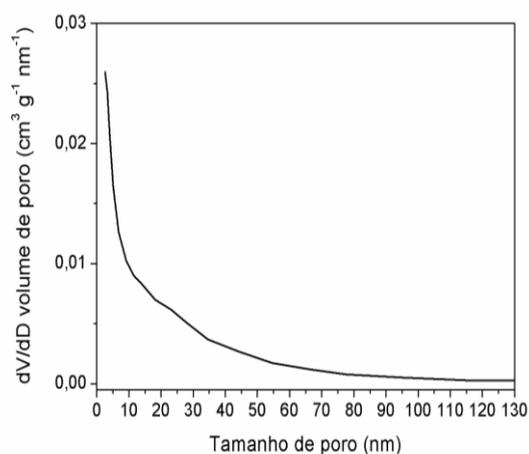


Figura 11 — Distribuição de tamanho de poro.



Fonte: Autora.

Na Figura 10 pode-se observar que as isotermas do material sintetizado são do tipo IV (SING et al., 1985), com um grande *loop* de histerese, acima da região onde $p/p_0 = 0,4$, que indica um material de estrutura mesoporosa. Enquanto isso, na Figura 11, pode-se perceber que a amostra analisada possui tamanho de poros distribuídos predominantemente na região mesoporosa, mas também possui poros em regiões macroporosas.

5.2.4 VSM

O perfil de magnetização é condizente com a literatura, como obtido por Gokhale *et al.* (2014). A saturação da magnetização do material sintetizado se deu em torno de 35 emu g^{-1} . Este valor é inferior ao valor de saturação da magnetização de partículas em escala micrométrica de magnetita (89 emu g^{-1}), mas deve-se levar em consideração a eficiência em relação a massa de material, que é mais elevada para a escala nanométrica (CARUNTU; CARUNTU; O'CONNOR, 2007). A coercitividade das nanopartículas obtidas foi de 30 Oe , um valor elevado em relação às demais nanopartículas de Fe_3O_4 de tamanhos entre $9,8$ e $16,5 \text{ nm}$, mas que ainda assim também pode ser atribuído ao estado misto compreendendo os estados supermagnéticos e ferromagnéticos (JEUN *et al.*, 2012). O gráfico (Figura 24) contendo os resultados obtidos encontra-se na seção 5.8.2, juntamente com os resultados obtidos após o 15º reciclo.

5.2.5 AFM

Através das medições realizadas por AFM foi possível obter dados acerca da rugosidade da amostra (R_a), dimensão fractal (D) e área superficial. Na Figura 12, caracterização inicial, pode-se observar que a magnetita apresenta uma estrutura de topografia homogênea, onde R_a é igual a $66,836 \text{ nm}$, D é $2,158$ e a área superficial é de $4,69 \text{ } \mu\text{m}^2$. Ainda, conforme representado no gráfico na Figura 13, a altura da amostra não apresenta grandes variações quando comparada em diferentes pontos ao longo da varredura.

Figura 12 — Caracterização inicial.

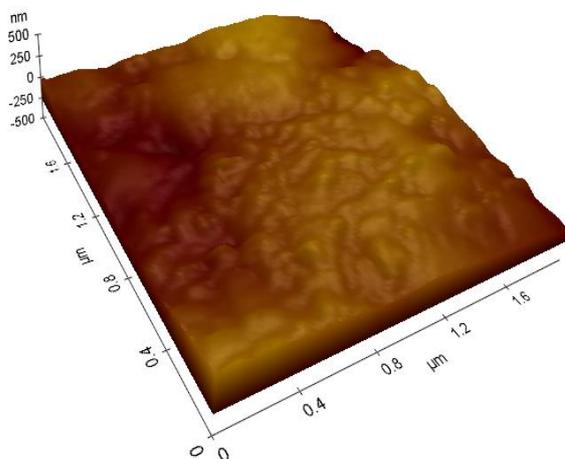
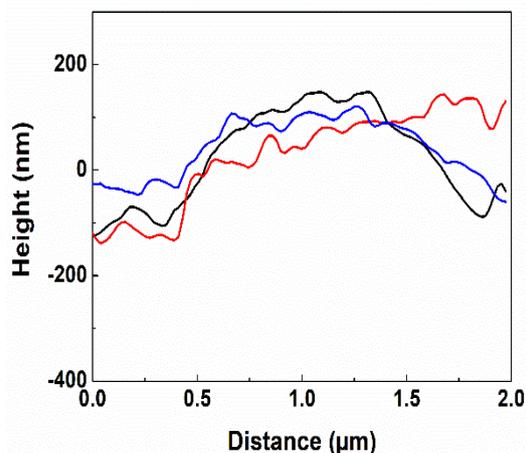


Figura 13 — Altura da amostra em diferentes pontos.



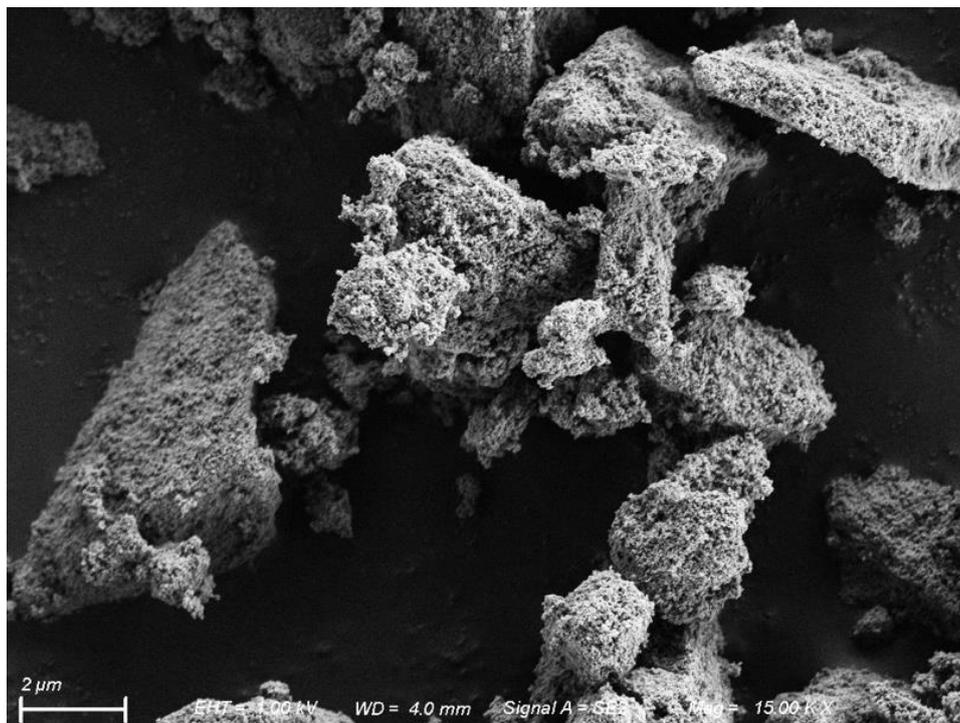
Fonte: Autora.

5.2.6 SEM e TEM

As imagens obtidas através de SEM demonstram as partículas distribuídas de formas e tamanhos irregulares, podendo-se observar aglomerações de partículas menores de magnetita sobre partículas maiores (Figura 14), característica do material, como demonstrado em estudos anteriores por Legodi e Dewaal (2007) e Awwad e Salem (2013). Ainda, as imagens obtidas são condizentes proporcionalmente aos valores obtidos nas análises de BET e BJH (HENRIQUES, 2012).

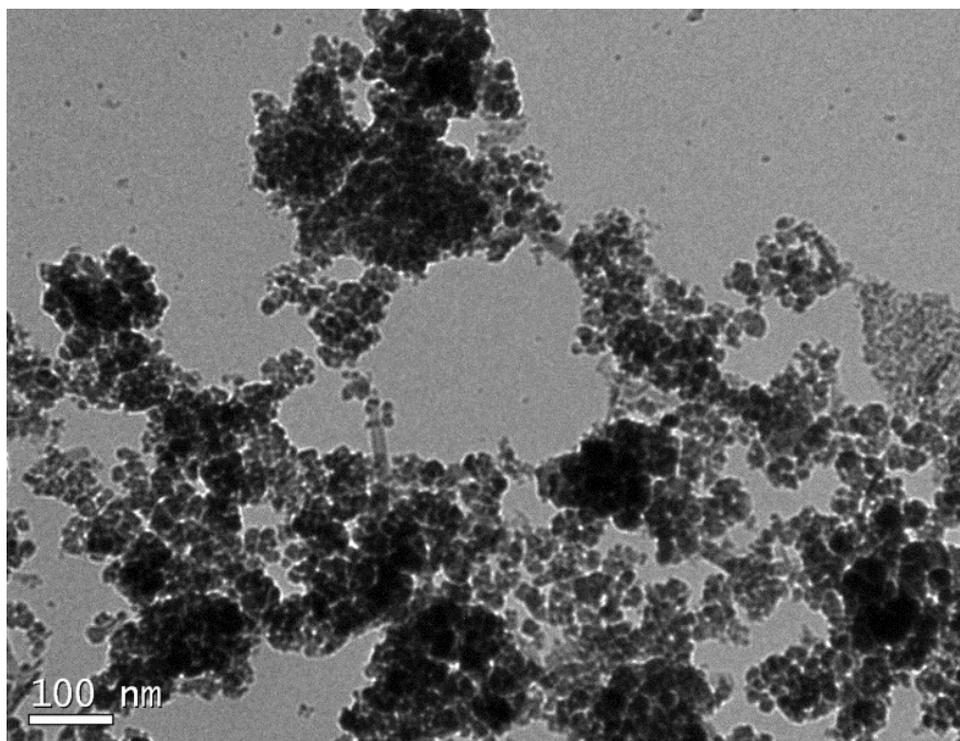
As imagens obtidas por TEM demonstram a agregação das nanopartículas por todo o filme, na Figura 15. Não existe um arranjo regular das partículas e a aglomeração de massa é visível. As partículas individuais são de forma esférica. O tamanho de partícula estimado a partir das micrografias de TEM é de 8-11 nm, condizente com os valores obtidos a partir da equação de Scherrer para XRD. A análise também demonstrou que o tamanho das partículas é homogêneo. O mesmo comportamento já foi reportado anteriormente (CAI; WAN, 2007; DOMINGOS *et al.*, 2019; MA *et al.*, 2003; ZHANG; HE; GU, 2006).

Figura 14 — Imagens obtidas por SEM da magnetita sintetizada.



Fonte: Autora.

Figura 15 — Imagem obtida por TEM das nanopartículas de magnetita.

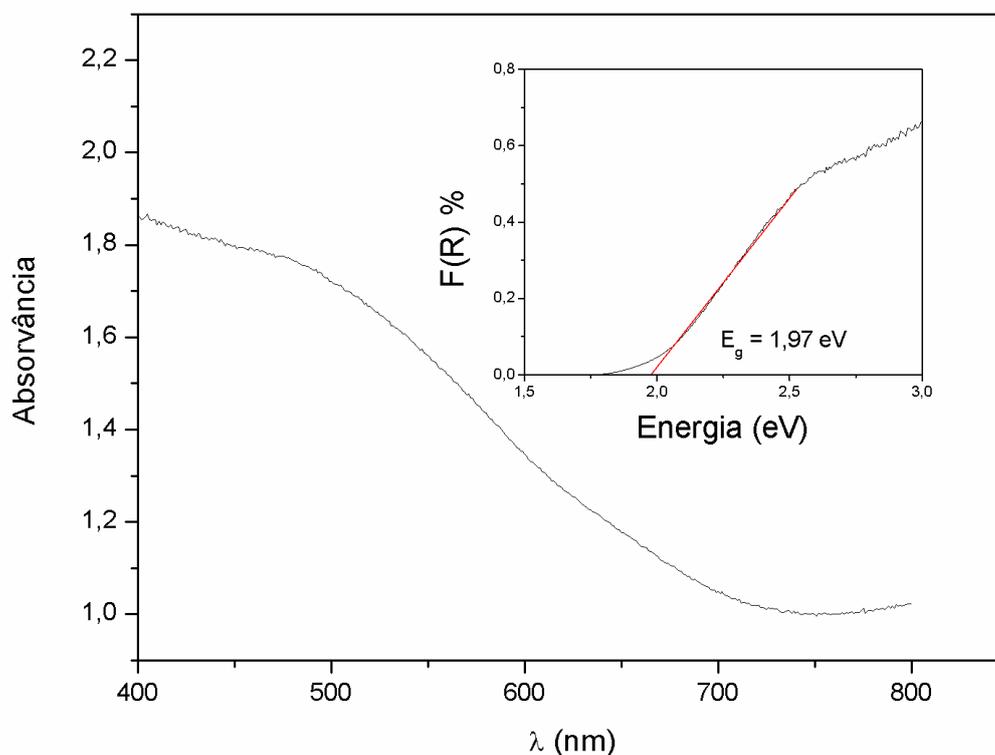


Fonte: Autora.

