

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Hudson de Aguiar Bicalho

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS CONTENDO NITRETO DE
CARBONO GRAFÍTICO E UM REJEITO DA MINERAÇÃO DE FERRO E
SUAS APLICAÇÕES CATALÍTICAS EM REMEDIAÇÃO AMBIENTAL**

Belo Horizonte

2019

UFMG/ICEX/DQ. 1375

D. 745

Hudson de Aguiar Bicalho

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS CONTENDO NITRETO DE
CARBONO GRAFÍTICO E UM REJEITO DA MINERAÇÃO DE FERRO E
SUAS APLICAÇÕES CATALÍTICAS EM REMEDIAÇÃO AMBIENTAL**

Dissertação apresentada ao
Departamento de Química do Instituto de
Ciências Exatas da Universidade Federal
de Minas Gerais, como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Rochel Montero Lago

Co-orientadora: Prof. Dra. Ana Paula de
Carvalho Teixeira

Belo Horizonte

2019

Ficha Catalográfica

B853d Bicalho, Hudson de Aguiar
2019 D Desenvolvimento de compósitos contendo nitreto de carbono grafítico e um rejeito da mineração de ferro e suas aplicações catalíticas em remediação ambiental [manuscrito] /Hudson de Aguiar Bicalho. 2019. [xxxiii], 89 f. : il.

Orientador: Rochel Montero Lago.

Coorientadora: Ana Paula de Carvalho Teixeira

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais - Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica - Teses 2. Nitreto de carbono - Teses 3. Rejeito - Teses 4. Óxido de ferro - Teses 5. Peroxomonossulfato- Teses 6. Acetaminofeno- Teses I. Lago, Rochel Montero - Orientador II. Teixeira, Ana Paula de Carvalho III. Título

CDU 043

UFMG

Programa de Pós-Graduação em Química
Departamento de Química - ICEx



"Desenvolvimento de Compósitos Contendo Nitreto de Carbono Grafitico e um Rejeito da Mineração de Ferro e suas Aplicações Catalíticas em Remediação Ambiental"

Hudson de Aguiar Bicalho

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Rochel Montero Lago - Orientador
UFMG

Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira
UFMG

Profa. Camila Costa de Amorim
UFMG

Belo Horizonte, 16 de dezembro de 2019.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Marco Aurélio Leão Bicalho e Maria de Fátima de Aguiar Bicalho, e à minha irmã, Lorryne de Aguiar Bicalho, que me deram todo apoio e amor durante todo o mestrado e em toda minha vida.

Aos meus orientadores Rochel Montero Lago e Ana Paula de Carvalho Teixeira, pelo apoio, confiança e por cada dica e ensinamento que foram essenciais para o desenvolvimento desse trabalho e para o futuro da minha vida acadêmica.

À minha orientadora do período sanduíche na Concordia University, em Montreal, Ashlee J. Howarth, que me aceitou como aluno visitante em seu laboratório, oferecendo todo o suporte possível pelos 6 meses de intercâmbio.

Aos meus amigos do CEFET, especialmente Clara, Karol, Biel, Gabizinha, Ingrid e Saliba, por estarem tão presentes mesmo após o término da graduação. Eu agradeço muito pela amizade, carinho e companhia de cada um de vocês.

Aos amigos do “Churrasco na Laje”, Bituca, Fabiano, Fernandinha, Hamilton, Ingrid, Marina, Paula, Regi e Tamyris, por me adotarem nesse grupo e dividirem experiências do dia-a-dia de laboratório e da vida comigo. Fico muito feliz de ter encontrado vocês e de saber que posso contar com cada um daqui em diante.

Agradeço também aos demais membros do GruTAm, especialmente Adriana, Bedeschi, Carol, Flávia, Iza, Izadora, Jade, Mandinha, Mari, Matheus, Nathalia Amaral, Rayane, Rubens, Sara e Vitor, pela convivência, momentos e experiências compartilhadas.

À Mirra, por toda confiança e ajuda nos ensaios envolvendo o HPLC.

Aos amigos que fiz no Canadá, Mari, Rafa, Guilherme, Marcela, Gabi, Deborah, Pedro e Francisco, que proporcionaram momentos inesquecíveis e fizeram do intercâmbio uma experiência ainda melhor. Agradecimento especial ao Victor, que tem estado presente, mesmo tão longe, e que tem me feito ver a vida sob uma nova perspectiva.

Ao governo canadense, que possibilitou a realização de um sonho a partir do Emerging Leaders in the Americas Program (ELAP), que pagou integralmente pelo período sanduíche que realizei no Canadá e abriu portas para que eu realizasse meu doutorado nesse país.

Às agências de fomento CAPES, CNPq e FAPEMIG, pelo apoio financeiro a mim e a outros milhares de pesquisadores do Brasil.

Muito obrigado a todos que me ajudaram de alguma forma a chegar até aqui e a realizar esse trabalho!

“A frase mais empolgante de ouvir em ciência, a que prenuncia novas descobertas, não é “Eureka!”, mas sim “Isto é estranho...”.”

Isaac Asimov

RESUMO

Nesse trabalho, novos compósitos baseados em nitreto de carbono gráfico e em um rejeito da mineração de ferro, rico em hematita e goethita, foram sintetizados a partir do aquecimento, a 550 °C, de uma mistura contendo porcentagens mássicas de 1, 5, 10 e 20% do rejeito, relativas à massa inicial do precursor melamina. A partir dos resultados de caracterização dos materiais, foi verificado que o processo de polimerização da melamina, para formação do g-C₃N₄, levou à modificação das fases de ferro do rejeito, de tal modo que os compósitos apresentaram majoritariamente em sua constituição, uma mistura de fases hematita e maghemita. Os resultados de caracterização também indicaram a presença de defeitos estruturais na matriz carbonácea, o que levou à fragmentação das nanofolhas do g-C₃N₄, favorecendo o aumento das áreas superficiais específicas dos compósitos. Esses materiais foram, primeiramente, aplicados como catalisadores em reações de degradação do poluente orgânico modelo Rodamina B, a partir de um processo do tipo-Fenton heterogêneo, e mostraram atividades catalíticas consideravelmente superiores aos seus constituintes isolados, indicando a presença de um efeito sinérgico entre o g-C₃N₄ e o rejeito da mineração de ferro. Em seguida, esses catalisadores foram testados quanto à capacidade de degradação do contaminante emergente acetaminofeno, em reações de ativação de peroxomonossulfato, onde novamente foram vistas performances catalíticas superiores, quando comparados aos seus materiais constituintes. O melhor catalisador, denominado 20RjCN, foi capaz de degradar cerca de 90% da solução de acetaminofeno em apenas 20 minutos, e apresentou elevada estabilidade química em testes de reuso, sendo aplicado em cinco ciclos catalíticos consecutivos, sem demonstrar perda de atividade catalítica considerável. Estudos de capturadores de espécies orgânicas foram feitos, e descobriu-se que diversas espécies, como SO₄⁻, •OH, •O₂⁻ e ¹O₂, estão envolvidas no processo de degradação do acetaminofeno. Por fim, foi proposto um mecanismo de degradação desse contaminante, que envolve etapas oxidativas sucessivas, até a abertura do anel benzílico, e o colapso da estrutura, formando intermediários de baixa massa molecular, que serão convertidos, ao fim do processo, em CO₂ e água.

Palavras-chave: g-C₃N₄, rejeito, ferro, peroxomonossulfato, paracetamol

ABSTRACT

In this work, new composites based on graphitic carbon nitride and an iron mining waste, rich in hematite and goethite, were synthesized through the calcination at 550 °C of a mixture containing mass percentages of 1, 5, 10 and 20% of the waste, related to the initial mass of melamine. Based on the characterization results of the materials, it was observed that the melamine polymerization, which produces the g-C₃N₄, led to the modification of the iron phases from the waste, in such a way that the composites showed predominantly in their composition a mixture of hematite and maghemite phases. The characterization results also displayed the occurrence of structural defects in the carbonaceous matrix, causing the fragmentation of the g-C₃N₄ and favoring the increase of the specific surface area in the composites. These material were then applied as catalysts in the degradation reaction of the model organic pollutant Rhodamine B, through a heterogeneous Fenton-type process, and showed enhanced catalytic activities when compared to their separated constituents, which indicates a synergistic effect between the g-C₃N₄ and the iron mining waste. Then, these catalysts were applied for the degradation reaction of the emerging contaminant acetaminophen, through the peroxymonosulfate activation process, in which the composites displayed, once again, enhanced catalytic performances, when compared to the g-C₃N₄ and to the iron mining waste. The material that showed the best catalytic activity, named 20RjCN, was capable to degrade almost 90% of the acetaminophen in solution in only 20 minutes of reaction, and also displayed high chemical stability, being applied in five consecutive catalytic cycles, without showing any appreciable catalytic activity loss. Scavenging of oxygen reactive species were performed, and it was found that several species, e.g. SO₄^{•-}, •OH, •O₂⁻ e ¹O₂, were involved in the acetaminophen degradation process. Lastly, it was proposed a degradation mechanism of this contaminant, which would occur through successive oxidation steps, causing the opening of the benzylic ring and the collapse of the structure, leading to the formation of low molecular intermediates that would be converted, at the end of the reaction, to CO₂ and water.

Keywords: g-C₃N₄, waste, iron, peroxymonosulfate, paracetamol

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Número de publicações contendo o termo “g-C ₃ N ₄ ” entre os anos 2008 e 2019 na base de dados Web of Science	3
Figura 2. Mecanismo de formação do g-C ₃ N ₄ . Adaptado de Schulz <i>et al.</i>	4
Figura 3. Estrutura cristalina da goethita. Dados cristalográficos obtidos a partir do trabalho de Gualtieri <i>et al.</i> e estrutura desenhada utilizando o software VESTA	7
Figura 4. Estrutura cristalina da hematita com visão em perspectiva do (a) eixo c e (b) eixo b. Dados cristalográficos obtidos a partir do trabalho de Rozenberg <i>et al.</i> e estrutura desenhada utilizando o software VESTA	8
Figura 5. Estrutura cristalina da magnetita. Dados cristalográficos obtidos a partir do trabalho de Mendili <i>et al.</i> e estrutura desenhada utilizando o software VESTA	9
Figura 6. Estrutura cristalina da maghemita. Dados cristalográficos obtidos a partir do trabalho de Jørgensen <i>et al.</i> e estrutura desenhada utilizando o software VESTA	10
Figura 7. Imagem do desastre provocado pelo rompimento da barragem de Fundão	11
Figura 8. Estrutura química do acetaminofeno	16
Figura 9. Estrutura química da rodamina B	17
Figura 10. Ilustração do aparato utilizado para a obtenção do material RjT	23
Figura 11. Distribuição granulométrica do rejeito de mineração de ferro	28
Figura 12. Padrão de difração de raios X do RjP	29
Figura 13. Espectro Mössbauer do RjP (T = 80 K)	30
Figura 14. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do RjP em diferentes ampliações	31
Figura 15. Curva termogravimétrica, em atmosfera de ar sintético, do RjP	32
Figura 16. Padrão de difração de raios X do RjT	33
Figura 17. Espectro Mössbauer do RjT (T = 80 K)	34
Figura 18. Espectros de IV de todos materiais contendo g-C ₃ N ₄	37
Figura 19. (a) Curva termogravimétrica e (b) derivada da curva termogravimétrica, obtidas em atmosfera de ar sintético, de todos os materiais sintetizados	37

Figura 20. Imagens de MEV dos materiais CN, 1RjCN, 5RjCN, 10RjCN e 20RjCN.....	39
Figura 21. Imagens de mapeamento químico de C, N, O, Fe e Si dos materiais CN, 1RjCN, 5RjCN, 10RjCN e 20RjCN.....	40
Figura 22. Imagens de MET dos materiais CN, 1RjCN, 5RjCN, 10RjCN e 20RjCN.....	43
Figura 23. Isotermas de sorção e dessorção de N ₂ de todos materiais contendo g-C ₃ N ₄	44
Figura 24. Padrões de difração de raios X dos materiais CN, 1RjCN, 5RjCN, 10RjCN e 20RjCN	46
Figura 25. Espectros Mössbauer dos compósitos 5RjCN, 10RjCN e 20RjCN (T = 80 K).....	49
Figura 26. Espectro de XPS para as amostras CN, 10RjCN e 20RjCN	49
Figura 27. Espectros de XPS de alta resolução de C 1s para os materiais CN, 10RjCN e 20RjCN	50
Figura 28. Espectros de XPS de alta resolução de N 1s para os materiais CN, 10RjCN e 20RjCN	51
Figura 30. Espectros de XPS de alta resolução de Si 2p para os materiais 10RjCN e 20RjCN	53
Figura 31. Espectros de XPS de alta resolução de O 1s para os materiais CN, 10RjCN e 20RjCN	54
Figura 32. Proposta de formação dos compósitos contendo g-C ₃ N ₄ e o rejeito da mineração de ferro	56
Figura 33. (a) Curva de cinética de degradação do contaminante modelo RhB e (b) ajuste linear da degradação de RhB à cinética de pseudo-primeira ordem, na presença dos materiais RjP, CN, 1RjCN, 5RjCN, 10RjCN e 20RjCN	57
Figura 34. Curvas de cinética de degradação do contaminante emergente acetaminofeno, na presença dos materiais RjP, RjT, CN, 1RjCN, 5RjCN, 10RjCN e 20RjCN.....	59
Figura 35. (a) Ajuste linear de cinética de pseudo-primeira ordem de todos os catalisadores, (b) pseudo-segunda ordem, (c) ajuste de duas etapas, (d) comparação do resultado teórico com o resultado experimental do ajuste de duas etapas e (e) ajuste combinado de pseudo-primeira ordem do material 20RjCN, na reação de degradação de ACT	61

Figura 36. Curvas de degradação de ACT na presença de capturadores de espécies reativas de oxigênio, utilizando o catalisador 20RjCN em reações de ativação de PMS	63
Figura 37. Curvas de concentração em função do tempo, em reações de reuso do catalisador na degradação de ACT em 5 ciclos catalíticos consecutivos....	67
Figura 38. Espectros de massas ESI de diferentes intervalos da reação de degradação do ACT na presença do catalisador 20RjCN	67
Figura 39. Proposta de mecanismo de degradação do acetaminofeno (razões m/z consideradas para o modo de extração negativo)	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Artigos relevantes de materiais contendo espécies de ferro e g-C ₃ N ₄	14
Tabela 2. Rendimentos de síntese e estimativas dos teores de g-C ₃ N ₄ dos materiais produzidos	35
Tabela 3. Dados de área superficial específica e diâmetro médio de poros dos materiais CN, 1RjCN, 5RjCN, 10RjCN e 20RjCN.....	44
Tabela 4. Parâmetros Mössbauer (T = 80 K) para os compósitos 5RjCN, 10RjCN e 20RjCN.....	48
Tabela 5. Teores atômicos, em porcentagem, dos elementos presentes nas amostras CN, 10RjCN e 20RjCN, obtidos por XPS.....	50
Tabela 6. Valores das áreas relativas, em porcentagem, dos picos presentes na análise de XPS de N 1s para os materiais CN, 10RjCN e 20RjCN	52
Tabela 7. Resultados de composição elementar CHN, em porcentagem mássica, dos materiais CN, 1RjCN, 5RjCN, 10RjCN e 20RjCN e comparação com resultados obtidos por análise termogravimétrica	55
Tabela 8. Comparação dos catalisadores heterogêneos já relatados na literatura utilizados para degradação do ACT a partir da ativação do peroxomonossulfato	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACT	Acetaminofeno
AFF	Álcool furfurílico
ATB	Álcool tert-butílico
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CHN	Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DTG	Análise Termogravimétrica diferencial
DRX	Difração de Raios X
ESI-MS	Espectrometria de Massas com ionização por <i>electrospray</i>
EtOH	Álcool etílico
ERO	Espécies reativas de oxigênio
FAPEMIG	Fundo de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais
g-C ₃ N ₄	Nitreto de carbono grafítico
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
IV	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
p-BQ	p-Benzoquinona
PMS	Peroxomonossulfato
RhB	Rodamina B
RjP	Rejeito da mineração de ferro puro
RjT	Rejeito da mineração de ferro tratado
TG	Análise Termogravimétrica
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 Nitreto de carbono grafítico	2
2.2 Ferro	6
2.2.1 Goethita (α -FeOOH)	7
2.2.2 Hematita (α -Fe ₂ O ₃)	8
2.2.3 Magnetita (Fe ₃ O ₄)	8
2.2.4 Maghemita (γ -Fe ₂ O ₃)	9
2.2.5 Mineração de Ferro no Brasil.....	10
2.3 Nanomateriais contendo g-C ₃ N ₄ e ferro	12
2.4 Contaminantes emergentes	15
2.4.1 Acetaminofeno	16
2.4.2 Rodamina B	17
2.5 Remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso	17
2.5.1 Processo Fenton.....	18
2.5.2 Ativação de persulfato e peroxomonossulfato	19
3. OBJETIVOS	21
3.1 Objetivo Geral	21
3.2 Objetivos Específicos	21
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	22
4.1 Materiais e Reagentes	22
4.2 Preparação dos materiais	22
4.2.1 Síntese do nitreto de carbono grafítico	22
4.2.2 Síntese dos compósitos de nitreto de carbono grafítico e rejeito da mineração de ferro.....	22
4.2.3 Obtenção de um rejeito de mineração de ferro modificado	23
4.3 Caracterização dos materiais.....	23
4.3.1 Difração de Raios X (DRX)	23
4.3.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)	24
4.3.3 Análise Termogravimétrica (TG)	24
4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	24

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	24
4.3.6 Análise Elementar (CHN).....	24
4.3.7 Espectroscopia Mössbauer.....	25
4.3.8 Medidas de Sorção e Dessorção de Nitrogênio.....	25
4.3.9 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS)	25
4.4 Aplicação catalítica dos materiais	25
4.4.1 Degradação de Rodamina B.....	25
4.4.2 Degradação de Acetaminofeno	26
4.4.2.1 <i>Testes com capturadores de espécies reativas de oxigênio</i>	26
4.4.2.2 <i>Testes de reuso dos catalisadores</i>	27
4.5 Procedimentos analíticos	27
4.5.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	27
4.5.2 Avaliação dos intermediários reacionais.....	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
5.1 Rejeito da mineração de ferro	28
5.1.1 Difração de raios X	29
5.1.2 Espectroscopia Mössbauer.....	30
5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	30
5.1.4 Análise termogravimétrica	31
5.2 Rejeito da mineração de ferro tratado em atmosfera redutora.....	32
5.2.1 Difração de raios X	33
5.2.2 Espectroscopia Mössbauer.....	34
5.3 Compósitos de g-C ₃ N ₄ e rejeito da mineração de ferro.....	34
5.3.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	36
5.3.2 Análise Termogravimétrica	37
5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	38
5.3.4 Microscopia Eletrônica da Transmissão	42
5.3.5 Medidas de Sorção e Dessorção de Nitrogênio.....	44
5.3.6 Difração de raios X	45
5.3.7 Espectroscopia Mössbauer.....	47
5.3.8 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	49
5.3.8.1 <i>Análise de XPS de alta resolução de C 1s</i>	50
5.3.8.2 <i>Análise de XPS de alta resolução de N 1s</i>	51
5.3.8.3 <i>Análise de XPS de alta resolução de Fe 2p</i>	52

5.3.8.4 <i>Análise de XPS de alta resolução de Si 2p</i>	53
5.3.8.5 <i>Análise de XPS de alta resolução de O 1s</i>	54
5.3.9 <i>Análise Elementar CHN</i>	54
5.3.10 <i>Observações gerais sobre as caracterizações dos materiais contendo g-C₃N₄</i>	55
5.4 <i>Aplicações catalíticas</i>	57
5.4.1 <i>Degradação do contaminante modelo Rodamina B</i>	57
5.4.2 <i>Degradação do contaminante emergente acetaminofeno</i>	58
5.4.2.1 <i>Testes de capturadores de espécies reativas de oxigênio</i>	62
5.4.2.2 <i>Reações envolvidas no mecanismo de ativação do peroxomonossulfato</i>	64
5.4.2.3 <i>Testes de reuso</i>	66
5.4.2.4 <i>Proposta de mecanismo de degradação do acetaminofeno</i>	67
5.4.2.5 <i>Comparação do catalisador com a literatura</i>	69
6. <i>CONCLUSÕES</i>	72
7. <i>REFERÊNCIAS</i>	74

1. INTRODUÇÃO

Recentemente, um novo integrante da família dos materiais carbonáceos, denominado nitreto de carbono grafítico ($g-C_3N_4$), tem atraído grande atenção por parte de pesquisadores das áreas de nanomateriais e catálise, devido às suas características especiais, que incluem uma fácil preparação, baixo custo de produção, elevada estabilidade química e térmica, e não-toxicidade. Entretanto, esse material apresenta algumas desvantagens, como uma baixa área superficial específica e uma elevada taxa de recombinação elétron-buraco, que limitam suas aplicações práticas, especialmente em reações fotocatalíticas [1].

Buscando contornar esses problemas, diversas pesquisas têm sido feitas nos últimos anos, a partir de técnicas de modificação estrutural do nitreto de carbono, que podem envolver sua esfoliação, de modo a produzir nanofolhas de C_3N_4 , inserção de grupamentos químicos em sua superfície, a dopagem com espécies metálicas ou não-metálicas, ou a criação de compósitos com outros materiais que possuam características específicas [2].

Ademais, como a pesquisa com o nitreto de carbono grafítico existe há pouco tempo, diversos estudos exploratórios têm sido feitos envolvendo esse material. Uma das áreas que abrange o $g-C_3N_4$ e que tem se mostrado muito promissora reside no desenvolvimento de compósitos de $g-C_3N_4$ para aplicações ambientais, em reações de remoção ou degradação de contaminantes emergentes, através de processos adsorptivos, catalíticos ou fotocatalíticos [3].

Apesar disso, poucos trabalhos envolvendo a criação de compósitos a partir de rejeitos ou materiais de fontes alternativas e nitreto de carbono, existem na literatura. Materiais desse tipo teriam, entre outras vantagens, um grande potencial de aplicação, relativos a perspectivas ambientais e econômicas.

Nesse trabalho serão abordados novos compósitos de nitreto de carbono grafítico e um rejeito da mineração de ferro. Esses materiais serão caracterizados, detalhadamente, por técnicas de análise físico-químicas e morfológicas, e aplicados como catalisadores em reações de degradação de contaminantes emergentes, a partir de processos do tipo Fenton e de ativação de peroxomonossulfato.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

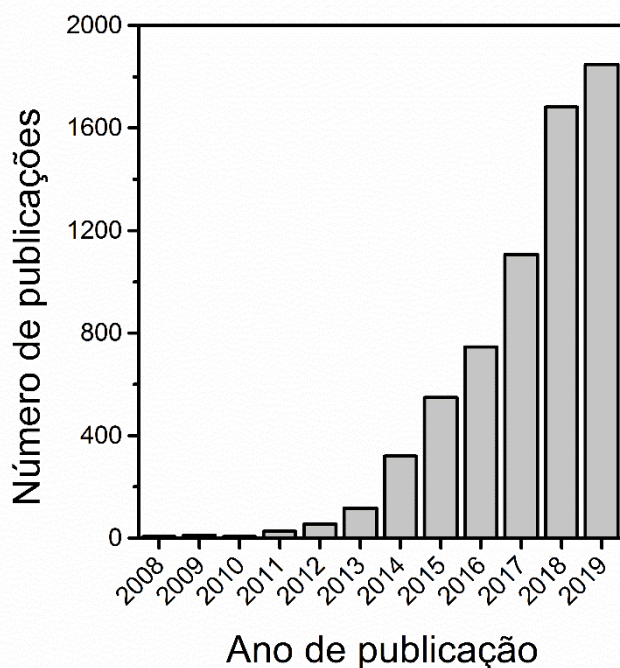
2.1 Nitreto de carbono grafítico

Em 1989, em um estudo teórico de predição de novos sólidos com baixa compressibilidade, foi proposto por Liu e Cohen a existência de um material constituído de carbono e nitrogênio, chamado de nitreto de carbono ($\beta\text{-C}_3\text{N}_4$), com estrutura semelhante ao já conhecido nitreto de silício ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$), mas que possuiria uma compressibilidade comparável ao diamante [4]. Dando continuidade a esse estudo, Teter e Hemley propuseram outras quatro estruturas para o nitreto de carbono, denominadas $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$, $c\text{-C}_3\text{N}_4$, $p\text{-C}_3\text{N}_4$ e $g\text{-C}_3\text{N}_4$, no qual o nitreto de carbono grafítico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) possuiria a menor energia total, sendo dessa forma o alótropo mais estável dessa substância à temperatura ambiente [5].