5.2.7 DRS UV-Vis

Os resultados obtidos pelo método de Kubelka-Munk indicaram um valor de *band gap* de 1,97 eV (Figura 16). Para a magnetita são aceitáveis valores de *band gap* inferiores a 3 eV, que podem variar de acordo com o tamanho da partícula obtida. Considerando-se um tamanho de partícula de 10,62 nm (item 5.3.1) o valor de *band gap* é condizente com demais valores obtidos na literatura, como por exemplo em estudos anteriores feitos por El Ghandoor *et al.* (2012), Liu e Di Valentin (2017) e por Mallick e Dash (2013).

Figura 16 — Espectro de refletância difusa.



Fonte: Autora.

5.3 Processo reacional

O sistema proposto, demonstrado no item 4.4, se mostrou eficiente frente as necessidades experimentais, proporcionando condições adequadas a todos os ensaios realizados. Dada a proposta de uso de um catalisador magnético, foi

estudada a viabilidade de retirada do material através do uso de um ímã. Na Figura 17A pode-se observar o comportamento das partículas de Fe_3O_4 no reator, primeiramente aglomeradas na solução aquosa já tratada pelo processo proposto neste trabalho. Na Figura 17B está disposto seu comportamento ao interagir com um campo magnético (ímã) colocado fora do reator, após o uso, demonstrando que suas propriedades magnéticas se mantêm após a catálise – também verificado por VSM, conforme item 5.3.4. Já na Figura 17C está registrado o comportamento do material na retirada do ímã, sendo que este dispersa-se brevemente e volta a aglomerar-se no centro do reator.

Figura 17 — Demonstração do comportamento do material sintetizado após o uso frente a aplicação de um campo magnético para sua retirada.



Catalisador (Fe_3O_4) sólido em solução.

Comportamento do material, após uso em catálise, sob aplicação do campo magnético.

Comportamento do material quando é retirado o ímã.

Fonte: Autora.

5.4 TESTES PRELIMINARES

5.4.1 Adsorção

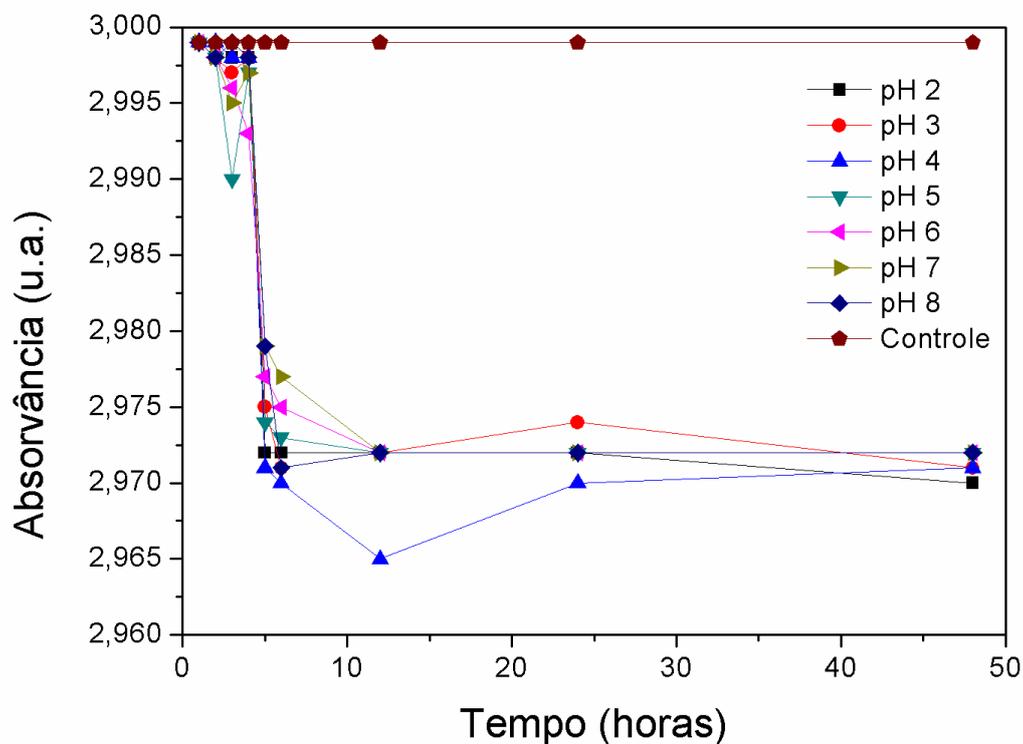
A eficiência de adsorção da magnetita foi menor que 1%, em toda a faixa de pH estudada. Os resultados encontram-se na Tabela 6. Ao longo do monitoramento também foi mantida uma solução controle, em pH 4, sem adição de magnetita (Figura 18).

Tabela 6 — Eficiência de remoção de cor por adsorção da magnetita.

Tempo (h)	Eficiência (%)						
	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8
1	0	0	0	0	0	0	0
2	0,03	0,03	0	0,03	0,03	0,03	0,03
3	0,03	0,06	0,03	0,30	0,10	0,13	0
4	0,03	0,03	0,03	0,06	0,20	0,06	0,03
5	0,90	0,80	0,93	0,83	0,73	0,66	0,66
6	0,90	0,93	0,96	0,86	0,80	0,73	0,93
12	0,90	0,90	1,13	0,90	0,90	0,90	0,90
24	0,90	0,83	0,96	0,90	0,90	0,90	0,90
48	0,96	0,93	0,93	0,90	0,90	0,90	0,90

Fonte: Autora.

Figura 18 — Monitoramento da absorvância das soluções em 554 nm.



Fonte: Autora.

Na literatura são relatados resultados acerca de seu uso em materiais adsorventes híbridos, devido às suas propriedades magnéticas, bem como sobre as propriedades adsorventes da magnetita. Por exemplo, um estudo por Daou *et al.* (2007) demonstra as propriedades de adsorção de íons fosfato por nanopartículas baseadas em magnetita, enquanto Yean *et al.* verificaram qual era o efeito da variação do tamanho das partículas de magnetita na adsorção de arsenito e arsenato (2005). Ainda, as propriedades adsorventes da magnetita são conhecidas há muito tempo, como em estudos por Milonjić, Kopečni e Ilić (1983) e Udovic e Dumesic (1984). Entretanto, a maior parte dos resultados reportam o uso da magnetita para adsorção de íons, ou combinada com outros materiais que acabam sendo responsáveis majoritariamente pela eficiência da adsorção (BELACHEW; DEVI; BASAVAI AH, 2016; CHENG *et al.*, 2012; QIN *et al.*, 2014).

Ainda, um estudo de 2015 por Wan e colaboradores verificou a adsorção e degradação heterogênea de RhB na superfície de material bentonítico magnético, onde a magnetita e o híbrido sintetizado pelos autores foram comparados. Os resultados demonstraram que, frente a moléculas maiores, a capacidade de adsorção da magnetita, por si só, não é suficiente para atingir um nível significativo de eficiência de remoção.

5.4.2 Avaliação da influência da temperatura, pH, intensidade de MW e concentração de H₂O₂ e de nano-Fe₃O₄

Em 1956, Ramette e Sandell estudaram o equilíbrio químico da RhB, demonstrando que a espécie presente em solução e sua coloração são altamente dependentes do pH. Baseando-se nesse estudo foi adotada uma faixa de pH de 2 a 8, onde a espécie ou possui em sua extremidade o grupo COOH (e ambos os nitrogênios da molécula estão protonados), ou a espécie possui em sua extremidade apenas uma carga negativa (COO⁻), respectivamente. Em termos da espécie química da RhB, o ataque radicalar é favorecido em ambas situações. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 7. As maiores taxas de eficiência de remoção de cor foram obtidas para pH 2 e 3. Além do equilíbrio químico da RhB, deve-se levar em conta que a degradação da molécula é feita

através de reação Fenton, governada pela geração de radicais $\bullet\text{OH}$, favorecida na mesma faixa.

Tabela 7 — Eficiência do processo em função do pH.

Tempo (min)	Eficiência (%)						
	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8
0	0	0	0	0	0	0	0
5	48,3	8,92	0	0	0	0	0
10	100	55	5,2	0	0	0	0
15	100	86,3	10,2	0	0	0	0
20	100	92,1	14,8	10,2	1,6	0	0
25	100	95,7	14,8	10,2	1,7	0,08	0,08
30	100	95,7	16,7	10,2	2,0	0,17	0,17

Fonte: Autora.

O estudo da influência das demais variáveis (temperatura, $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$, uso de catalisador e radiação MW) foi iniciado com testes onde cada parâmetro foi verificado isoladamente. Para um melhor entendimento, na Tabela 8 podem ser visualizados os valores utilizados em cada condição reacional adotada.

Tabela 8 — Esquema de experimentos realizados.

Parâmetro verificado	Condição reacional adotada			
	Catalisador (g L^{-1})	$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ (mL L^{-1})	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Intensidade de MW (W)
Catalisador	0	10	100	900
$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$	0,4	0	100	900
Temperatura	0,4	10	25	900
Radiação MW	0,4	10	100	0

Fonte: Autora.

As soluções foram monitoradas durante 4 h, e não houve descoloração significativa quando era aplicado somente uma das formas de tratamento. Em

sequência foi verificada a eficiência da reação quando 3 condições reacionais eram mantidas constantes e uma não era utilizada. Em seguida, os resultados são demonstrados em sequência, na Tabela 9.

Tabela 9 — Resultados obtidos nos testes preliminares.

Parâmetro não-adotado	Eficiência de descoloração (% h⁻¹)
Catalisador	21,2
H ₂ O _{2(aq.)}	1,54
Aquecimento	32,8
Radiação MW	47

Fonte: Autora.

Através dos testes preliminares foi possível verificar que a RhB não somente não tem sua coloração removida pelo uso de somente Fe₃O_{4(s)}, H₂O_{2(aq.)}, aquecimento ou MW mas que, quando todos os parâmetros citados são utilizados nas condições descritas anteriormente, há uma eficiência muito mais significativa nos resultados obtidos, em menor período de tempo, demonstrando uma possível sinergia reacional – comum em muitos AOPs.

5.4.3 Parâmetro [H₂O₂]/Mineralização

Posteriormente ao término dos testes preliminares os resultados apontaram que a maior dependência da eficiência do processo se encontrava no volume de H₂O₂ adicionado ao meio reacional. Apesar de já ser verificado que somente seu uso não é capaz de remover a coloração da RhB em até 4 h, as condições reacionais foram otimizadas em sua função. O parâmetro [H₂O₂]/Mineralização foi adotado, respeitando as equações de mineralização abaixo (Equações 8, 9 e 10).



Para a conversão completa de uma solução de 20 mg L⁻¹ de RhB (C₂₈H₃₁ClN₂O₃) em CO_{2(g)}, H₂O(l) e NH_{3(g)} seriam necessários 2,85 mmol de H₂O_{2(aq)}. Quando [H₂O₂]/Mineralização é igual a 1, então, é necessária a adição de 300 µL L⁻¹ de H₂O_{2(aq)} 30%.