Já em 2005, Groenewolt e Antonietti relataram a síntese de nanopartículas de nitreto de carbono grafítico a partir do aquecimento do precursor cianamida a temperaturas superiores a 500 °C. Nesse mesmo trabalho também foi relatada a produção de um $g\text{-C}_3\text{N}_4$ mesoporoso, utilizando uma matriz de sílica mesoporosa, que foi removida após o processo de síntese do material a partir da adição de ácido fluorídrico [6]. Um ano depois, foi demonstrado o potencial de aplicação do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ mesoporoso como catalisador em reações de acilação de Friedel-Crafts, além da possibilidade de síntese desse material a partir do precursor dicianodiamida [7].

Entretanto, apenas em 2008 o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ganhou grande notoriedade na comunidade científica, devido ao trabalho desenvolvido por Antonietti *et al.*, que demonstrava o potencial de aplicação desse material em reações de fotocatalise sob luz visível para a produção de hidrogênio através da água [8]. A partir desse estudo, houve um aumento exponencial na publicação de trabalhos envolvendo o $g\text{-C}_3\text{N}_4$, como pode ser visto na Figura 1. Esses trabalhos basearam-se nas características inerentes ao $g\text{-C}_3\text{N}_4$, relativas à resistência a temperaturas elevadas, estabilidade química, boa biocompatibilidade [1], além da versatilidade de aplicação em diversos campos de pesquisa, como em células solares, células a combustível, sensores químicos [9], controle microbiano [10], terapia de câncer [11], reações de evolução de hidrogênio e para purificação de água [12].

Figura 1. Número de publicações contendo o termo “g-C₃N₄” entre os anos 2008 e 2019 na base de dados *Web of Science* (Pesquisa realizada em 10/2019)



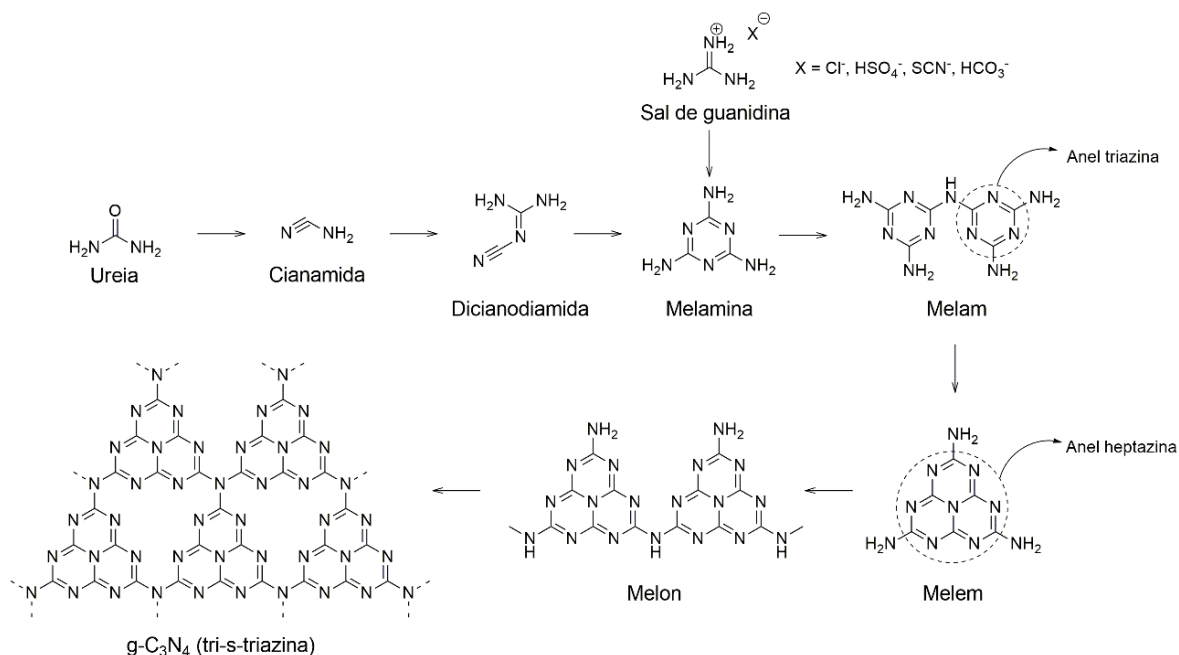
Atualmente, muitos dos trabalhos realizados com g-C₃N₄ envolvem modificações em sua estrutura, através da formação de defeitos, dopagem com metais ou não-metais ou a criação de compósitos com outros materiais, de modo a garantir ou potencializar determinado efeito no produto final [2]. Para tal, descobriu-se que o g-C₃N₄ utilizado nesses experimentos poderia ser sintetizado a partir de diferentes precursores ricos em nitrogênio e carbono, além da cianamida e da dicianodiamida. Os precursores ureia, melamina e sais de guanidina (tiocianato, sulfato, cloreto e carbonato) têm se mostrado eficientes, de maneiras distintas, para a síntese do nitreto de carbono. Enquanto a ureia dá origem a um g-C₃N₄ mais defeituoso, com maior área superficial específica, mas com baixo rendimento reacional (inferior a 10%) [13], a melamina leva à formação de um g-C₃N₄ melhor estruturado, com rendimento reacional superior a 40% [14]. Já os sais de guanidina são utilizados quando deseja-se inserir um heteroátomo – geralmente enxofre ou oxigênio – na estrutura do g-C₃N₄ [15][16]. Com um intuito semelhante, tioureia também tem sido utilizada como precursor do g-C₃N₄, levando à formação de um material com substituições de enxofre em sua rede polimérica [17].

Como pode ser visto na Figura 2, a formação do g-C₃N₄ envolve sucessivas etapas, com intermediários oriundos de processos contínuos de condensação térmica. Todos os precursores citados anteriormente são convertidos à melamina, e a quantidade de etapas necessárias para que isso ocorra determinará o rendimento final da reação. Após a formação da melamina, o primeiro intermediário recebe o nome de *melam*, sendo gerado a partir da condensação de duas unidades triazina. O próximo intermediário, denominado *melem*, é formado a partir da condensação de outra unidade triazina ao *melam*, dando origem a uma unidade heptazina. Em seguida, o intermediário *melon* é formado a partir da condensação sucessiva de unidades heptazina, formando uma rede polimérica [18].

Curiosamente, a descoberta do intermediário *melon* foi relatada vários anos antes da síntese do nitreto de carbono gráfico, mais precisamente em 1834, no artigo publicado por Liebig e Berzelius denominado “*Über einigi Stickstoff – Verbindungen*”, que se traduz do alemão como “Sobre alguns compostos nitrogenados” [19]. Esse intermediário é considerado, dessa forma, um dos mais antigos polímeros sintéticos já desenvolvidos [8].

A condensação do *melon* leva, por fim, à formação de um polímero bidimensional, que se reorganiza através do empilhamento de folhas, constituindo uma estrutura gráfica, que dá origem ao material tridimensional denominado nitreto de carbono gráfico [20].

Figura 2. Mecanismo de formação do g-C₃N₄. Adaptado de Schulz *et al.*[18]



O nitreto de carbono gráfico puro apresenta valores de *bandgap* na ordem de 2,7 eV, o que garante que esse material demonstre atividade fotocatalítica na região do visível, mais especificamente com absorção de comprimento de onda próxima a 460 nm [21]. Contudo, sua aplicação prática em reações desse tipo é restringida pela baixa área superficial específica do material, absorção de luz solar ineficiente e uma elevada taxa de recombinação elétron-buraco [22]. Dessa forma, buscando contornar esses problemas, a síntese de diferentes nanoestruturas com base no g-C₃N₄, que sejam adequadas para aplicações pré-determinadas, tem governado grande parte da pesquisa com esse material.

Recentemente, tem sido demonstrada a possibilidade de dopagem do g-C₃N₄ com metais ou não-metals para superar esses problemas. Em geral, tem-se que a dopagem com metais, sejam eles alcalinos ou de transição, ocorre nos sítios intersticiais ou entre as camadas do material, podendo levar à formação de novos níveis de energia, alterando o valor de *bandgap*, à extensão dos limites de absorção de luz, e à redução da taxa de recombinação elétron-buraco [20]. Contudo, como os metais podem atuar como catalisadores na degradação do nitreto de carbono em elevadas temperaturas, a estabilidade térmica desses materiais é baixa. Por outro lado, a dopagem com não-metals geralmente se dá pela substituição dos átomos de carbono ou nitrogênio constituintes da rede polimérica do g-C₃N₄, sendo uma estratégia eficaz para modificação na absorção de luz pelo material, em seus potenciais redox, e na mobilidade dos portadores de carga fotoinduzidos, sem que a estabilidade térmica do material seja drasticamente alterada [23].

Além da dopagem, um procedimento de modificação do g-C₃N₄ que possui uma gama ainda maior de possibilidades, envolve a criação de heterojunções com outros materiais semicondutores. Compósitos desse tipo apresentam campos elétricos internos que facilitam a separação de pares elétron-buraco e induzem mais rapidamente a migração dos portadores de carga [3]. Os materiais já utilizados para criação das heterojunções com o nitreto de carbono possuem as mais diversas características e formas, podendo ser óxidos (como perovskitas, TiO₂, CeO₂, Fe₂O₃, etc.) [24][25][26], nanopartículas metálicas [27], redes metalorgânicas [3], materiais carbonáceos [20][28], entre

diversos outros, como sulfetos (MoS_2 , ZnS , etc.) [29], fosfatos (Ag_3PO_4) [30] e polímeros [31].

Em uma de suas principais aplicações, relativa à degradação de contaminantes ambientais, materiais contendo $\text{g-C}_3\text{N}_4$ têm demonstrado seu potencial de uso para além das reações fotocatalíticas. Nesse sentido, devido às características especiais do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ já citadas nesse trabalho, relacionadas à estabilidade química, não-toxicidade e fácil preparação, esse material pode ser usado como uma matriz (ou suporte) ideal para construção de novos catalisadores [22].

Ademais, além de atuar como suporte, estudos recentes têm demonstrado a ocorrência de efeitos sinérgicos promovidos entre o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e a espécie dopante ou constituinte do compósito. Entre tais efeitos sinérgicos, podem ser citados a adsorção de contaminantes a partir dos pares de elétrons livres dos átomos de nitrogênio [32], a formação de espécies reduzidas durante sua síntese, que são estabilizadas pela matriz polimérica [33][34], e a própria atuação do nitreto de carbono em reações redox, onde há indícios de que possa ocorrer a transferência de elétrons entre os constituintes do material, mesmo sem a incidência de luz [35][36].

Apesar dos resultados já descritos na literatura, ainda são necessários mais estudos envolvendo a participação de compósitos contendo $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e íons ou óxidos de metais de transição, nos quais a matriz polimérica também atuaria como parte ativa de sistemas redox em reações de catálise para remediação ambiental.

2.2 Ferro

O ferro é o elemento de número 26 da tabela periódica, com massa atômica igual a 55,845 u e densidade próxima a $7,86 \text{ g cm}^{-3}$. Devido à sua ampla disponibilidade e empregabilidade, sendo o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre, e o segundo metal mais abundante, o ferro tem sido utilizado pela humanidade a mais de 50.000 anos, desempenhando um papel crucial para o seu desenvolvimento [37].