5.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental 2³ resultou em 17 experimentos, com três pontos centrais – variáveis encontram-se dispostas anteriormente no item 4.5. Em seguida são demonstrados os valores correspondentes a cada variável adotada e em sequência estão dispostos os resultados obtidos para cada experimento em tempos de monitoramento de 5, 10 e 15 minutos, em função da eficiência de descoloração (%) (Tabela 10). A Tabela 11 apresenta os efeitos principais e de interação das variáveis independentes, tendo como resposta a eficiência de remoção de cor para um modelo quadrático, considerando as interações entre as variáveis com um limite de confiança de 95%. Observando-se os resultados obtidos pode-se perceber uma forte influência do pH, seguido da influência da razão [H₂O₂]/Mineralização e da massa de catalisador utilizada.

Estatisticamente, os fatores significantes ($p < 0,05$) são as variáveis codificadas (X_1), (X_1)² seguido de (X_3) e (X_3)², ou seja, o pH e [H₂O₂]/Mineralização. Os resultados obtidos em tempos de 15 minutos foram analisados através do Software *Statistica*[®], que demonstrou um ajuste ótimo ao modelo, com R² de 0,96. Os resultados apresentados estão em concordância com a cinética do processo. Apesar de os resultados já apresentados indicarem que o modelo quadrático representa bem a relação entre os efeitos e a resposta (R² = 0,96) também foi realizada uma análise de variância (ANOVA) (Tabela 12). A ANOVA mostra que o modelo proposto possui significância estatística (em 95% de confiança), uma vez que o valor de F calculado é 3 vezes maior que F tabelado.

Tabela 10 — Descrição e resultados do planejamento experimental

Experimento	X_1	X_2	X_3	Volume de $H_2O_{2(l)}$ ($\mu L L^{-1}$)	Eficiência (%)		
	pH	Massa de catalisador ($g L^{-1}$)	[H_2O_2]/Mineralização		5 min	10 min	15 min
1	2,4	0,32	1,4	420	20,6	91,2	92,4
2	3,6	0,32	1,4	420	0,0	1,3	8,0
3	2,4	0,48	1,4	420	11,4	94,7	100,0
4	3,6	0,48	1,4	420	0,0	0,0	17,0
5	2,4	0,32	2,6	780	21,4	95,6	100,0
6	3,6	0,32	2,6	780	0,0	1,4	26,0
7	2,4	0,48	2,6	780	10,6	97,9	98,4
8	3,6	0,48	2,6	780	0,1	1,5	30,0
9	2	0,4	2	600	29,4	97,6	99,1
10	4	0,4	2	600	0,0	0,0	0,0
11	3	0,27	2	600	1,2	26,1	83,6
12	3	0,54	2	600	1,3	48,9	89,4
13	3	0,4	1	300	0,0	13,5	54,1
14	3	0,4	3	900	3,2	64,5	92,4
15	3	0,4	2	600	2,0	49,0	89,5
16	3	0,4	2	600	2,2	48,3	88,4
17	3	0,4	2	600	1,4	45,7	88,7

Fonte: Autora.

Tabela 11 — Tabela de efeitos estimados.

Efeitos estimados: $R^2 = 0,9652$; Ajuste = 0,9592; MS Residual = 104,35.					
Fatores	Efeito	Erro padrão	t(7)	p (<0,05)	Limite de confiança ($\pm 95\%$)
Média/Interação	89,5	5,8	15,2	0,000001	(75,6; 103,4)
X_1	-69,8	5,5	-12,6	0,000005	(-41,4; -28,3)
X_1^2	-32,1	6,0	-5,2	0,001152	(-23,2; -8,8)
X_2	4,2	5,5	0,7	0,471123	(-4,4; 8,6)
X_2^2	-5,9	6,0	-0,9	0,358110	(-10,2; 4,2)
X_3	14,8	5,5	2,6	0,031225	(0,8; 13,9)
X_3^2	-15,3	6,0	-2,5	0,039755	(-14,8; -0,4)
(X_1+X_2)	1,7	7,2	0,2	0,814320	(-7,6; 9,4)
(X_1+X_3)	6,2	7,2	0,8	0,414741	(-5,4; 11,6)
(X_2+X_3)	-3,5	7,2	-0,9	0,638180	(-10,3; 6,7)

Fonte: Autora.

Tabela 12 — Tabela ANOVA.

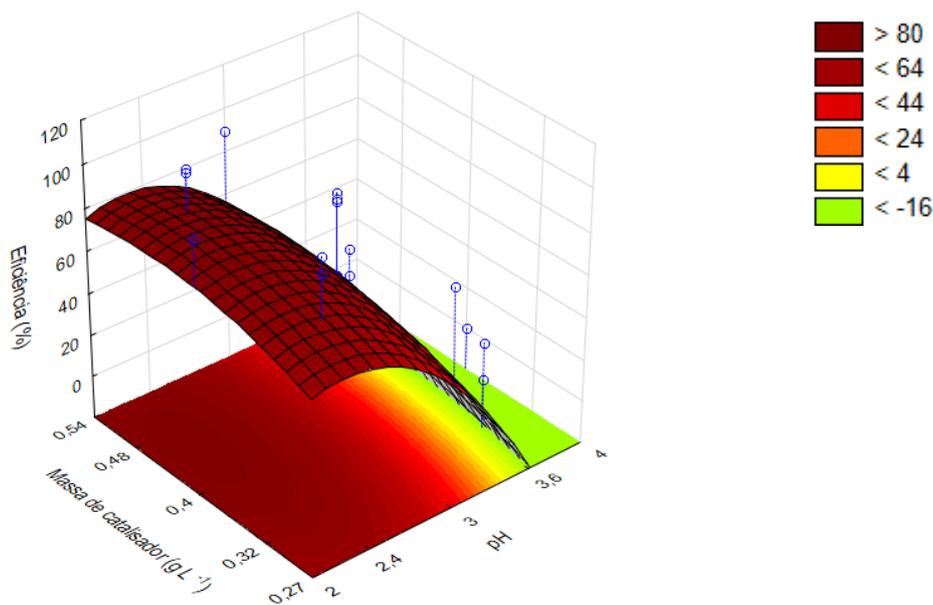
Parâmetro	Fontes de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F		p-valor (%)
					Calc.	Tab.	
Eficiência (%)	Regressão	20637,43	9	2293,04	22,68	7,5	0,05
	Resíduo	730,46	7	104,35			
	Total	21367,89	16				

Fonte: Autora.

Observando-se também as superfícies de resposta obtêm-se indícios que o modelo quadrático representou bem a relação entre a resposta e os fatores estudados. Na Figura 19 é demonstrada a relação entre a variável X_1 e a variável X_2 , quando X_3 está em -1,68, ou seja, a variação da massa de catalisador não é significativa em uma faixa de pH de 2 a 3 quando H_2O_2 /Mineralização é igual a 1. Na Figura 20 é demonstrada a relação entre a variável X_1 e X_3 , quando X_2 está em 0, ou seja, a eficiência do processo é maior quanto $[H_2O_2]$ /Mineralização

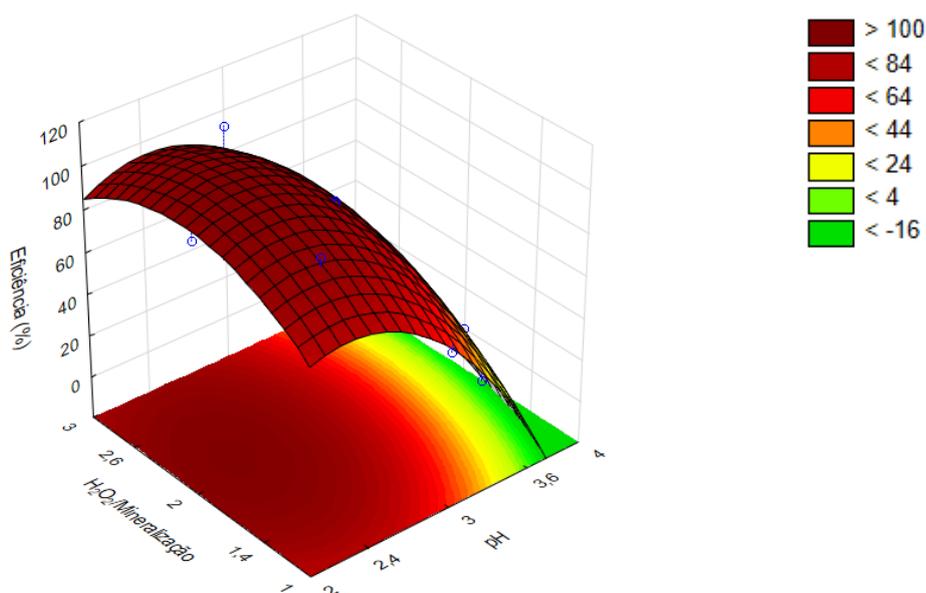
maior for em uma faixa de pH de 2 a 3 quando a massa de catalisador utilizada é $0,4 \text{ g L}^{-1}$. E, por fim, na Figura 21 é demonstrada a relação entre as variáveis X_2 e X_3 , quando X_1 está em -1, ou seja, em pH 2,4 a eficiência é maior quando a massa de catalisador está em torno de $0,4 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Mineralização}$ está entre 2,6 e 2.

Figura 19 — Resposta em relação a variação de X_1 e X_2 , quando X_3 é -1,68.



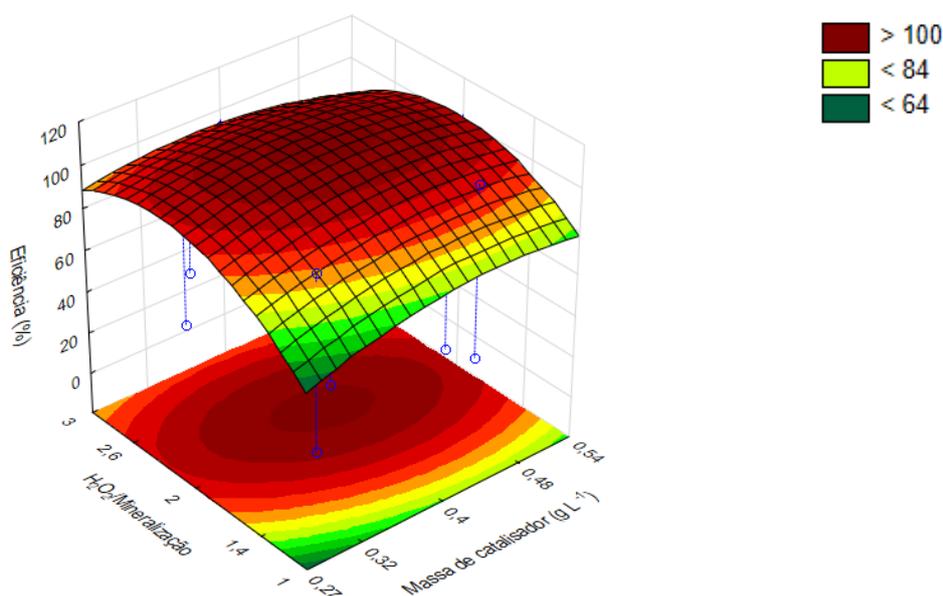
Fonte: Autora.

Figura 20 — Resposta em relação a variação de X_1 e X_3 , quando X_2 é 0.



Fonte: Autora.

Figura 21 — Resposta em relação a variação de X_2 e X_3 , quando X_1 é -1.



Fonte: Autora.

Dados os resultados obtidos através do planejamento, bem como os demais resultados obtidos, a condição ótima adotada foi de $0,4 g L^{-1}$ de massa de catalisador, $[H_2O_2]$ /Mineralização igual a 1 e pH 2,4. Ao contrário do que indica o modelo, de 2 a 2,6 para $[H_2O_2]$ /Mineralização, foi adotada a razão 1, devido ao tempo de monitoramento reacional e avaliações de reuso do catalisador. A intensidade de MW aplicadas foi definida como 500 W, após testes de eficiência de degradação do corante em relação ao tempo e monitoramentos da concentração de ferro lixiviado, que poderia contribuir para um processo homogêneo – ensaios descritos no item 5.8.2. Nestas condições, $300 mg L^{-1}$ de RhB foram mineralizados em 30 minutos.