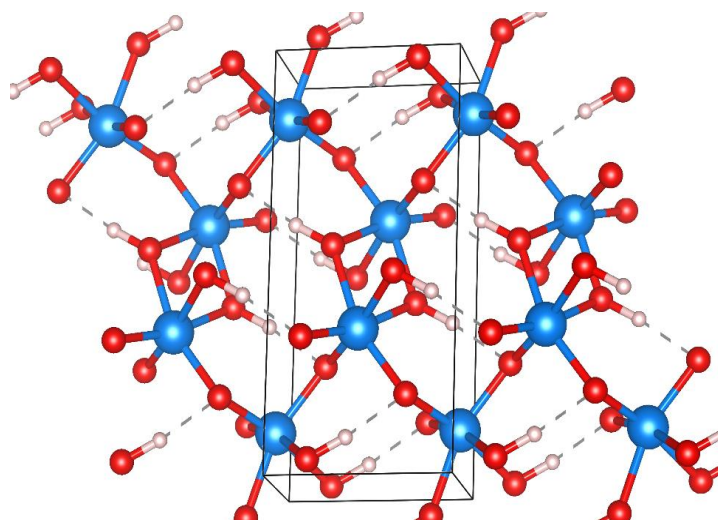
A química do ferro geralmente envolve reações redox entre seus principais estados de oxidação, de números 2+ e 3+. Contudo, os estados de oxidação 6+, 5+, 4+, 1+, 0, 1- e 2- também podem ser formados, mas dependem de condições especiais [38].

Na natureza, o ferro é comumente encontrado na forma de óxidos, cujos principais são denominados goethita (α -FeOOH), hematita (α -Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄) e maghemita (γ -Fe₂O₃). Devido à elevada presença e fácil obtenção desses óxidos ao redor do mundo, diversas pesquisas e aplicações têm sido realizadas sobre os mesmos, que podem ser encontradas na área de medicina, com seu uso em equipamentos e novos fármacos, até na indústria química, com o desenvolvimento de novos pigmentos e catalisadores, que podem ser aplicados, inclusive, para a degradação de contaminantes presentes no meio-ambiente [39].

2.2.1 Goethita (α -FeOOH)

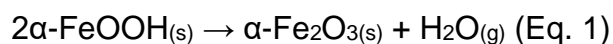
A goethita (α -FeOOH) é um dos óxidos de ferro mais estáveis à temperatura ambiente, estando presente em diversos tipos de rochas no globo terrestre. A célula unitária desse oxi-hidróxido é formada por um arranjo ortorrômbico, com grupo espacial do tipo Pnma, no qual cada íon Fe³⁺ se encontra ligado a três O²⁻ e a três OH⁻, dando origem a um octaedro do tipo FeO₃(OH)₃, como representado na Figura 3 [39][40].

Figura 3. Estrutura cristalina da goethita. Dados cristalográficos obtidos a partir do trabalho de Gualtieri *et al.* [40] e estrutura desenhada utilizando o software VESTA



Legenda: Fe = Azul, O = Vermelho, H = Branco

Em temperaturas superiores a 250 °C, ocorre a transição de fase goethita para fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a partir de um processo de desidratação, como representado pela Equação 1 [41]:

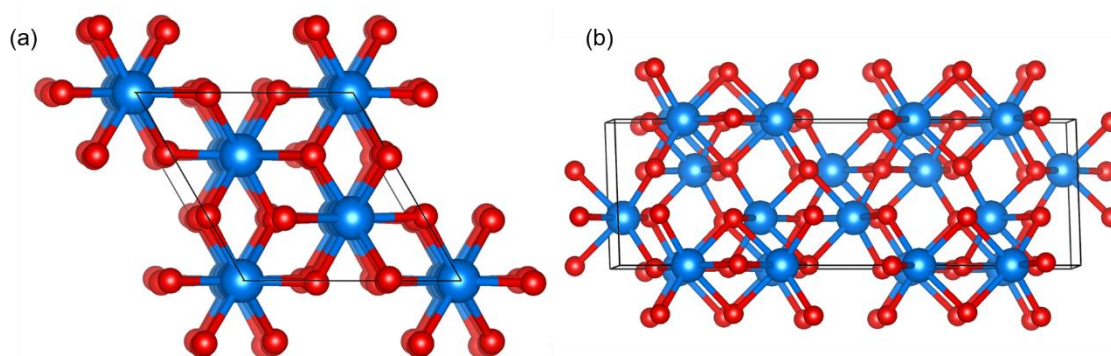


2.2.2 Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Juntamente com a goethita, a hematita é considerada um óxido de ferro (III) extremamente estável, sendo a última fase de ferro formada em processos de oxidação desse metal. Esse sólido apresenta célula unitária hexagonal, com grupo espacial do tipo $R\bar{3}c$, no qual o arranjo dos cátions leva à formação de octaedros do tipo $\text{Fe}(\text{O})_6$. Nessa estrutura, cada octaedro compartilha suas bordas com outros três octaedros no mesmo plano, e uma das faces com outro octaedro em um plano adjacente [39][42], como pode ser visto na Figura 4.

À temperatura ambiente, a hematita é classificada como um material fracamente ferromagnético, além de ser um semicondutor do tipo n, com valor de *bandgap* próximo a 2,2 eV [39].

Figura 4. Estrutura cristalina da hematita com visão em perspectiva do (a) eixo c e (b) eixo b. Dados cristalográficos obtidos a partir do trabalho de Rozenberg *et al.*[42] e estrutura desenhada utilizando o software VESTA



Legenda: Fe = Azul, O = Vermelho

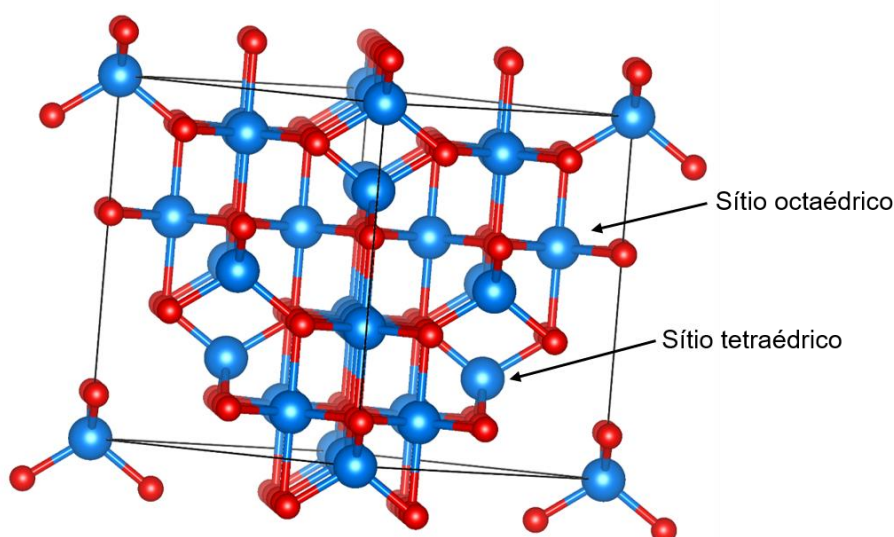
2.2.3 Magnetita (Fe_3O_4)

Diferentemente dos outros óxidos de ferro, a magnetita (Fe_3O_4) apresenta tanto Fe^{3+} quanto Fe^{2+} em sua composição. A estrutura desse sólido é do tipo espinélio invertido, com célula unitária cúbica de face centrada e grupo espacial

Fd3m. No interior da célula unitária, podem ser encontrados sítios octaédricos, ocupados por íons Fe^{3+} e Fe^{2+} , e sítios tetraédricos, ocupados apenas por íons Fe^{3+} [43], como representado na Figura 5.

Apesar dos spins dos sítios octaédricos e tetraédricos serem antiparalelos, suas magnitudes são diferentes, o que resulta em um sólido ferromagnético abaixo de 850 K. Em termos de propriedades elétricas, a magnetita é considerada como um material quase condutor, com valor de *bandgap* próximo a 0,1 eV. Contudo, devido à frequente presença de vacâncias em sítios octaédricos, esse valor pode aumentar, acentuando a característica de semiconductor do material [39].

Figura 5. Estrutura cristalina da magnetita. Dados cristalográficos obtidos a partir do trabalho de Mendili *et al.* [43] e estrutura desenhada utilizando o software VESTA



Legenda: Fe = Azul, O = Vermelho

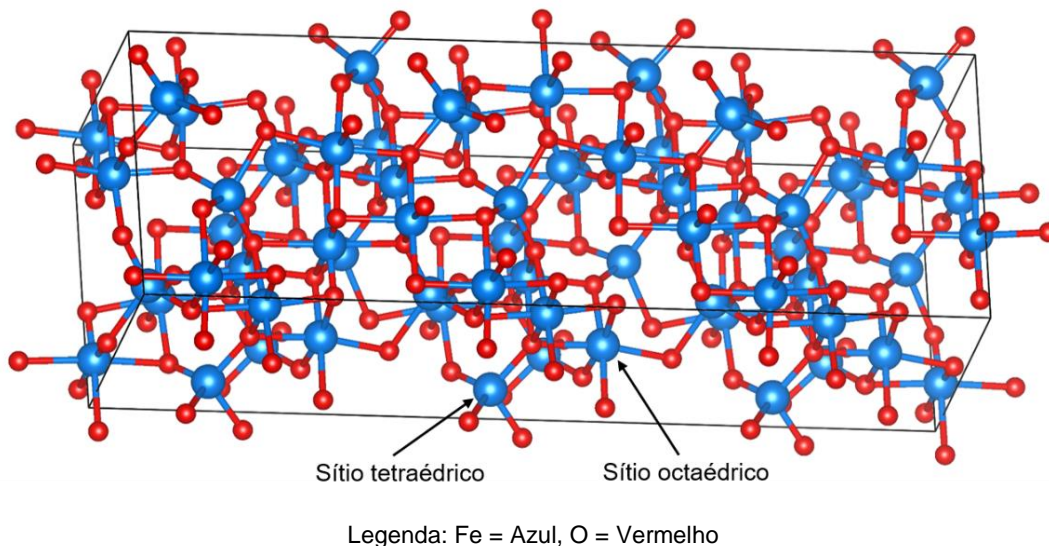
2.2.4 Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

A formação da maghemita se dá a partir da oxidação da magnetita, de modo que o sólido formado apresente a mesma estrutura cristalina do tipo espinélio invertido, com célula unitária cúbica e grupo espacial Fd3m. Nesse material, vacâncias de ferro se tornam presentes para compensar a oxidação do Fe^{2+} . Dessa forma, cada célula unitária da maghemita apresenta 32 íons O^{2-} , 21,33 íons Fe^{3+} e $2\frac{2}{3}$ vacâncias, que estão limitadas aos sítios octaédricos. Contudo, em um grupo espacial Fd3m, não é possível haver um número

fracionário de vacâncias. Ao triplicar a célula unitária em relação ao eixo c, a fórmula da mesma passa a ser $\text{Fe}^{3+}_{24}[\text{Fe}^{3+}_{40}\blacksquare_8]\text{O}_{96}$ (onde \blacksquare = vacância, e o que se encontra dentro dos colchetes representa sítios octaédricos), e o sistema cristalino se torna tetragonal, com grupo espacial $P4_12_12$ [39][44], como representado pela Figura 6.

De forma semelhante à magnetita, a maghemita também apresenta caráter ferromagnético, mas de extensão um pouco inferior, devido à ausência de íons Fe^{2+} . Além disso, também por causa da formação de vacâncias de cátion, esse material é considerado como um semicondutor do tipo n, e apresenta valor de *bandgap* próximo a 2,03 eV [39].

Figura 6. Estrutura cristalina da maghemita. Dados cristalográficos obtidos a partir do trabalho de Jørgensen *et al.*[44] e estrutura desenhada utilizando o software VESTA



2.2.5 Mineração de Ferro no Brasil

A mineração é um dos principais pilares econômicos do Brasil, representando mais de 4% do produto interno bruto (PIB) do país, com contribuição superior a 25% ao saldo comercial brasileiro. Grande parte disso se deve à extração de minério de ferro, que corresponde a aproximadamente 44% das exportações do setor de mineração, com produção anual superior a 440 milhões de toneladas, de acordo com dados de 2018, sendo considerado o segundo maior produtor de minério de ferro de todo o mundo, estando atrás apenas da Austrália [45][46].

O minério de ferro obtido no Brasil geralmente possui um alto teor desse metal, que pode chegar até a 65%. No país, os estados de Minas Gerais e Pará são responsáveis, respectivamente, por 68 e 29% do minério de ferro aqui produzido. Entre as principais empresas produtoras desse minério, podem ser citadas a Vale S.A., a Samarco Mineração S.A. e a Companhia Siderúrgica Nacional, que juntas são responsáveis por cerca de 85% da produção anual [47].