5.6 CINÉTICA

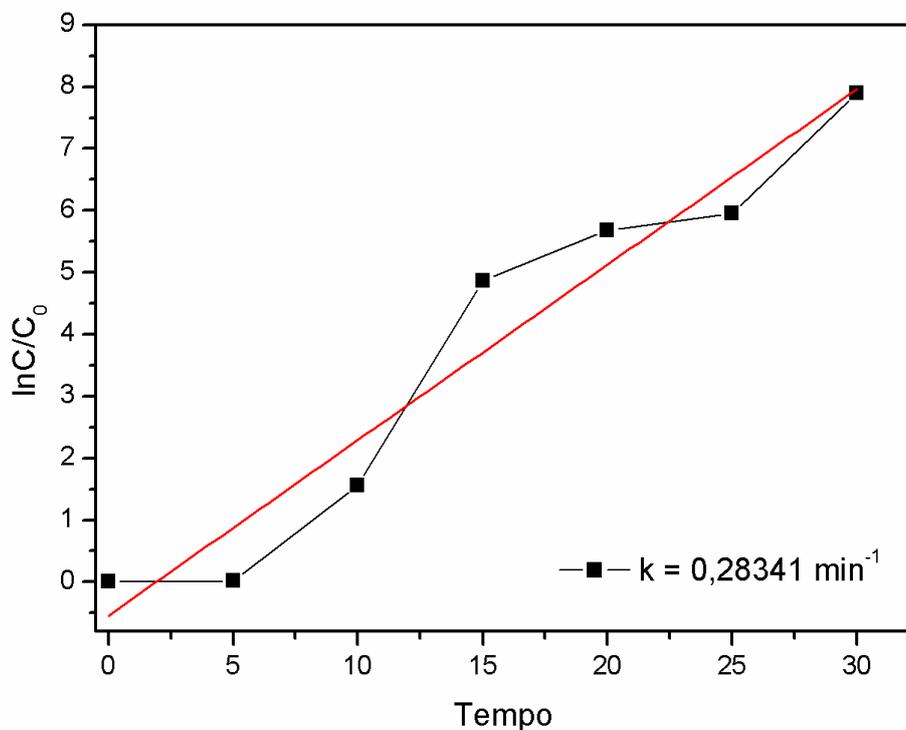
O modelo cinético proposto considera que a diminuição da concentração de RhB segue um modelo cinético de pseudo primeira ordem ($R^2 = 0,92848$), considerando que a velocidade de reação de degradação em relação a

concentração de RhB é igual a constante de velocidade de degradação (Eq. 11). Posterior ao tratamento matemático de integração nos limites de concentração inicial e final de Rhb, em um tempo inicial e tempo final, conclui-se que a concentração de RhB no eixo y depende do tempo e o eixo x indica a degradação, tendo-se que uma curva de \ln de $([RhB]/[RhB]_0)$ em função do tempo resulta em uma relação linear de inclinação igual a $-k$ (Eq. 12), que é a constante de velocidade de degradação, demonstrada graficamente abaixo (Figura 22)(FORNAZARI, 2009; GÜERE, 2014; SOUZA; PERALTA-ZAMORA; ZAWADZKI, 2008).

$$-\frac{d[RhB]}{dt} = k [RhB] \quad (11)$$

$$\ln \frac{[RhB]}{[RhB]_0} = -k t \quad (12)$$

Figura 22 — $\ln C/C_0$ versus tempo.



Fonte: Autora.

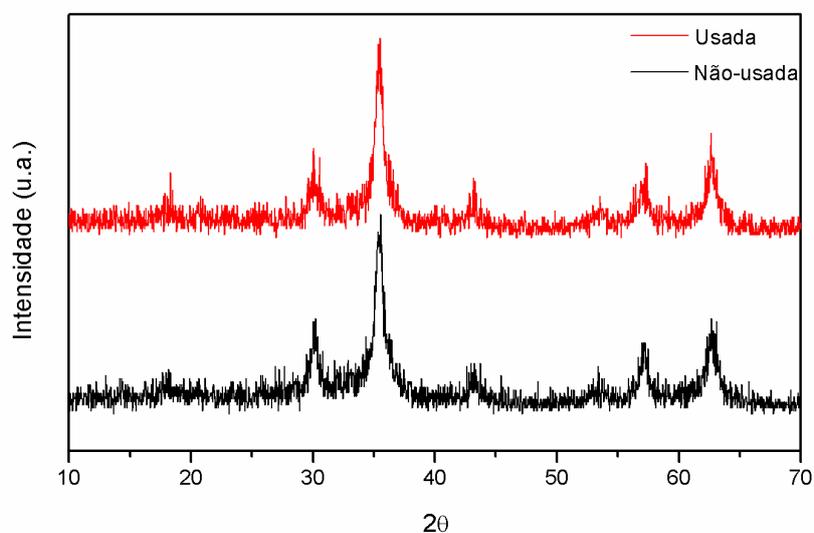
5.7 RECICLO

Conforme dito anteriormente, todas as caracterizações e resultados reportados abaixo foram avaliados no reciclo de número 15. Entretanto, o material foi utilizado até o reciclo de número 28, onde foi visualmente constatada mudança de coloração, do marrom escuro para o marrom claro, e perda do caráter magnético.

5.7.1 XRD

Os picos característicos do material se mantiveram, com poucos deslocamentos, demonstrando que apesar do número elevado de reusos não houve modificação estrutural (Figura 23).

Figura 23 — Comparação de XRD do material antes e depois de uso em catálise.



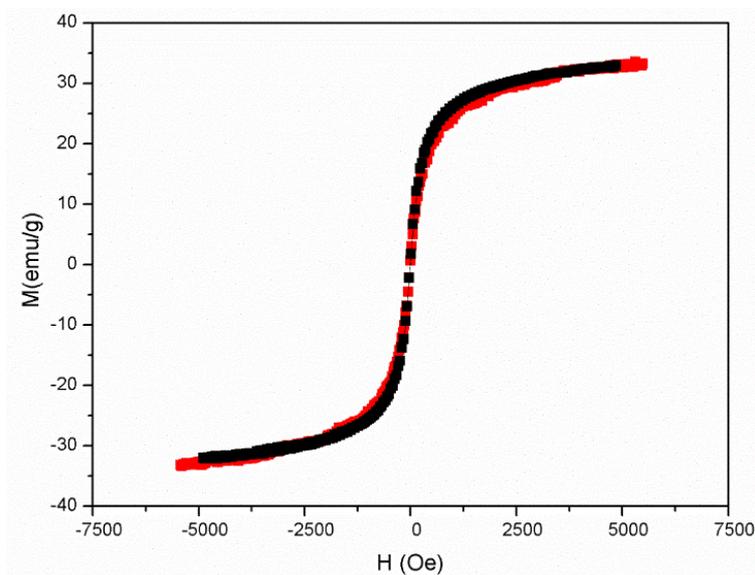
Fonte: Autora.

5.7.2 VSM

No gráfico da Figura 24 pode-se observar uma redução sutil no perfil de magnetização entre a amostra não usada (em vermelho) em comparação com a amostra utilizada (em preto). O perfil de histerese se manteve mesmo após 15 reutilizações, demonstrando a viabilidade do uso da magnetita como um

catalisador que pode ser retirado ao final do processo através do uso de um campo magnético.

Figura 24 — Perfil de magnetização do magnetita não-usada (vermelho) e após sua utilização (preto).



Fonte: Autora.

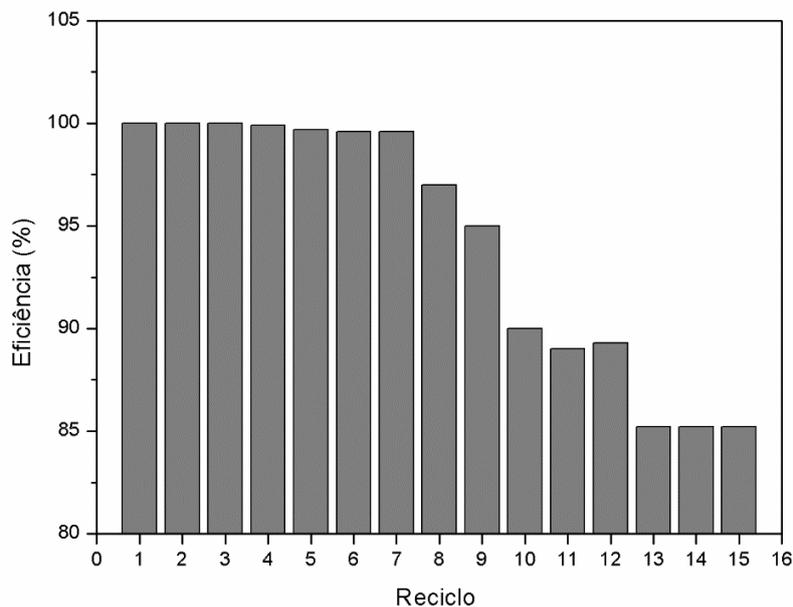
5.7.3 AFM

Como toda catálise heterogênea em um AOP, as reações de degradação ocorrem na superfície do material, podendo expandir poros e modificar a amostra. Para Ra foi obtido um valor de 95,267 nm, D foi igual a 2,164 e a área superficial obtida foi de 6,8527 μm^2 - aumentando 42,5, 0,3 e 45,9%, respectivamente.

5.7.4 Eficiência e perda mássica

A eficiência do material somente apresentou decréscimo após o terceiro reuso (Figura 25). Coincidentemente, a diminuição da eficiência da atividade do material foi proporcional a perda mássica (Tabela 13), indicando que não houve diminuição intrínseca de atividade, constatação suportada pelas análises por XRD, VSM, AFM e SEM.

Figura 25 — Eficiência do material em relação ao número de reciclos.



Fonte: Autora.

Tabela 13 — Valores experimentais obtidos

Reciclo	Eficiência (%)	Massa (g)	Perda mássica (%)
1	100	0,2	0
2	100	0,2	0
3	100	0,2	0
4	99,9	0,1998	0,1
5	99,7	0,1914	4,3
6	99,6	0,1992	0,4
7	99,6	0,1992	0,4
8	97	0,194	3
9	95	0,19	5
10	90	0,18	10
11	89	0,178	11
12	89,3	0,1786	10,7
13	85,2	0,1704	14,8
14	85,2	0,1704	14,8
15	85,2	0,1704	14,8

Fonte: Autora.

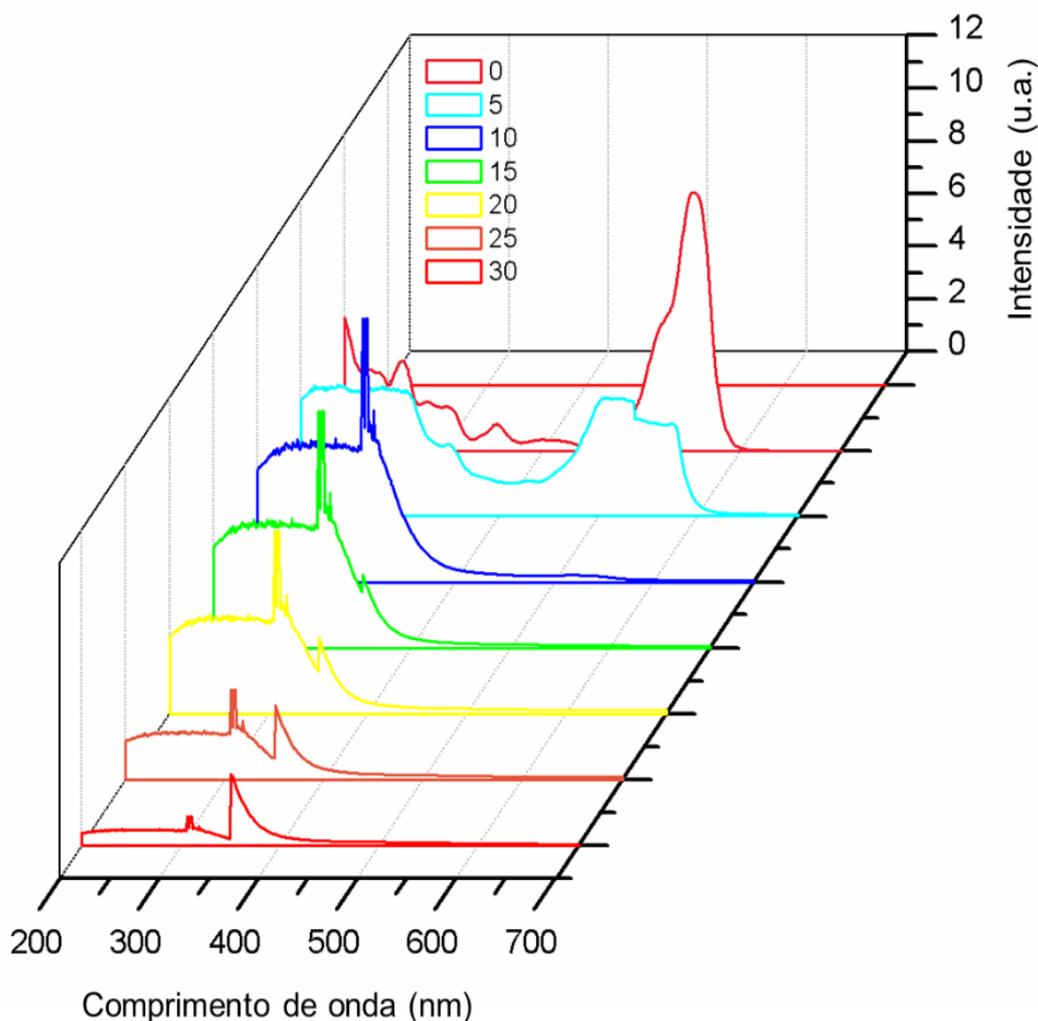
5.8 MONITORAMENTO REACIONAL

5.8.1 UV-Vis

A Figura 26 apresenta a variação espectral do efluente simulado contendo 300 mg L^{-1} de RhB, ao longo de 30 minutos de monitoramento. Inicialmente são

observadas bandas de absorção na região do em 260 e 350 nm, relativas à fração aromática do corante, e uma banda em 554 nm correspondente ao grupo cromóforo, onde há maior possibilidade de transições estarem ocorrendo.

Figura 26 — Monitoramento espectral do efluente simulado ao longo do tempo de tratamento.

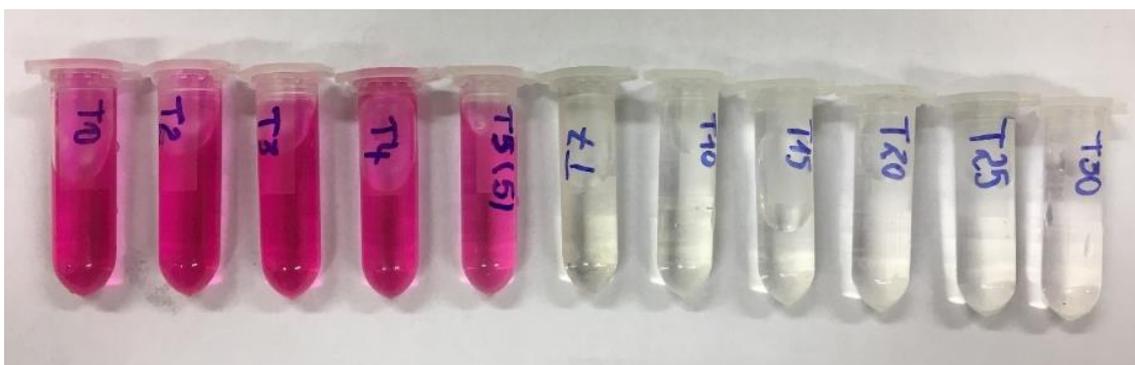


Fonte: Autora.

Pode-se verificar que em 5 minutos de reação o pico de maior absorbância (554 nm) já tem um decréscimo significativo, e que há uma modificação nas bandas entre 200 e 400 nm, sugerindo que novos compostos capazes de absorver luz na região do UV e do visível estão sendo formados. Em 10 minutos de reação, o pico de máxima absorbância para RhB já está decrescido consideravelmente e pode-se observar o surgimento de novas bandas na região

entre 200 e 300 nm. Essas bandas diminuem ao longo do tempo e, a partir de 15 minutos, não foi verificado o surgimento de nenhuma banda adicional às existentes. A observação do espectro sugere que inicialmente há um rompimento do anel, diminuindo a aromaticidade da molécula (260 a 350 nm) e que o grupo cromóforo também têm suas ligações rompidas. O surgimento de bandas na região entre 200 e 300 pode indicar o surgimento de fragmentos contendo ligações entre átomos de C, H, O e N, características desta região. A diminuição e o não aparecimento de novas bandas ao longo do tempo Figura 27 pode indicar que há formação de compostos ou presença de fragmentos da molécula inicial que não absorvem luz nas condições experimentais, sugerindo que a mineralização pode estar ocorrendo – CO₂, por exemplo, além de deixar a solução na forma de gás somente absorve luz na região ultravioleta sob sistemas de alto vácuo (SKOOG *et al*, 2006).

Figura 27 — Aspecto da descoloração.



Fonte: Autora.

5.8.2 AAS

Os monitoramentos realizados por AAS buscaram investigar através da determinação da concentração de ferro em solução e a natureza do processo de degradação mas também a relação entre a concentração de ferro presente com a potência de MW aplicada sobre o catalisador (Tabela 14).

Todos os ensaios foram realizados em triplicatas e o resultado exibido na última coluna é a média obtida. Pode-se observar um ligeiro acréscimo na concentração de ferro presente no meio reacional quando a potência aplicada foi de 900 W, bem como também há um acréscimo de concentração quando a

razão H_2O_2 /Mineralização é mais elevada. A centrifugação e filtração realizada nas amostras não acarretou em uma diminuição homogênea da concentração de ferro nas amostras. Tendo-se em vista que a concentração de catalisador utilizada na condição reacional ótima foi de $0,4 \text{ g L}^{-1}$, ou seja 400 mg L^{-1} , a contribuição a degradação por um processo homogêneo pode ser considerada baixa.

Tabela 14 — Resultados dos monitoramentos dos experimentos de variação de potência na condição ótima reacional.

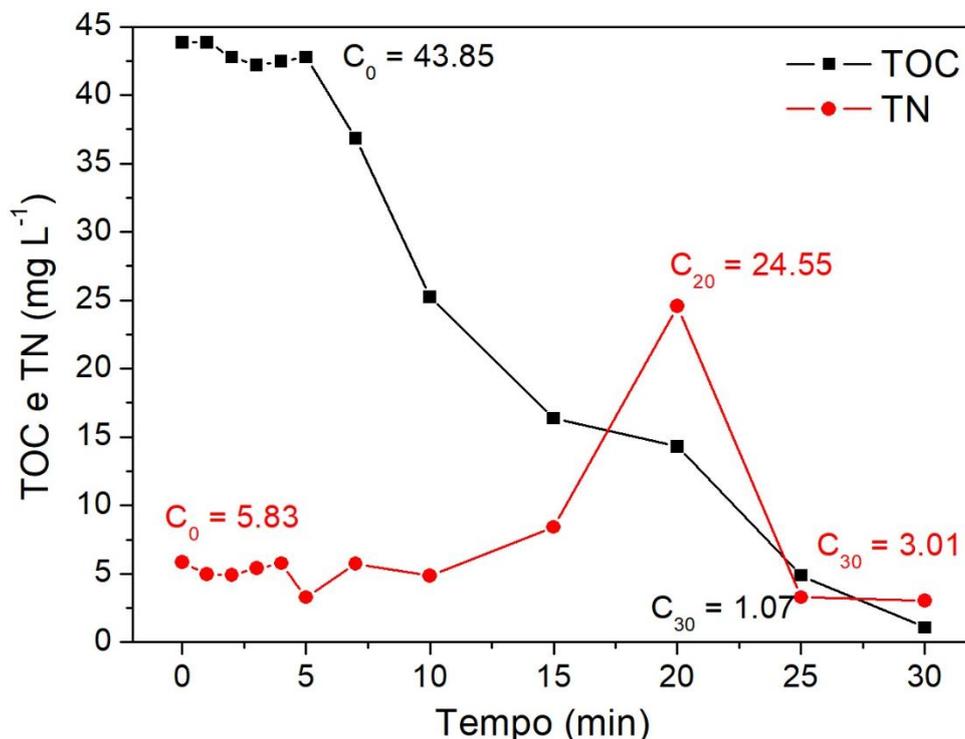
Ensaio	Potência	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ /Mineralização	Amostra	
	aplicada (W)		filtrada/centri- fugada?	Fe (mg L^{-1})
1	900	2,6	Não	23,167
2	900	2,6	Sim	22,320
3	500	2,6	Não	28,993
4	500	2,6	Sim	30,211
5	500	1	Não	10,86
6	500	1	Sim	8,993
7	500	2	Não	18,992
8	500	2	Sim	20,881

Fonte: Autora.

5.8.3 TOC e TN

Os monitoramentos foram realizados com uma solução de 300 mg L^{-1} de RhB e estão apresentados na Figura 28. Para TOC, foi demonstrada uma diminuição elevada ao longo do tempo de tratamento, de $43,85 \text{ mg L}^{-1}$ iniciais (0) para $1,07 \text{ mg L}^{-1}$ finais (30). Para TN foi verificado um aumento da concentração de nitrogênio, variando de $5,83$ (0) a $24,55 \text{ mg L}^{-1}$ (20), seguido de diminuição até $3,01 \text{ mg L}^{-1}$ finais. Os resultados para TOC indicam que houve mineralização do composto inicial, formando água e CO_2 . Já os resultados para TN apontam que inicialmente são liberados da molécula de RhB os átomos de Nitrogênio, entre os minutos 10 e 20, condizendo com a análise por UV-Vis.

Figura 28 — Resultados das análises de TOC e TN.



Fonte: Autora.