Mesmo não havendo fontes que comprovem os valores exatos da quantidade de rejeito produzida no processo de mineração de ferro, sabe-se que a extensão do volume gerado é muito grande, tendendo a aumentar cada vez mais com o aumento de produção dessa indústria. Como esse rejeito é de difícil tratamento, grande parte do mesmo é armazenado em barragens de contenção, com o intuito de evitar a contaminação do meio ambiente ao redor das minas de extração [48].

Porém, no dia 5 de novembro de 2015, ocorreu o rompimento da barragem de Fundão, localizada na comunidade de Bento Rodrigues, em Mariana, Minas Gerais. Esse desastre ambiental, considerado como o pior acidente desse tipo já registrado, levou à liberação de aproximadamente 60 milhões de toneladas de rejeito de mineração de ferro para o meio-ambiente, destruindo a comunidade de Bento Rodrigues e contaminando o Rio Doce, causando impactos imensuráveis para a fauna e flora de toda a região atingida [49].

Figura 7. Imagem do desastre provocado pelo rompimento da barragem de Fundão



FONTE: Agência Brasil.[50]

Outro acidente deste tipo ocorreu no dia 25 de janeiro de 2019, pelo rompimento de uma barragem de rejeitos na cidade de Brumadinho, em Minas Gerais. Esse acidente levou à liberação de 11,7 milhões de metros cúbicos de rejeito de mineração de ferro para o meio-ambiente, que alcançaram o rio Paraopeba, um dos principais afluentes do rio São Francisco, que é considerado como um dos mais importantes cursos d'água do Brasil. Além de todo o impacto ambiental provocado por esse acidente, 250 mortes foram confirmadas até o mês de setembro de 2019, e 20 corpos ainda não foram encontrados, se tornando o maior acidente de trabalho já registrado no Brasil [51][52].

A partir disso, diversos trabalhos recentes têm buscado dar aplicações a rejeitos de mineração de ferro. Entre essas aplicações, podem ser citados o seu uso para fabricação de cimento [53], construção de estradas [54], e para produção de nanomateriais voltados para remediação ambiental, seja como adsorvente [49][55], ou como catalisador em reações de degradação de contaminantes orgânicos [56].

2.3 Nanomateriais contendo g-C₃N₄ e ferro

Buscando aproveitar as características do nitreto do carbono grafítico com as propriedades de espécies de ferro, diversos trabalhos vêm sendo realizados nos últimos anos. Em 2009, a pesquisa desenvolvida por Chen *et al.* foi a primeira a demonstrar o potencial de aplicação de materiais contendo g-C₃N₄ e ferro, mais especificamente íons Fe³⁺, a partir de reações de oxidação de benzeno à fenol, utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante [57].

Em 2013, Kumar *et al.* criaram um nanocompósito contendo nanofolhas de nitreto de carbono grafítico – produzidas a partir de um processo de esfoliação por ultrassom – e Fe₃O₄, e aplicaram esse nanomaterial em reações fotocatalíticas para degradação do contaminante rodamina B. Foi verificado um aumento considerável de atividade catalítica para os nanocompósitos produzidos, quando comparados ao g-C₃N₄ puro. Além disso, como os materiais apresentavam características magnéticas, os mesmos poderiam ser removidos do meio reacional com o auxílio de um campo magnético (como o proporcionado por um ímã) [58].

Em 2014, Hu *et al.* fizeram um estudo comparativo entre compósitos contendo g-C₃N₄ e α-Fe₂O₃, com g-C₃N₄ dopado com íons Fe³⁺. Os materiais foram também aplicados em reações de fotocatalise para degradação do contaminante rodamina B, e verificou-se um aumento de atividade tanto para os compósitos, quanto para os materiais dopados com Fe³⁺, quando comparados ao g-C₃N₄ puro [59].

Em 2016, Luo *et al.* propuseram a aplicação de nanocompósitos contendo g-C₃N₄ e α-Fe₂O₃, com diferentes teores de ferro, em reações do tipo Fenton para a degradação de fenol. Todos os compósitos sintetizados apresentaram atividade catalítica superior ao g-C₃N₄ em reações com peróxido de hidrogênio [60].

Diversos outros trabalhos foram publicados desde então, a partir da criação de novos materiais contendo g-C₃N₄ dopado com íons Fe²⁺ ou Fe³⁺, ou formando compósitos com óxidos ou outras estruturas de ferro. Entre as aplicações desses novos materiais, destacam-se seus usos em reações fotocatalíticas para produção de hidrogênio, e em reações para degradação de contaminantes emergentes, sejam elas fotocatalíticas, do tipo Fenton ou para ativação de persulfato ou peroxomonossulfato (PMS). Na Tabela 1 se encontram selecionados alguns trabalhos de alta relevância, envolvendo materiais contendo g-C₃N₄ e espécies de ferro, além dos já citados anteriormente.

Apesar de materiais envolvendo g-C₃N₄ e rejeitos contendo metais, especialmente ferro, apresentarem um elevado potencial, do ponto de vista ambiental e econômico, apenas dois trabalhos desse tipo podem ser encontrados na literatura. O primeiro artigo, publicado em 2018 por Babar *et al.*, demonstra a criação de um compósito contendo g-C₃N₄ e um pó de ferrugem de vigas de ferro, e sua aplicação como fotocatalisador para degradação do corante alaranjado de metila, e de um efluente têxtil real, sob incidência de luz solar [61]. O segundo artigo, publicado em 2019 pelo mesmo autor, exhibe a criação de compósitos contendo g-C₃N₄ e toners de impressora pulverizados, com aplicações semelhantes ao trabalho anterior, mas com resultados de atividade catalítica consideravelmente superiores [62].

Tabela 1. Artigos relevantes de materiais contendo espécies de ferro e g-C₃N₄

Material	Procedimento de síntese	Tipo de reação	Aplicação	Ano	Ref.
Fe(III)/g-C ₃ N ₄	Reação de Fe ³⁺ com dicianodiamida	Ativação de PMS	Degradação de 4-clorofenol, nitrobenzeno, bisfenol A e ácido benzóico	2018	[63]
Fe(II)/g-C ₃ N ₄	Reação de Fe ³⁺ com melamina (meio ácido) – formação de Fe ²⁺ a partir de um processo de redução interno	Fenton	Degradação de azul de metileno, índigo carmim, rodamina B e Fenol	2017	[33]
Fe ₃ O ₄ /g-C ₃ N ₄	Automontagem (<i>self-assembly</i>) eletrostático g-C ₃ N ₄ (prec. melamina) com nanopartículas de Fe ₃ O ₄	Fenton, foto-Fenton e tipo-peroxidase	Degradação de rodamina B	2017	[64]
FeOOH(<i>quantum dots</i>)/g-C ₃ N ₄	Formação dos QDs de FeOOH na superfície do g-C ₃ N ₄ (prec. melamina)	Fotocatálise e foto-Fenton	Degradação de alaranjado de metila	2018	[65]
g-C ₃ N ₄ /MIL-101(Fe)	Formação da MOF em reação solvotermal, em meio contendo g-C ₃ N ₄ (prec. melamina) disperso	Ativação de persulfato	Degradação de bisfenol A	2018	[66]
α-Fe ₂ O ₃ /g-C ₃ N ₄	Automontagem (<i>self-assembly</i>) eletrostático (g-C ₃ N ₄ com nanopartículas de α-Fe ₂ O ₃) seguido de reação hidrotérmal	Fotocatálise	Redução de CO ₂	2018	[67]
α-Fe ₂ O ₃ /g-C ₃ N ₄	Síntese de g-C ₃ N ₄ (prec. dicianodiamida) com nanopartículas de α-Fe ₂ O ₃	Fenton	Degradação de ciprofloxacino	2019	[36]
g-C ₃ N ₄ /α-Fe ₂ O ₃	Reação de Fe ³⁺ com melamina	Ativação de persulfato	Degradação de bisfenol A	2019	[68]

A partir dos trabalhos presentes na literatura, fica claro que ainda há muito a ser explorado em materiais de g-C₃N₄ e espécies de ferro, especialmente em relação à sua forma de síntese, onde inclui-se o uso de rejeitos contendo esse metal, e a sua aplicação, seja ela voltada para produção de energia ou para a degradação de contaminantes emergentes.

2.4 Contaminantes emergentes

Diversas substâncias vêm sendo utilizadas pela humanidade, visando um ganho na qualidade de vida e longevidade. Entretanto, quando os resíduos das mesmas alcançam o meio-ambiente, seja por contaminações no solo, em corpos d'água, ou na atmosfera, podendo vir a causar algum efeito adverso na saúde humana ou de qualquer outro ser vivo, esses passam a ser tratados como contaminantes de preocupação emergente [69].

Esses contaminantes podem compreender diversas classes de substâncias, como fármacos, pesticidas, produtos de cuidado pessoal, hormônios, nanomateriais, microplásticos, drogas ilícitas, etc. A presença desse tipo de poluente em águas superficiais é atribuída, principalmente, ao tratamento ineficaz realizado em águas residuais, visto que o tratamento clássico, que envolve processos microbiológicos, apresenta limitações para remoção dessas substâncias [70].

Por estarem em concentração traço em corpos d'água, variando na ordem de grandeza de picogramas por litro (pg L⁻¹) a microgramas por litro (µg L⁻¹), a identificação de contaminantes emergentes é dificultada, e vários estudos que compreendem o desenvolvimento de novos procedimentos analíticos vêm sendo feitos. Além disso, apenas nos últimos anos estudos relativos aos malefícios causados por essas substâncias à saúde humana começaram a ser realizados. Como resultado, políticas públicas que imponham uma concentração limite desses poluentes em corpos d'água, especialmente daqueles utilizados como água potável, passaram a ser criadas apenas recentemente [70][71].

Em um estudo recente, publicado em 2019, Montagner *et al.* avaliaram a presença de 58 substâncias consideradas contaminantes emergentes, em um

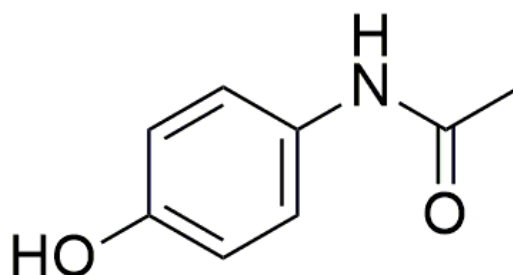
período de 10 anos, no estado de São Paulo. Diversas dessas substâncias se encontravam presentes nas amostras analisadas, sendo que 18 delas apresentaram alta frequência de aparição e/ou concentração, e foram consideradas como potenciais riscos à saúde humana. Entre esses contaminantes, podem ser citados: paracetamol (acetaminofeno), cafeína, diclofenaco, 17- α -etinilestradiol, 17- β -estradiol, estriol, estrona, testosterona, triclosan, 4-n-nonilfenol, bisfenol A, atrazina, azoxistrobina, carbendazim, fipronil, imidacloprida, malation e tebuconazol [72].

Vale ressaltar que esses contaminantes não estão presentes apenas em corpos d'água brasileiros. Pesquisas recentes, realizadas na região do Quebec, no Canadá, demonstraram a presença de diferentes fármacos, hormônios e substâncias utilizadas na indústria química, com destaque para as substâncias acetaminofeno, ibuprofeno, colesterol, 17- β -estradiol, cafeína, triclosan e bisfenol A, que apresentaram as maiores frequências de detecção [73]. Estudos semelhantes foram realizados na África e na Europa, onde os dez contaminantes com maior frequência de detecção foram: acetaminofeno, sulfametoxazol, carbamazepina, diclofenaco, trimetoprima, ibuprofeno, naproxeno, cetoprofeno, venlafaxina e claritromicina [74].

2.4.1 Acetaminofeno

O acetaminofeno, popularmente conhecido como paracetamol, é um fármaco que apresenta propriedades analgésicas e antitérmicas, sendo considerado como um dos remédios mais utilizados em diversos países, seja em hospitais, por recomendação médica ou através de automedicação [75]. A estrutura química dessa substância se encontra representada na Figura 8.