5.9 Mecanismo

5.9.1 Mecanismo de atividade catalítica das nanopartículas de Fe₃O₄

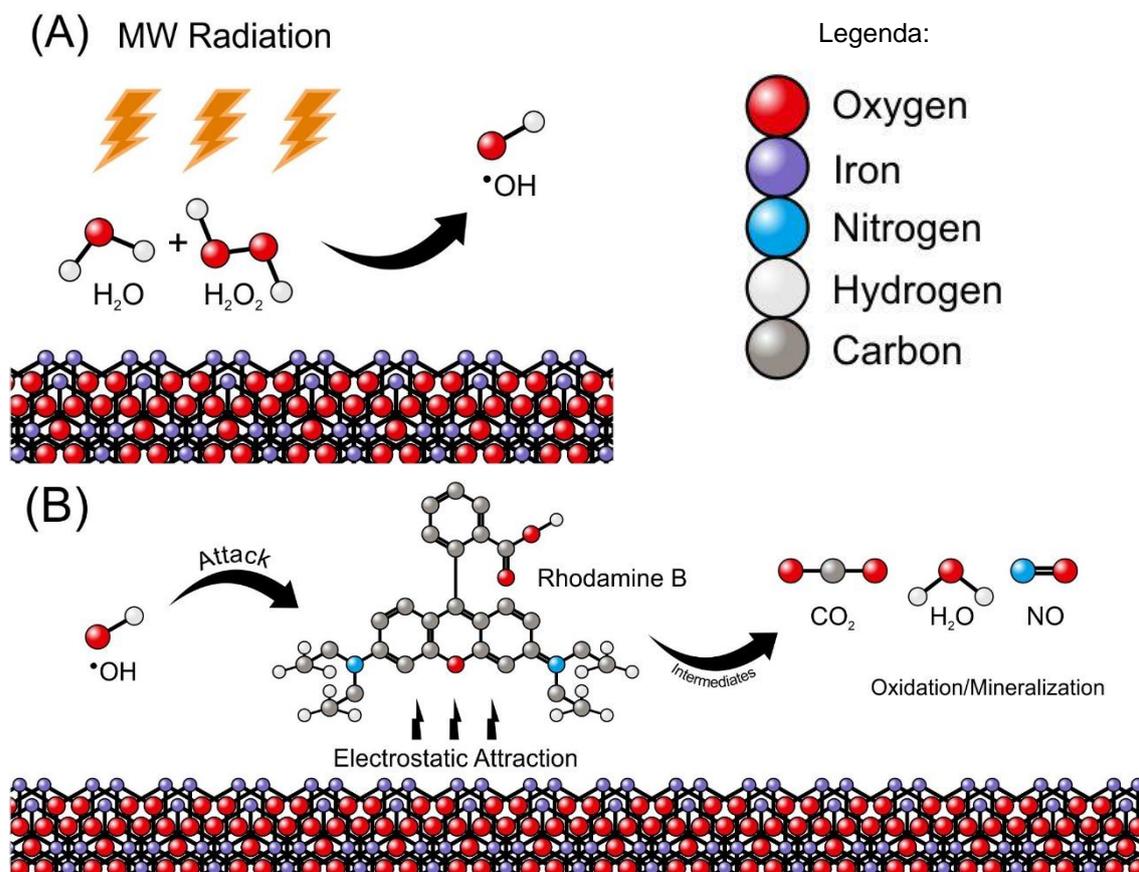
A nano-Fe₃O₄ faz parte de uma classe de materiais que, quando irradiadas com MW, leva a formação de *hot spots*, que são uma forma específica de absorção de energia térmica (WANG; WANG, 2016). Entretanto, a degradação não ocorre devido ao simples aumento de temperatura, de acordo com os experimentos de controle realizados anteriormente. Isto reforça que um efeito sinérgico entre MW e nano-Fe₃O₄ pode ocorrer, como previamente discutido. Também, ao analisar em conjunto os resultados obtidos por FAAS e Nas avaliações de reuso, pode-se dizer que o processo otimizado é completamente heterogêneo.

Considerando que Fe²⁺/Fe³⁺ são parte da estrutura do espinélio (≡), um mecanismo interfacial de geração de ROS é proposto (Eq. 6–10). Em suma, o processo consiste na interação de moléculas de água e H₂O₂ com ≡Fe²⁺/≡Fe³⁺,

que são induzidas a *hot spots* formados na superfície do material, gerando a principal espécie reativa, $\bullet\text{OH}$ (Figura 29A). Essa espécie ataca as moléculas de RhB, também eletrostaticamente atraídas para a superfície do catalisador. As ligações da molécula são rompidas e sua fragmentação ocorre até a mineralização completa do poluente, onde as moléculas de CO_2 e H_2O são formadas (Figura 29B).



Figura 29 — Mecanismo de geração interfacial de ROS na superfície de nano- Fe_3O_4 quando irradiada por MW (A) geração de $\bullet\text{OH}$ e (B) rota geral de degradação.

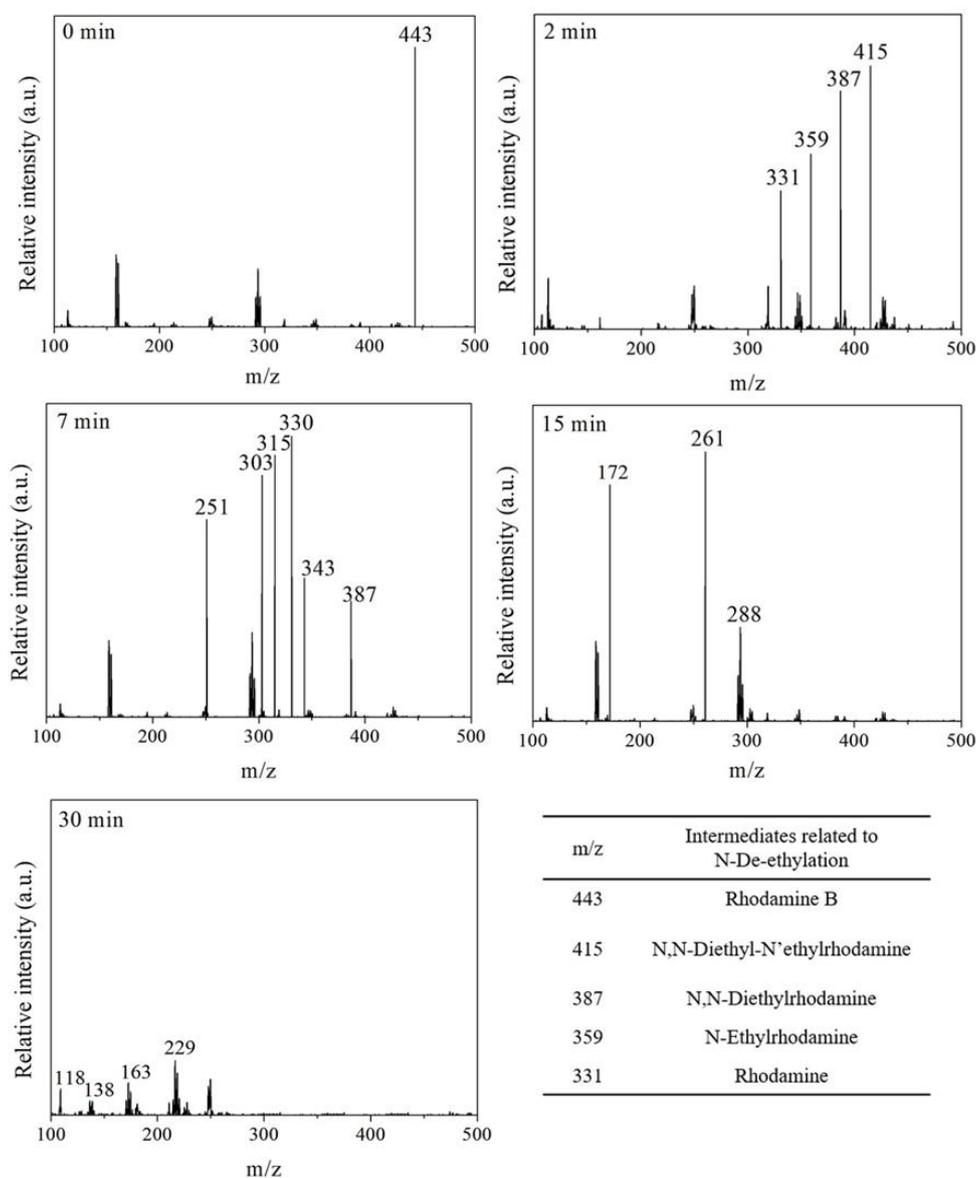


Fonte: Vieira *et al.*, 2020.

5.9.2 Mecanismo de degradação da RhB

A análise por LC-MS/MS indicou um sinal inicial para m/z 443, correspondente à molécula de RhB. Após 2 min de aplicação do processo reacional, os picos em m/z 415, 387, 359 e 331 confirmam a formação de intermediários e fragmentos relacionados à remoção dos grupos etil ligados ao nitrogênio terminal (Figura 30).

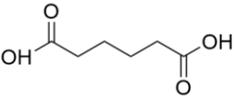
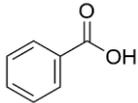
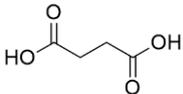
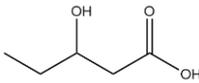
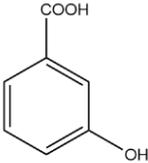
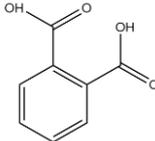
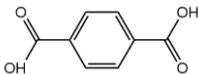
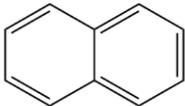
Figura 30 — Identificação de produtos de N-de-etilação e outros intermediários (m/z) por LC-MS/MS ao longo dos tempos de tratamento de 0, 2, 7, 15 e 30 min.



Fonte: Vieira *et al.*, 2020.

Esses picos variam em 28 unidades de massa, sucessivamente, sendo consistentes com a N-de-etilação. No entanto, a fragmentação da molécula RhB não ocorre principalmente por esse processo, mas pela clivagem direta nos anéis centrais, formando intermediários menores que levam a maior eficiência da mineralização, em coerência com todos os resultados obtidos anteriormente. Foi empregado, então, GC-MS/MS para determinação e confirmação de alguns compostos de interesse. As amostras analisadas foram alíquotas retiradas em 10, 15, 20, 22, 25, 27 e 30 min de aplicação do processo reacional. Alguns intermediários ligados à ruptura direta do anel foram determinados (Tabela 15).

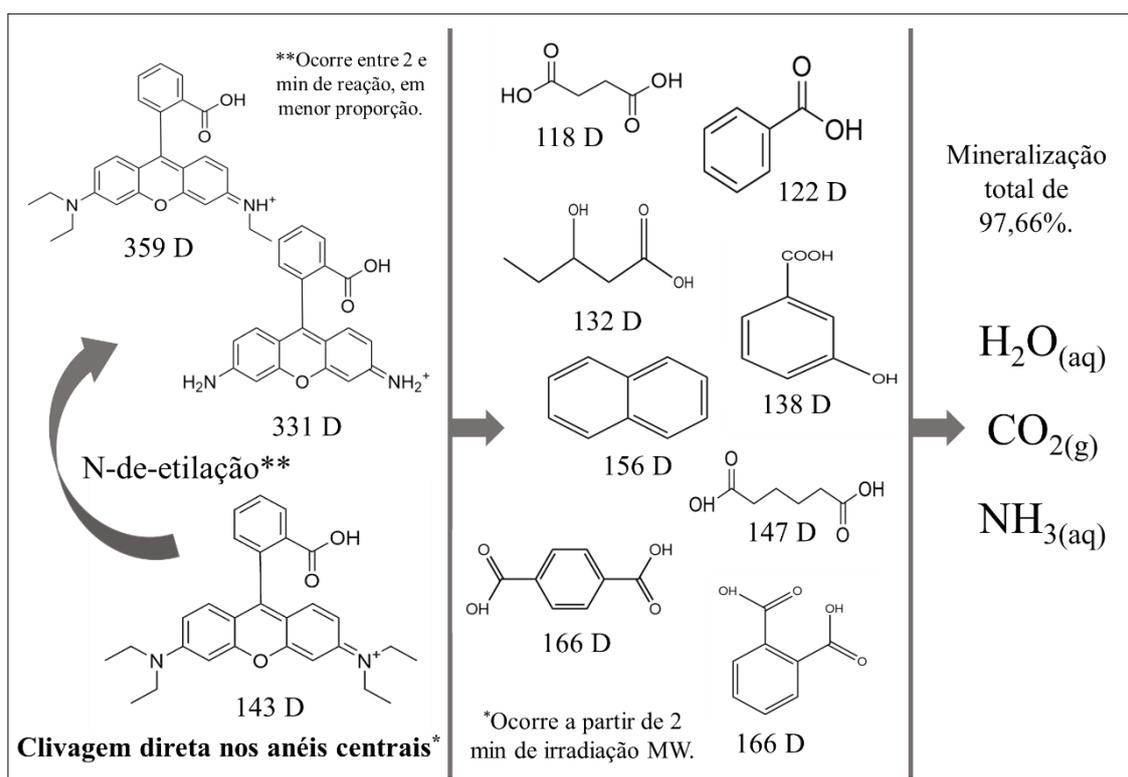
Tabela 15 — Intermediários identificados por GC-MS/MS.

m/z (D)	Tempo de retenção (min)	Intermediário	Possível estrutura proposta
147	5,6	Ácido adípico	
122	9,14	Ácido benzóico	
118	9,7	Ácido succínico	
132	10,5	Ácido 2-hidroxipentanóico	
138	11,9	Ácido 3-hidroxibenzóico	
166	12,9	Ácido ftálico	
166	13,6	Ácido tereftálico	
156	15,7	Naftaleno	

Fonte: Vieira *et al.*, 2020.

Foram identificados quatro compostos relacionados à estrutura do benzeno, sendo ácido benzóico, ácido 3-hidroxibenzóico, ácido ftálico e ácido tereftálico. Além disso, outros intermediários da N-de-etilação também foram confirmados. Inicialmente, compostos de *m/z* mais alto, como ácido ftálico e ácido tereftálico, foram determinados. Após 15 minutos de reação, verificou-se a formação de ácidos adípico, succínico e benzóico. Durante a reação, a detecção de fragmentos com *m/z* variando de 50 a 70 aumentou, também de acordo com a análise por LC-MS/MS. Conluídas estas análises, verificou-se que duas rotas de degradação da molécula de RhB ocorreram simultaneamente, como mostrado na Figura 31.

Figura 31 — Representação do mecanismo plausível de degradação de RhB pelo processo proposto.



Fonte: Autora.

A retirada seqüencial de grupos etil, em pequena contribuição, e a ruptura direta nos anéis centrais, sendo este o principal processo. A clivagem direta nos anéis centrais prevalece possivelmente devido às interações eletrostáticas que ocorrem entre o nitrogênio e o oxigênio da molécula RhB com os átomos de ferro

na superfície do catalisador. Assim, o poluente é induzido a *hot spots*, onde há formação de $\bullet\text{OH}$. Nesse contexto, as altas taxas de degradação de poluentes podem ser atribuídas a esses ataques diretos, formando produtos de degradação menores, facilitando a oxidação e a mineralização. Alguns produtos de degradação primária, já detectados nos primeiros tempos de monitoramento, como ácido adípico, ácido ftálico e ácido tereftálico, reforçam essa via proposta. Esses compostos menores foram então degradados, resultando em CO_2 e H_2O , corroborando os resultados da análise de TOC.

6 CONCLUSÃO

O papel da irradiação por MW na ativação heterogênea do nano-Fe₃O₄ através da degradação da RhB foi avaliado nesta pesquisa. Os parâmetros operacionais ótimos foram definidos como 0,4 g L⁻¹ de massa do catalisador, [H₂O₂]/razão de mineralização igual a 1 e pH igual a 2,4. Nestas condições consideradas, o catalisador apresentou estabilidade química e física excepcional, apresentando descoloração total de 300 mg L⁻¹ de RhB em apenas 7 minutos. A remoção de TOC foi de 97,66% ao final do processo, e o catalisador apresentou desempenho semelhante por até 7 ciclos. A principal ROS gerada foi determinada como •OH, o que endossou a via dominante verificada: ruptura direta nos anéis centrais da molécula poluente alvo. Em resumo, o processo consiste em átomos de nitrogênio e oxigênio de RhB interagindo com átomos de ferro de nano-Fe₃O₄; então, o poluente é induzido a *hot spots* na superfície do catalisador. Finalmente, a espécie é formada e ataca os anéis centrais da estrutura. O notável comportamento catalítico heterogêneo das nano-Fe₃O₄ pode ser atribuído às interações eletrostáticas e à formação de *hot spots*. Portanto, as nanopartículas de Fe₃O₄ fornecem um catalisador heterogêneo eficiente e estável para aplicações de AOP quando é irradiado por MW em condições operacionais adequadas, apresentando alta eficiência em curtos períodos de tempo e excelente capacidade de reutilização.

7 REFERÊNCIAS

ABRAMOVITCH, R. A. et al. In situ remediation of soils contaminated with toxic metal ions using microwave energy. **Chemosphere**, v. 53, n. 9, p. 1077–1085, 1 dez. 2003.

AHMADI, M. H. et al. Renewable energy harvesting with the application of nanotechnology: A review. **International Journal of Energy Research**, v. 43, n. 4, p. 1387–1410, 25 mar. 2019.

ALBANESE, A.; TANG, P. S.; CHAN, W. C. W. The Effect of Nanoparticle Size, Shape, and Surface Chemistry on Biological Systems. **Annual Review of Biomedical Engineering**, v. 14, n. 1, p. 1–16, 15 ago. 2012.

ALHAMEDI, F. H.; RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Degradation studies of Rhodamine B in the presence of UV/H₂O₂. **Desalination**, v. 239, n. 1–3, p. 159–166, 1 abr. 2009.

AND, Z. K.; ATAMAŃCZUK, T. Microwave-Enhanced Thermal Decontamination of Soil. 1998.

ASAKUMA, Y.; NAKATA, R.; SAPTORO, A. Bubble formation in water with magnetite nanoparticles during microwave irradiation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 119, n. June, p. 101–105, 2017.

ASGHAR, A.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: A review. **Journal of Cleaner Production** Elsevier Ltd, , 2015.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557–572, 1 mar. 2014.

BARUAH, A. et al. Nanotechnology Based Solutions for Wastewater Treatment. **Nanotechnology in Water and Wastewater Treatment**, p. 337–368, 1 jan. 2019.

BELACHEW, N.; DEVI, D. R.; BASAVAIHAH, K. Facile green synthesis of l-methionine capped magnetite nanoparticles for adsorption of pollutant Rhodamine B. **Journal of Molecular Liquids**, v. 224, p. 713–720, 1 dez. 2016.

BI, X.; WANG, P.; JIANG, H. Catalytic activity of CuOn–La₂O₃/γ-Al₂O₃ for microwave assisted ClO₂ catalytic oxidation of phenol wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1–3, p. 543–549, 15 jun. 2008.

BO, L. et al. Preparation and characteristics of carbon-supported platinum catalyst and its application in the removal of phenolic pollutants in aqueous solution by microwave-assisted catalytic oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 1, p. 179–186, 30 ago. 2008.

BOCANEGRA-DIAZ, A.; MOHALLEM, N. D. S.; SINISTERRA, R. D. Preparation of a ferrofluid using cyclodextrin and magnetite. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 6, p. 936–941, dez. 2003.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p. 121–135, 30 jun. 2014.

BONYUET, D.; NARANJO, C.; GONZÁLEZ, G. Absorción de energía en nanopartículas de magnetita mediante calentamiento por microondas. **Ciencias básicas y tecnología**, v. 29, p. 123–126, 2017.

CAI, W.; WAN, J. Facile synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles in liquid polyols. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 305, p. 366–370, 2007.

CARUNTU, D.; CARUNTU, G.; O'CONNOR, C. J. Magnetic properties of variable-sized Fe₃O₄ nanoparticles synthesized from non-aqueous homogeneous solutions of polyols. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, n. 19, p. 5801–5809, 7 out. 2007.

CHENG, J. P. et al. Anatase nanocrystals coating on silica-coated magnetite: Role of polyacrylic acid treatment and its photocatalytic properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 210, p. 80–86, 1 nov. 2012.

CIHANOĞLU, A.; GÜNDÜZ, G.; DÜKKANCI, M. Degradation of acetic acid by heterogeneous Fenton-like oxidation over iron-containing ZSM-5 zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 687–699, 1 abr. 2015.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses**. Wiley-VCH, 2003.

CRAVOTTO, G. et al. Oxidative degradation of chlorophenol derivatives promoted by microwaves or power ultrasound: a mechanism investigation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 17, n. 3, p. 674–687, 9 mar. 2010.

DOMINGOS, D. G. et al. Increasing activated sludge aggregation by magnetite nanoparticles addition. **Water Science and Technology**, 11 fev. 2019.

EL GHANDOOR, H. et al. Synthesis and Some Physical Properties of Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles. **Int. J. Electrochem. Sci.**

FENTON, H. J. H. LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **J. Chem. Soc., Trans.**, v. 65, n. 0, p. 899–910, 1894.

FISHER, P. **Review of Using Rhodamine B as a Marker for Wildlife Studies** *Wildlife Society Bulletin (1973-2006)*.

FORNAZARI, A. L. DE T. **Tratamento eletroquímico de resíduos industriais**

contendo misturas de fenol e formaldeído. São Carlos: Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, 18 dez. 2009.

FORSTER, S. et al. Characterization of rhodamine-123 as a tracer dye for use in in vitro drug transport assays. **PloS one**, v. 7, n. 3, p. e33253, 2012.

FRIÁK, M.; SCHINDLMAYR, A.; SCHEFFLER, M. *Ab initio* study of the half-metal to metal transition in strained magnetite. **New Journal of Physics**, v. 9, n. 1, p. 5–5, 17 jan. 2007.

GAO, L. et al. Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles. 2007.

GIANNAKIS, S. et al. Iron oxide-mediated semiconductor photocatalysis vs. heterogeneous photo-Fenton treatment of viruses in wastewater. Impact of the oxide particle size. **Journal of Hazardous Materials**, v. 339, p. 223–231, 5 out. 2017.

GOKHALE, S. et al. Modifying the morphology and magnetic properties of magnetite nanoparticles using swift heavy ion irradiation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 333, p. 64–68, ago. 2014.

GOMEZ, V. et al. Microwave treatment of a hot mill sludge from the steel industry: en route to recycling an industrial waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 207, p. 182–189, 10 jan. 2019.

GROMBONI, C. F. et al. Microwave-assisted photo-Fenton decomposition of chlorfenvinphos and cypermethrin in residual water. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 185, n. 1, p. 32–37, 2007.

GÜERE, C. D. G. **Estudo da degradação do metil parabeno utilizando processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton.** São Carlos: Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, 15 abr. 2014.

HABER, F.; WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences**, v. 147, n. 861, p. 332–351, 15 nov. 1934.

HARTMANN, M.; KULLMANN, S.; KELLER, H. Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 41, p. 9002, 12 out. 2010.

HE, J. et al. Heterogeneous Fenton oxidation of catechol and 4-chlorocatechol catalyzed by nano-Fe₃O₄: Role of the interface. **Chemical Engineering Journal**, v. 258, p. 433–441, 15 dez. 2014.

HE, J. et al. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 39, p. 97–109, jan. 2016.

HE, Z. et al. Microwave photocatalytic degradation of Rhodamine B using TiO₂ supported on activated carbon: Mechanism implication. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, n. 2, p. 268–272, 2009.

HENRIQUES, A. B. Caracterização e estudo das propriedades eletrocinéticas dos minerais de ferro: Hematita, Goethita e Magnetita. 2012.

HORIKOSHI, S.; HIDAA, H.; SERPONE, N. Environmental Remediation by an Integrated Microwave/Microwave-Assisted Degradation of Rhodamine-B Dye in Aqueous TiO₂ Dispersions. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 6, p. 1357–1366, 2002.

HORIKOSHI, S.; HIDAKA, H.; SERPONE, N. Environmental Remediation by an Integrated Microwave/UV-Illumination Method. 1. Microwave-Assisted Degradation of Rhodamine-B Dye in Aqueous TiO₂ Dispersions. 2002.

HOU, L. et al. Ultrasound-assisted heterogeneous Fenton-like degradation of tetracycline over a magnetite catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 302, p. 458–467, 25 jan. 2016.

IM, J.-K. et al. Optimization of carbamazepine removal in O₃/UV/H₂O₂ system using a response surface methodology with central composite design. **Desalination**, v. 285, p. 306–314, 31 jan. 2012.

JEUN, M. et al. Physical limits of pure superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles for a local hyperthermia agent in nanomedicine. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 9, p. 092406, 27 fev. 2012.

JOU, C.-J. Degradation of pentachlorophenol with zero-valence iron coupled with microwave energy. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 2, p. 699–702, 1 abr. 2008a.

JOU, C. J. Degradation of pentachlorophenol with zero-valence iron coupled with microwave energy. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 2, p. 699–702, 2008b.

KAMALI, M. et al. Sustainability criteria for assessing nanotechnology applicability in industrial wastewater treatment: Current status and future outlook. **Environment International**, v. 125, p. 261–276, 1 abr. 2019.