Figura 8. Estrutura química do acetaminofeno

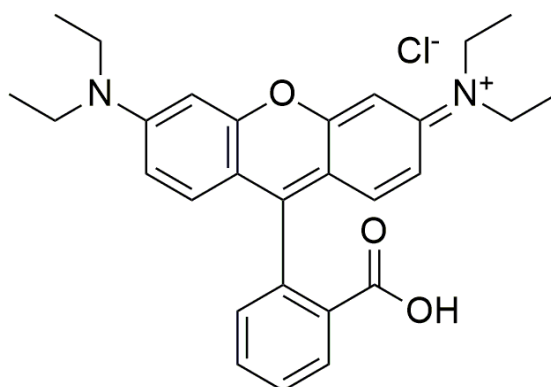


Apesar do alto metabolismo do paracetamol, que pode chegar a 90%, uma pequena parcela do mesmo é excretada pelo corpo humano, indo parar nos esgotos. Como o tratamento tradicional de águas residuais não é satisfatório para a degradação de contaminantes emergentes, estando o acetaminofeno incluído, o mesmo permanecerá na água e será descartado em rios, levando ao acúmulo desse poluente com o passar do tempo. Somado a isso, o paracetamol é o ingrediente ativo de mais de 600 outros fármacos, o que indica um uso significativo pela indústria farmacêutica [76][77].

2.4.2 Rodamina B

A rodamina B, de nome oficial cloreto de [(9-(2-carboxifenil)-6-dietilamino-3-xantenilideno]-dietilamônio, é um corante que apresenta coloração rósea em solução, sendo altamente solúvel em água. Por causa da sua toxicidade e potencial carcinogênico, esse corante não é utilizado pela indústria têxtil ou alimentícia, mas vem sendo frequentemente aplicado como contaminante modelo em reações de degradação de contaminantes orgânicos. A motivação para tal é, de um lado, sua estrutura complexa, que dificulta a degradação, o que auxilia na comparação com contaminantes emergentes; e de outro lado, a facilidade de análise em reações de remoção em meio aquoso, que pode ser feita a partir de um espectrofotômetro na região do UV-vis [78]. A estrutura química da rodamina B se encontra representada na Figura 9.

Figura 9. Estrutura química da rodamina B



2.5 Remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso

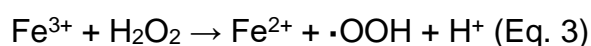
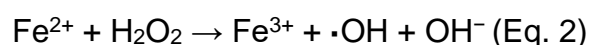
Como os procedimentos clássicos para o tratamento de águas residuais, que envolvem processos biológicos, geralmente não são completamente

eficazes para a degradação de contaminantes emergentes, métodos auxiliares precisam ser desenvolvidos e aplicados para que haja uma purificação satisfatória de águas contaminadas.

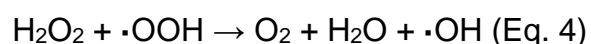
Entre esses métodos auxiliares, podem ser citados: osmose reversa, sonólise, eletrólise, adsorção e processos oxidativos avançados (POAs). Nessa última categoria, além da fotocatalise, os métodos que apresentam maior destaque são o processo Fenton e a ativação de persulfato e peroxomonossulfato [79].

2.5.1 Processo Fenton

Em um processo Fenton, íons Fe^{2+} atuam como catalisador e reagem com o oxidante H_2O_2 , levando à formação de Fe^{3+} , radicais hidroxil ($\cdot\text{OH}$), e hidroxila (OH^-) como demonstrado pela Equação 2. Íons Fe^{3+} também podem reagir com H_2O_2 , mas em uma menor extensão, o que leva à regeneração de Fe^{2+} , à formação de radicais peridroxil ($\cdot\text{OOH}$) e à liberação de prótons (H^+) para o meio, como demonstrado pela Equação 3 [80].



O radical peridroxil pode reagir com o H_2O_2 e formar radical hidroxil, como representado na Equação 4. Ao mesmo tempo, tanto o radical peridroxil, quanto o radical hidroxil podem também reagir com contaminantes orgânicos presentes no meio, levando à sua oxidação e, a partir de sucessivas etapas, à sua completa degradação (Equação 5) [81].



Para a realização do processo Fenton clássico, é necessário que o pH do meio esteja próximo de 3, de modo a impedir a precipitação de ferro. Como a reação de Fenton leva à liberação de íons OH^- , e a reação de regeneração de Fe^{2+} apresenta cinética muito mais lenta, pode ser necessário que o pH do meio seja ajustado. Outros problemas relativos ao processo Fenton, como a rápida

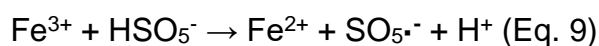
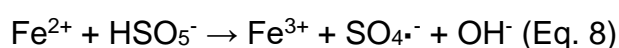
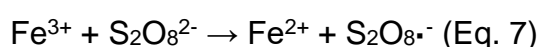
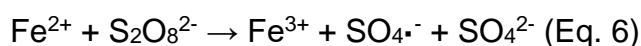
desativação do catalisador, a necessidade de separação do metal do meio aquoso, e a formação de lodo, podem limitar sua aplicação [80].

Buscando contornar as limitações citadas acima, processos do tipo Fenton heterogêneo têm sido desenvolvidos a partir da aplicação de nanomateriais contendo óxidos ou outras espécies de ferro, para a degradação de poluentes orgânicos. Por se tratar de um processo heterogêneo, o catalisador pode ser facilmente removido do meio, ou utilizado em processos com leito fixo. Além disso, como as espécies de ferro tendem a ser estabilizadas pelos suportes, a faixa de pH trabalhada pode ser estendida [80].

2.5.2 Ativação de persulfato e peroxomonossulfato

Os processos de ativação de persulfato e peroxomonossulfato têm ganhado muito destaque nos últimos anos, especialmente por apresentarem um baixo custo, sendo menor que o do processo Fenton, por poderem ser aplicados em uma ampla faixa de pH (3~11), por possuírem elevada estabilidade dos reagentes e pela maior facilidade de transporte e armazenamento dos mesmos [82]. Ademais, os radicais sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), apresentam potenciais redox superiores aos radicais hidroxil, possuindo também um maior tempo de meia-vida e sendo mais seletivos, resultando em uma capacidade ainda maior para a degradação de contaminantes emergentes [83].

Como o persulfato e o peroxomonossulfato apresentam baixos potenciais oxidativos, é necessário que ocorra um processo catalítico denominado “ativação”, de modo a produzir radicais sulfato a partir da clivagem das ligações químicas dos reagentes. Para a ocorrência desse tipo de reação, diversos íons metálicos têm sido utilizados, com maior destaque para o ferro, cobalto, cobre e manganês. As reações de ativação do persulfato e do peroxomonossulfato catalisadas por ferro estão representadas pelas equações 6-7 e 8-9, respectivamente [83]:



Vale ressaltar que, assim como no processo Fenton, o uso de nanomateriais catalisadores para a realização do processo em meio heterogêneo apresenta um maior potencial de aplicação. Nesse sentido, diversas pesquisas têm sido realizadas com o intuito de criar nanomateriais que possuam uma elevada atividade catalítica, que impeçam a lixiviação do metal para o meio e que sejam estáveis em vários ciclos catalíticos [84][85][86].

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Tem-se como objetivo geral desse trabalho o desenvolvimento de compósitos contendo nitreto de carbono grafitico e um rejeito da mineração de ferro, a realização da caracterização físico-química desses materiais e de seus precursores e as suas aplicações catalíticas em reações de degradação de contaminantes ambientais.

3.2 Objetivos Específicos

- Síntese de compósitos de nitreto de carbono grafitico com diferentes proporções do rejeito oriundo da indústria da mineração de ferro;
- Caracterização físico-química dos materiais precursores e dos compósitos sintetizados.
 - Espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, análise termogravimétrica, difração de raios X, espectroscopia Mössbauer, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, medidas de sorção/dessorção de N₂ e análise elementar CHN;
 - Comparar os resultados obtidos com os resultados dos materiais isolados e avaliar a ocorrência de modificações estruturais e morfológicas.
- Avaliação da atividade catalítica dos materiais frente à degradação do poluente modelo rodamina B, e do contaminante emergente acetaminofeno, em reações do tipo Fenton e de ativação de peroxomonossulfato, respectivamente;
 - Propor um mecanismo para a reação de ativação de peroxomonossulfato e para a degradação do acetaminofeno.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e Reagentes

Os materiais e reagentes utilizados para a elaboração desse trabalho estão apresentados abaixo:

- Melamina, Sigma Aldrich – Pureza $\geq 99\%$;
- Acetaminofeno, Sigma Aldrich – Pureza $\geq 99\%$;
- Peróxido de hidrogênio, Cinética – Concentração 32–35% m m⁻¹;
- Oxone (Peroxomonossulfato de potássio), Sigma Aldrich;
- Acetonitrila, Supelco – Pureza $\geq 99,9\%$ (Grau HPLC);
- Ácido trifluoroacético, Sigma Aldrich – Pureza $\geq 99\%$;
- Rodamina B, Êxodo Científica – Pureza $\geq 90\%$;
- Álcool etílico absoluto, Synth – Pureza $\geq 99,5\%$;
- Álcool tert-butílico, Supelco – Pureza $\geq 99,5\%$;
- p-Benzoquinona, Êxodo Científica – Pureza $\geq 98\%$;

4.2 Preparação dos materiais

4.2.1 Síntese do nitreto de carbono grafítico

O nitreto de carbono grafítico puro foi sintetizado a partir do aquecimento da melamina em um forno mufla, como já descrito na literatura por Yan *et al* [14]. Para tal, 5,0 g de melamina foram colocados em um cadinho de porcelana semifechado e então aquecidos a 550 °C por 2 horas, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sem modificações na atmosfera do procedimento. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, o material obtido foi macerado e denominado CN.

4.2.2 Síntese dos compósitos de nitreto de carbono grafítico e rejeito da mineração de ferro

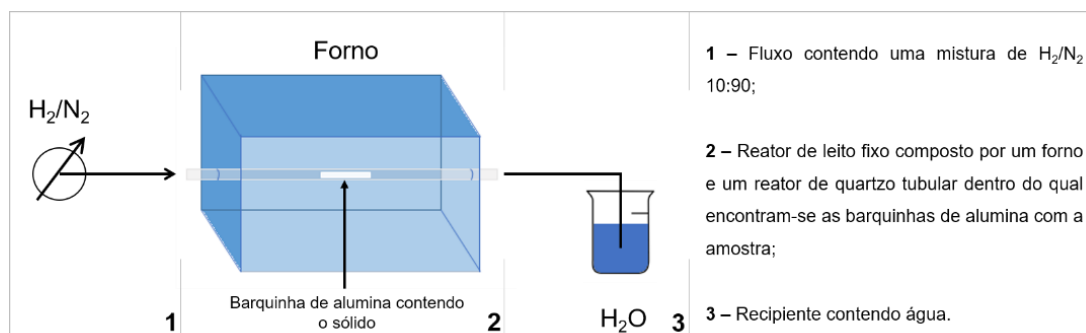
Para a síntese dos compósitos, percentagens mássicas do rejeito da mineração de ferro (RjP) equivalentes a 1, 5, 10 e 20% da massa inicial do precursor, foram adicionados a 5,0 g de melamina, seguida da adição de 50 mL de água. Essa mistura foi aquecida a 100 °C por 15 minutos e então transferida

para um banho de ultrassom, no qual foi sonicada por mais 15 minutos. Após esse pré-tratamento, a suspensão foi transferida para uma estufa pré-aquecida a 80 °C, onde toda a água presente no meio foi evaporada. O pó obtido foi macerado e então aquecido em um forno mufla, seguindo o mesmo procedimento descrito para a síntese do CN. Após resfriamento até a temperatura ambiente, o material final foi macerado e nomeado xRjCN (onde x = 1, 5, 10 ou 20).