KAPPE, C. O. Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, n. 46, p. 6250–6284, 26 nov. 2004.

KUMAR, A. et al. A review on positive and negative impacts of nanotechnology in agriculture. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, n. 4, p. 2175–2184, 17 abr. 2019.

LAI, T.-L. et al. Microwave-enhanced catalytic degradation of 4-chlorophenol over

nickel oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 78, n. 1–2, p. 151–157, 17 jan. 2008.

LAVAND, A. B.; MALGHE, Y. S. Visible light photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using C/ZnO/CdS nanocomposite. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 19, n. 5, p. 471–478, set. 2015.

LEGODI, M.; DEWAAL, D. The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 1, p. 161–168, 2007.

LI, S. et al. Facile synthesis of flower-like $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ heterojunction with enhanced visible-light photocatalytic activity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 501, p. 156–163, 1 set. 2017.

LIANG, M.-T. et al. Iron oxide synthesis using a continuous hydrothermal and solvothermal system. 2016.

LIN, L. et al. Removal of ammonia nitrogen in wastewater by microwave radiation: A pilot-scale study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2–3, p. 862–867, 15 set. 2009.

LIN, L. et al. Treatment of chloramphenicol-contaminated soil by microwave radiation. **Chemosphere**, v. 78, n. 1, p. 66–71, 1 jan. 2010.

LIU, H.; DI VALENTIN, C. Band Gap in Magnetite above Verwey Temperature Induced by Symmetry Breaking. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 46, p. 25736–25742, 22 nov. 2017.

LIU, Z. et al. Microwave-assisted arsenic removal and the magnetic effects of typical arsenopyrite-bearing mine tailings. **Chemical Engineering Journal**, v. 272, p. 1–11, jul. 2015.

LIVINGSTON, J. D. **Driving Force: The Natural Magic of Magnets**. Harvard University Press, 1996.

M. AWWAD, A.; M. SALEM, N. A Green and Facile Approach for Synthesis of Magnetite Nanoparticles. **Nanoscience and Nanotechnology**, v. 2, n. 6, p. 208–213, 7 jan. 2013.

MA, M. et al. **Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane**.

MAJEWSKI, P.; THIERRY, B. Functionalized Magnetite Nanoparticles—Synthesis, Properties, and Bio-Applications. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 32, n. 3–4, p. 203–215, 7 dez. 2007.

MALLICK, P.; DASH, B. N. X-ray Diffraction and UV-Visible Characterizations of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticles Annealed at Different Temperature. **Nanoscience and Nanotechnology**, v. 3, n. 5, p. 130–134, 2013.

MASSART, R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 17, n. 2, p. 1247–1248, mar. 1981.

MILONJIĆ, S. K.; KOPEČNI, M. M.; ILIĆ, Z. E. The point of zero charge and adsorption properties of natural magnetite. **Journal of Radioanalytical Chemistry**, v. 78, n. 1, p. 15–24, mar. 1983.

MISTURA, C. M. et al. Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Dyes in Water/Alcohol Solution Used by the Brazilian Agate Industry. v. 9, p. 29–39, 2019.

MOESER, G. D. et al. High-gradient magnetic separation of coated magnetic nanoparticles. **AIChE Journal**, v. 50, n. 11, p. 2835–2848, 1 nov. 2004.

NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R.; RAMESH, S. T. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 4, p. 2099–2132, 22 abr. 2013.

NÜCHTER, M. et al. Microwave-Assisted Chemical Reactions. **Chemical Engineering & Technology**, v. 26, n. 12, p. 1207–1216, 10 dez. 2003.

PANNEERSELVAM, P.; MORAD, N.; TAN, K. A. Magnetic nanoparticle (Fe₃O₄) impregnated onto tea waste for the removal of nickel(II) from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 160–168, 2011.

PUPO NOGUEIRA, R. F. et al. FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES AMBIENTAIS DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON. **Quim. Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

QIN, Y. et al. RhB Adsorption Performance of Magnetic Adsorbent Fe₃O₄/rGO Composite and Its Regeneration through A Fenton-like Reaction. **Nano-Micro Letters**, v. 6, n. 2, p. 125–135, 20 abr. 2014.

RAHIM POURAN, S. et al. Ultrasound and UV assisted Fenton treatment of recalcitrant wastewaters using transition metal-substituted-magnetite nanoparticles. **Journal of Molecular Liquids**, v. 222, p. 1076–1084, 1 out. 2016.

RAHIM POURAN, S.; ABDUL RAMAN, A. A.; WAN DAUD, W. M. A. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. **Journal of Cleaner Production**, v. 64, p. 24–35, 1 fev. 2014.

RAMETTE, R. W.; SANDELL, E. B. Rhodamine B Equilibria. **Journal of the American Chemical Society**, v. 78, n. 19, p. 4872–4878, 1956a.

RAMETTE, R. W.; SANDELL, E. B. Rhodamine B Equilibria. **Journal of the American Chemical Society**, v. 78, n. 19, p. 4872–4878, out. 1956b.

REMYA, N.; LIN, J. G. Current status of microwave application in wastewater treatment-A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 3, p. 797–813, 2011.

REMYA, N.; SWAIN, A. Soft drink industry wastewater treatment in microwave photocatalytic system – Exploration of removal efficiency and degradation mechanism. **Separation and Purification Technology**, v. 210, p. 600–607, 8 fev. 2019.

ROSSI, L. M. et al. Magnetic nanomaterials in catalysis: advanced catalysts for magnetic separation and beyond. **Green Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 2906, 26 maio 2014.

ROWAN, A. D.; PATTERSON, C. H.; GASPAROV, L. V. Hybrid density functional theory applied to magnetite: Crystal structure, charge order, and phonons. **Physical Review B**, v. 79, n. 20, p. 205103, 5 maio 2009.

SARATALE, R. G. et al. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, n. 1, p. 138–157, 2011.

SEKHAR, N. et al. A Review on Advanced Oxidation Processes for Effective Water Treatment. 2017.

SERPONE, N.; HORIKOSHI, S.; EMELINE, A. V. Microwaves in advanced oxidation processes for environmental applications. A brief review. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 11, n. 2–3, p. 114–131, 2010.

SING, K. S. W. et al. **Reporting physisorption data for gas/solid systems-with special reference to the determination of surface area and porosity.**

SOUZA, K. V. DE; PERALTA-ZAMORA, P.; ZAWADZKI, S. F. Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1145–1149, 2008.

SUN, S.-P.; LEMLEY, A. T. p-Nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite: Process optimization, kinetics, and degradation pathways. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 349, n. 1–2, p. 71–79, 1 out. 2011.

SUN, S.-P.; ZENG, X.; LEMLEY, A. T. Nano-magnetite catalyzed heterogeneous Fenton-like degradation of emerging contaminants carbamazepine and ibuprofen in aqueous suspensions and montmorillonite clay slurries at neutral pH. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 371, p. 94–103, 1 maio 2013.

SZABÓ, T. et al. Magnetic iron oxide/clay composites: effect of the layer silicate support on the microstructure and phase formation of magnetic nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 18, n. 28, p. 285602, 18 jul. 2007.

T. J. DAOU, et al. Phosphate Adsorption Properties of Magnetite-Based Nanoparticles. 2007.

TAHMASBI, S. et al. A review on the applications of nanotechnology in orthodontics. 2019.

TEKBAŞ, M.; YATMAZ, H. C.; BEKTAŞ, N. Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, n. 3, p. 594–602, 1 nov. 2008.

UDOVIC, T. J.; DUMESIC, J. A. Adsorptive properties of magnetite surfaces as studied by temperature-programmed desorption: Studies of O₂, NO, CO₂, and CO adsorption. **Journal of Catalysis**, v. 89, n. 2, p. 314–326, 1 out. 1984.

VANJARE, B. D. et al. Synthesis and Studies on Photophysical Properties of Rhodamine Derivatives for Bioimaging Applications. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 40, n. 6, p. 554–559, 2 jun. 2019.

VIEIRA, Y. et al. New insights into the mechanism of heterogeneous activation of nano-magnetite by microwave irradiation for use as Fenton catalyst. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 3, p. 103787, 1 fev. 2020.

WAN, D. et al. Adsorption and heterogeneous degradation of rhodamine B on the surface of magnetic bentonite material. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 988–996, 15 set. 2015.

WANG, C.; LIU, H.; SUN, Z. Heterogeneous Photo-Fenton Reaction Catalyzed by Nanosized Iron Oxides for Water Treatment. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, p. 1–10, 10 set. 2012.

WANG, N.; WANG, P. Study and application status of microwave in organic wastewater treatment - A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, n. July, p. 193–214, 2016.

WANG, W.-W.; ZHU, Y.-J.; RUAN, M.-L. Microwave-assisted synthesis and magnetic property of magnetite and hematite nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 9, n. 3, p. 419–426, 9 maio 2007.

WANG, W. et al. Novel NaY zeolite-supported nanoscale zero-valent iron as an efficient heterogeneous Fenton catalyst. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 11, p. 937–941, 10 jun. 2010.

WANG, Y. et al. Enhanced catalytic activity of templated-double perovskite with 3D network structure for salicylic acid degradation under microwave irradiation: Insight into the catalytic mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 368, p. 115–128, 15 jul. 2019.

WICKS, G. G.; SCHULZ, R. L. **Microwave Remediation of Hazardous and Radioactive Wastes, WSRC-MS-99-00762**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://sti.srs.gov/fulltext/ms9900762/ms9900762.html>>. Acesso em: 15 abr. 2019.

XU, W. et al. Highly efficient microwave catalytic oxidation degradation of 4-

nitrophenol over magnetically separable $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ composite without adding oxidant. **Separation and Purification Technology**, v. 213, p. 426–436, 15 abr. 2019.

XUE, X. et al. Adsorption and oxidation of PCP on the surface of magnetite: Kinetic experiments and spectroscopic investigations. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, n. 3–4, p. 432–440, 15 jul. 2009.

YANG, Y. et al. Microwave enhanced Fenton-like process for the treatment of high concentration pharmaceutical wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 1, p. 238–245, 2009a.

YANG, Y. et al. Microwave enhanced Fenton-like process for the treatment of high concentration pharmaceutical wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 1, p. 238–245, 30 ago. 2009b.

YAVUZ, C. T. et al. Magnetic separations: From steel plants to biotechnology. **Chemical Engineering Science**, v. 64, n. 10, p. 2510–2521, 15 maio 2009.

YAVUZ, C. T. et al. Pollution magnet: nano-magnetite for arsenic removal from drinking water. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 32, n. 4, p. 327–334, 4 ago. 2010.

YEAN, S. et al. Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate. **Journal of Materials Research**, v. 20, n. 12, p. 3255–3264, 3 dez. 2005.

YUAN, P. et al. Synthesis and characterization of delaminated iron-pillared clay with meso–microporous structure. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 88, n. 1–3, p. 8–15, 21 jan. 2006.

ZHANG, L. et al. Study of the degradation behaviour of dimethoate under microwave irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 3, p. 675–679, 19 nov. 2007.

ZHANG, L.; HE, R.; GU, H.-C. Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles. 2006.

ZHANG, M. et al. Magnetite/graphene composites: microwave irradiation synthesis and enhanced cycling and rate performances for lithium ion batteries. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 26, p. 5538, 22 jun. 2010.

ZHANG, S. et al. Superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1–3, p. 560–566, 15 ago. 2009.

ZHAO, J.; ZHANG, H.; OU, X. Tailoring the shape and size of Fe_3O_4 nanocrystals by oxidation–precipitation processes for microwave absorption enhancement. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 5, p. 4943–4952, 22 mar. 2019.

ZHENG, L. et al. First-order metal–insulator transition and infrared identification of shape-controlled magnetite nanocrystals. **Nanotechnology**, v. 22, n. 48, p. 485706, 2 dez. 2011.

ZHU, Y. et al. Magnetic Nanocomposites: A New Perspective in Catalysis. **ChemCatChem**, v. 2, n. 4, p. 365–374, 12 abr. 2010.