4.2.3 Obtenção de um rejeito de mineração de ferro modificado

Com o intuito de comparar as características físico-químicas e de atividade catalítica dos materiais, um novo material foi produzido utilizando o rejeito da mineração de ferro, que foi submetido a um tratamento térmico sob atmosfera redutora. Para tal, 300 mg desse material (RjP) foram colocados em um reator de quartzo tubular horizontal, utilizando uma atmosfera de H₂:N₂, de composição 10:90 v v⁻¹, respectivamente, com fluxo de 50 mL min⁻¹, a uma temperatura de 550 °C por um intervalo de tempo de 30 min, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. O material obtido foi denominado RjT. O aparato utilizado nesse procedimento está representado na Fig. 10.

Figura 10. Ilustração do aparato utilizado para a obtenção do material RjT



4.3 Caracterização dos materiais

4.3.1 Difração de Raios X (DRX)

Os padrões de difração de raios X foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD-700, com uma fonte de radiação Cu K α , em um procedimento de varredura de 10 a 70°, com uma velocidade de 4° min⁻¹. As análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do departamento de Química da UFMG.

4.3.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram realizadas em um equipamento Shimadzu, modelo Irtaffinity-1 Spectrophotometer, acoplado com módulo ATR, utilizando faixa de análise de 4000 a 400 cm^{-1} . Essas análises foram realizadas no laboratório de caracterização de materiais, localizado no departamento de Química (Campus VI) do CEFET-MG.

4.3.3 Análise Termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento Shimadzu, modelo DTG60H, utilizando-se cerca de 4 mg de amostra por análise, com fluxo de ar sintético de 50 mL min^{-1} e uma rampa de aquecimento 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, entre o intervalo de 25 a 900 $^{\circ}\text{C}$. As análises foram realizadas no laboratório de pesquisa 145 do departamento de Química da UFMG.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura, assim como as medidas de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) foram obtidas em um microscópio FIB Quanta 3D FEG, com voltagem de aceleração de 5–15 kV, localizado no Centro de Microscopia da UFMG.

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas em um microscópio FEI Tecnai G2 20 S-Twin, localizado no Centro de Microscopia da UFMG. Para a preparação das amostras, pequenas quantidades dos materiais foram suspensas em isopropanol e sonicadas por 15 minutos. Após verificação da boa dispersão do material no meio, uma gota da solução foi transferida para uma grade de carbono.

4.3.6 Análise Elementar (CHN)

Os resultados de análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram obtidos em um equipamento PerkinElmer CHNS/O 2400 Série II, da infraestrutura do departamento de Química da UFMG.

4.3.7 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer de ^{57}Fe de todos os materiais contendo o rejeito da mineração de ferro foram obtidos no laboratório de espectroscopia Mössbauer, no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear da UFMG, utilizando um espectrofotômetro CMTE modelo MA250, com fonte de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$, à temperatura de 80 K.

4.3.8 Medidas de Sorção e Dessorção de Nitrogênio

As isotermas de sorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas em um equipamento Quantachrome AutosorbIQ2, a 77 K. Para a determinação da área superficial específica, aplicou-se o método Brunauer-Emmett-Teller (BET), enquanto que para a determinação da distribuição do tamanho de poros foi aplicado o método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Antes da realização das análises, as amostras foram desgaseificadas à vácuo por 8 h à 120 °C. As medidas foram realizadas no laboratório 153, no departamento de Química da UFMG.

4.3.9 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS)

As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X foram realizadas em um equipamento Thermo Scientific K-alpha, localizado no laboratório de materiais avançados, do departamento de Engenharia Química, da Universidade McGill (Montreal, Canadá). Antes da realização das análises, as amostras foram desgaseificadas em vácuo por 24 h, à 35 °C.

4.4 Aplicação catalítica dos materiais

4.4.1 Degradação de Rodamina B

Primeiramente, as atividades catalíticas dos materiais foram avaliadas em reações do tipo Fenton para a degradação do contaminante modelo Rodamina B (RhB). Buscando atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção de RhB, cerca de 50 mg do catalisador foram dispersos em 50 mL de uma solução de RhB, de concentração inicial igual a 10 mg L⁻¹, e mantidos sob agitação constante a 250 rpm em uma mesa agitadora, por um intervalo de tempo de 1 hora. Após

esse tempo, a reação de oxidação foi iniciada pela adição de H_2O_2 (23 mM – 100 μL de H_2O_2 35% m m^{-1}) ao meio. Nos intervalos de tempo de 30, 60, 90, 120 e 180 minutos, cerca de 4 mL da solução foram retirados, centrifugados, analisados em um espectrofotômetro UV-vis (Shimadzu UV-2550), a partir do comprimento de onda 544 nm, e então retornados para o meio reacional. Todas as reações catalíticas foram realizadas à temperatura ambiente e sem modificações do pH do meio.

4.4.2 Degradação de Acetaminofeno

As atividades catalíticas dos materiais foram avaliadas a partir de reações de ativação de peroxomonossulfato para a degradação de acetaminofeno (ACT) em água. Em um experimento típico, aproximadamente 50 mg do catalisador foram dispersos em 100 mL de uma solução de ACT, de concentração inicial igual a 10 mg L^{-1} , e mantidos sob agitação constante a 250 rpm em uma mesa agitadora por 1 h, para atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção de ACT. Após esse tempo, a reação de oxidação foi iniciada a partir da adição de PMS (0,32 mM – 10 mg) ao meio. Nos intervalos de tempo de 5, 10, 20, 30, 45 e 60 minutos, alíquotas de 0,8 mL foram retiradas do meio reacional e filtradas com o auxílio de um filtro de seringa equipado com uma membrana com tamanho de poros de 0,22 μm . Em seguida, 0,5 mL dessa solução filtrada foram transferidos para um frasco cromatográfico e a reação foi completamente finalizada a partir da adição de 0,2 mL de uma solução de Na_2SO_3 (100 mM). Todas as reações catalíticas foram realizadas à temperatura ambiente e sem modificações do pH do meio.

4.4.2.1 *Testes com capturadores de espécies reativas de oxigênio*

Os testes de captura de espécies reativas de oxigênio foram realizados seguindo parâmetros semelhantes aos descritos para as reações de degradação de ACT, mas apenas o catalisador 20RjCN foi utilizado. Para tal, etanol (EtOH, 1 M – 5,8 mL), álcool tert-butílico (ATB, 500 mM – 5 mL), álcool furfurílico (AFF, 250 mM – 2,2 mL) e p-benzoquinona (p-BQ, 6 mM – 65 mg) foram adicionados ao meio reacional, antes da adição de PMS, de modo a capturar radicais hidroxil ($\cdot\text{OH}$), radicais sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), radicais superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) e oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), respectivamente.

4.4.2.2 Testes de reuso dos catalisadores

De modo a comprovar a estabilidade dos materiais, e que os mesmos podem ser reutilizados após vários ciclos catalíticos, ao fim da reação de degradação de ACT, o catalisador 20RjCN foi separado da solução por centrifugação e reutilizado, sem nenhum tipo de purificação prévia, em 5 ciclos catalíticos, sob as mesmas condições descritas anteriormente. A quantidade de ferro lixiviado para o meio após cada reação foi avaliado a partir de espectroscopia de absorção atômica de chama, em um equipamento Varian AA240FS, da infraestrutura do departamento de Química da UFMG.

4.5 Procedimentos analíticos

4.5.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A variação da concentração de ACT foi analisada a partir de um cromatógrafo líquido de alta eficiência Shimadzu Prominence, equipado com um detector UV-vis e uma coluna C18 StarlabScientific (4,6 mm x 250 mm x 5 µm). Utilizou-se um comprimento de onda fixo em 243 nm no detector UV-vis e a temperatura da coluna foi mantida constante a 30 °C. Para determinação da concentração de ACT, utilizou-se uma combinação de fases móveis de água ultrapura acidificada com ácido trifluoroacético (0,1 v v⁻¹) e acetonitrila, com um fluxo de 0,8 mL min⁻¹. Nos primeiros 2 minutos, a composição da fase foi mantida a 90:10 (v v⁻¹); de 2 a 10 minutos, a composição da fase foi alterada para 75:25 (v v⁻¹); entre 10 e 16 minutos, a composição da fase foi novamente alterada, para 60:40 (v v⁻¹), e entre 16 a 22 minutos retornou-se, gradualmente, a composição da fase para a razão inicial de 90:10 (v v⁻¹).

4.5.2 Avaliação dos intermediários reacionais

De modo a determinar os intermediários reacionais, para identificar o caminho reacional de degradação do ACT, foram realizados experimentos de espectrometria de massas com ionização por *electrospray*, em um equipamento Thermo LCQ Fleet, em modo de extração negativo. Antes da realização das análises, as amostras foram diluídas em metanol para uma concentração dez vezes inferior a inicial.

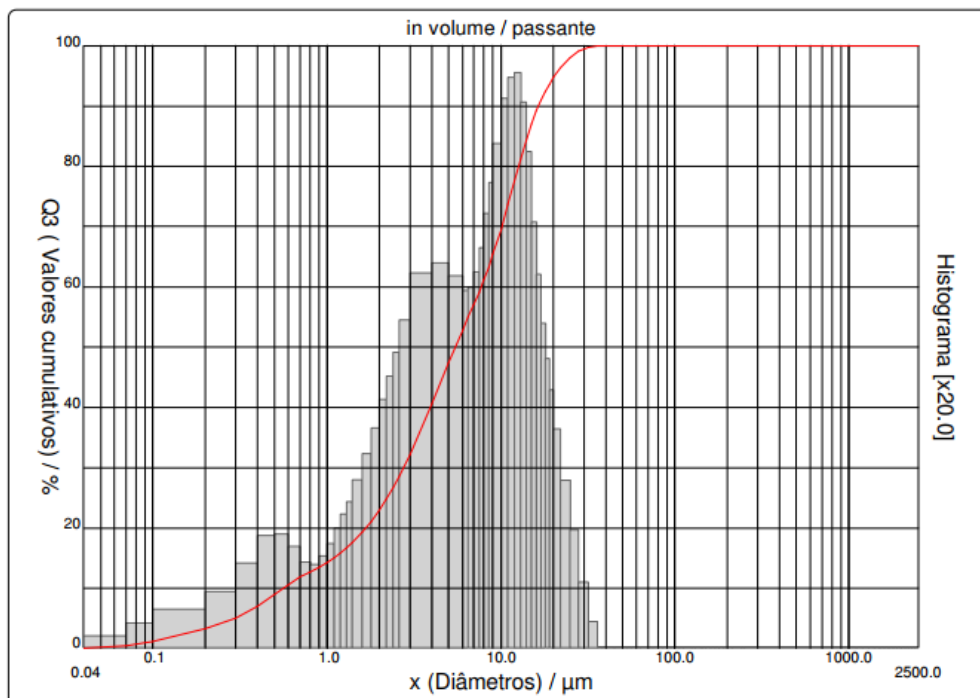
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Rejeito da mineração de ferro

O rejeito da mineração de ferro utilizado nesse trabalho foi cedido pela empresa Samarco Mineração S.A, e tem como origem a etapa de deslamagem, que ocorre durante o processamento do minério de ferro. Nessa fase do processo ocorre a separação de pós-ultrafinos, que são gerados nas etapas precedentes, relativas à cominuição do minério. Por causa do baixo tamanho de partícula desse material, o mesmo não pode seguir para a etapa de flotação, sendo removido por hidrociclones. Esse pó-ultrafino é então tratado como rejeito, sendo armazenado em barragens de contenção de resíduo da mineradora [87]. Entretanto, como esse rejeito tende a possuir elevados teores de óxidos de ferro, sua aplicação pode ser feita em diversas áreas, incluindo no desenvolvimento de novos materiais e nanomateriais.

De acordo com dados fornecidos pela Samarco S.A., cerca de 75% da composição desse rejeito vem de óxidos de ferro, e o restante vem de uma mistura entre óxido de silício e argilominerais. Além disso, esse material apresenta distribuição granulométrica média de 7,4 μm , como pode ser visto na Figura 11.

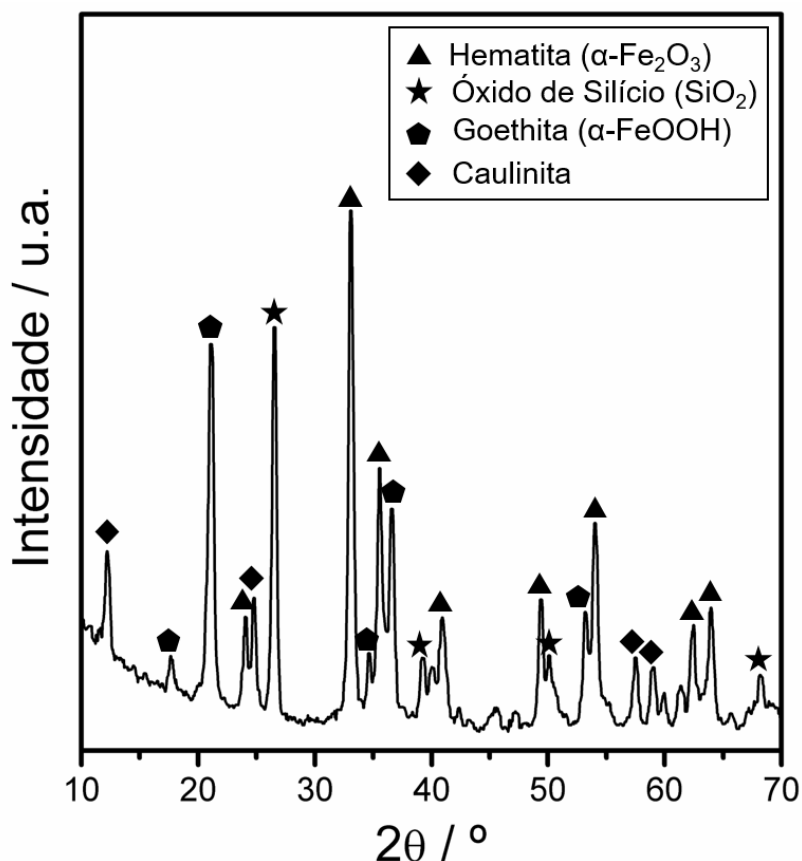
Figura 11. Distribuição granulométrica do rejeito de mineração de ferro



5.1.1 Difração de raios X

De modo a confirmar e melhor avaliar as estruturas cristalinas do rejeito de mineração de ferro (RjP), foi realizada a medida de difração de raios X de pó (DRX), representada na Figura 12.

Figura 12. Padrão de difração de raios X do RjP



De acordo com o padrão de difração de raios X do RjP, quatro fases cristalinas foram encontradas, sendo elas: hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, JCPDS 72-469), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$, JCPDS 81-463), óxido de silício (SiO_2 , JCPDS 77-1060) e caulinita ($\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_6$, JCPDS 29-1490).

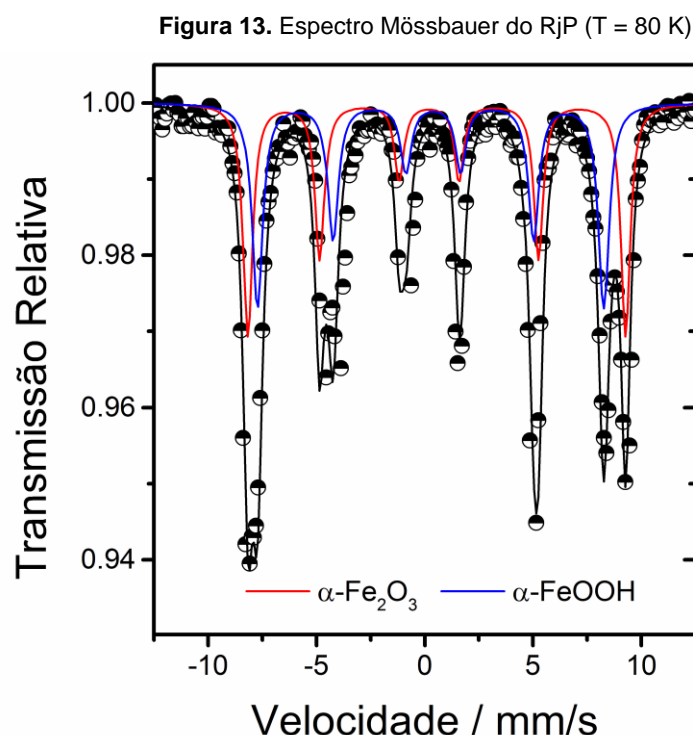
Os tamanhos de cristalito foram calculados para esses quatro óxidos, a partir do pico mais intenso de cada um, utilizando-se da equação de Scherrer (Equação 10). Foram encontrados valores de 17, 15, 19 e 18 nm, para a hematita, goethita, óxido de silício e caulinita, respectivamente.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \text{ (Eq. 10), onde:}$$

τ = tamanho do cristalito (nm); K = constante de proporcionalidade (valor utilizado: 0,9); λ = comprimento de onda da radiação α -Cu (0,15406 nm); β = alargamento da linha de difração medida à meia altura de sua intensidade máxima (valor em radianos); θ = ângulo de Bragg (valor em radianos).

5.1.2 Espectroscopia Mössbauer

Buscando confirmar as fases de ferro encontradas no experimento de difração de raios X, e avaliar as áreas relativas das mesmas, medidas de espectroscopia Mössbauer a baixa temperatura foram realizadas.

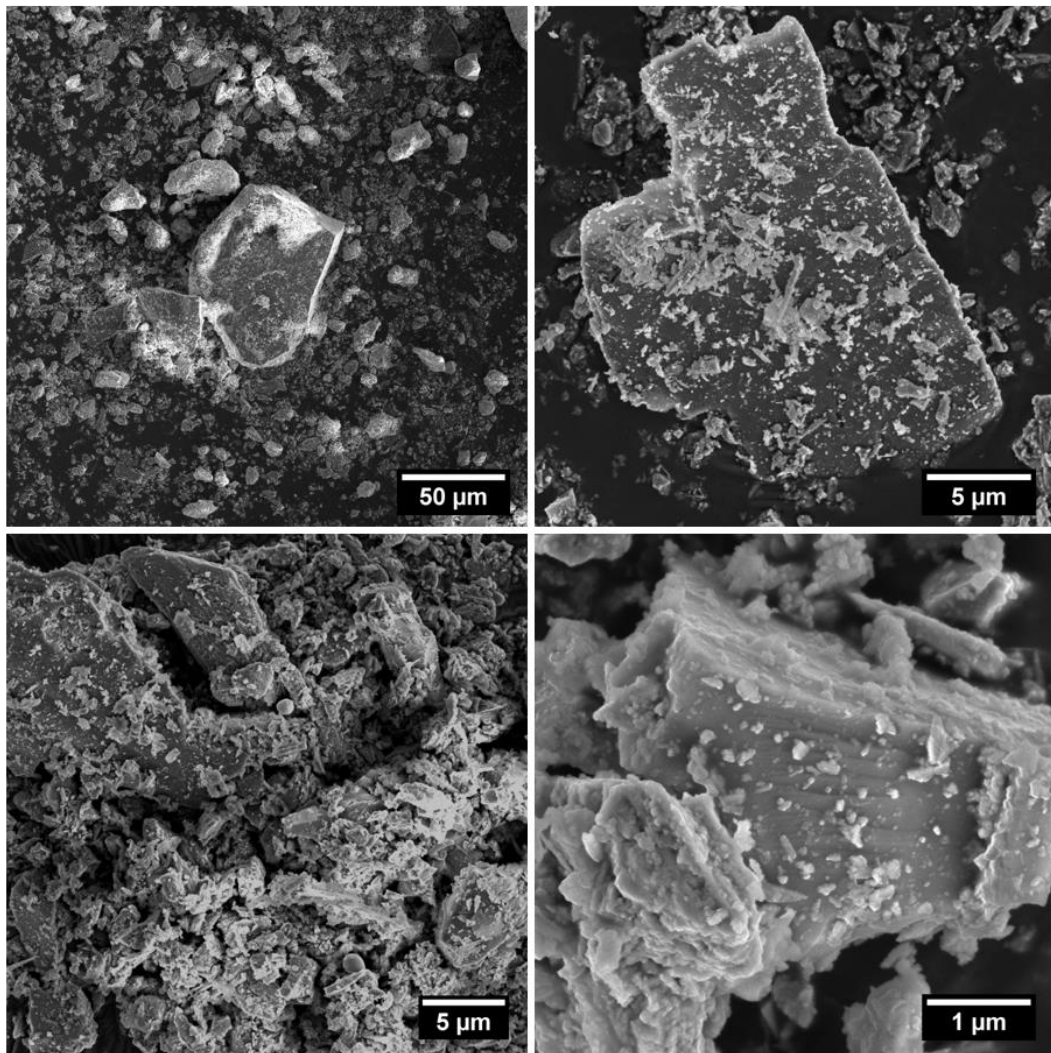


Como pode ser visto na Figura 13, dois sextetos correspondentes à hematita ($\delta = 0,47 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E = 0,35 \text{ mm s}^{-1}$, $B_{\text{HF}} = 54,1 \text{ T}$) e à goethita ($\delta = 0,43 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E = -0,12 \text{ mm s}^{-1}$, $B_{\text{HF}} = 49,6 \text{ T}$) puderam ser verificados, estando em concordância com o que foi observado no padrão de difração do RjP. Essas fases de ferro apresentaram intensidades relativas de 47 e 53%, respectivamente.

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia do rejeito de mineração de ferro foi avaliada a partir de suas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que se encontram apresentadas na Figura 14.

Figura 14. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do RjP em diferentes ampliações

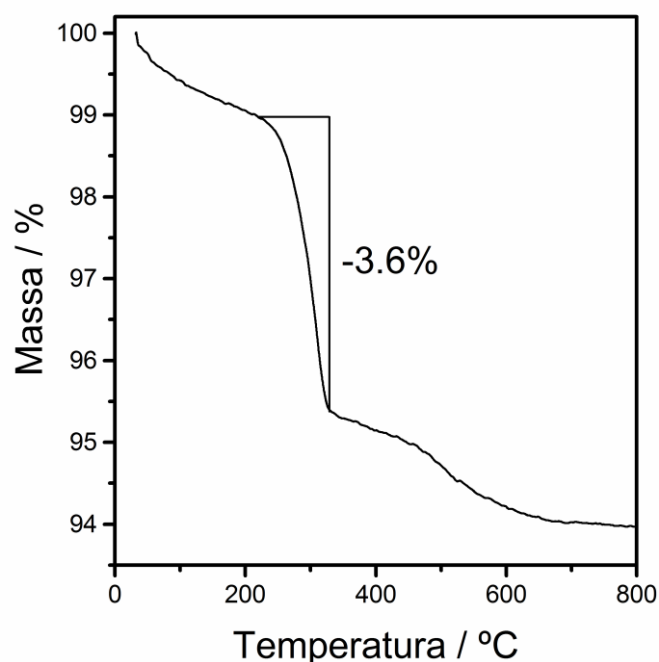


Como pode ser visto nas imagens de MEV, o RjP apresenta uma grande heterogeneidade em sua morfologia. Entretanto, estruturas típicas de goethita puderam ser observadas, a partir de cristais em formato de agulha [88]; além disso, as placas de geometria bem-definida e de elevado tamanho de partícula, são características de óxidos de silício [89]. As demais estruturas, arredondadas, com bordas irregulares, podem ser atribuídas à hematita, a fragmentos menores de SiO₂ ou a argilominerais.

5.1.4 Análise termogravimétrica

Buscando avaliar o comportamento térmico do RjP em atmosfera oxidante, foi realizada a análise termogravimétrica do material, sob fluxo de ar sintético. O resultado pode ser observado na Figura 15.

Figura 15. Curva termogravimétrica, em atmosfera de ar sintético, do RjP



O RjP apresentou três perdas de massa, sendo a segunda a mais proeminente. O primeiro evento, que tem seu início logo no começo da análise termogravimétrica e se estende até 200 °C, está relacionado à perda de água adsorvida ao material. O segundo evento apresenta início próximo a 220 °C, com término próximo a 320 °C, levando a uma perda de massa de 4%. Nessa faixa de temperatura, acontece a transição de goethita para hematita, como já representado pela Equação 1 [41]. O terceiro e último evento, que se inicia logo após o término do segundo evento, e se estende até 700 °C, pode ser atribuído à desidroxilação da caulinita, levando à formação de óxidos de silício e alumínio [90].

5.2 Rejeito da mineração de ferro tratado em atmosfera redutora

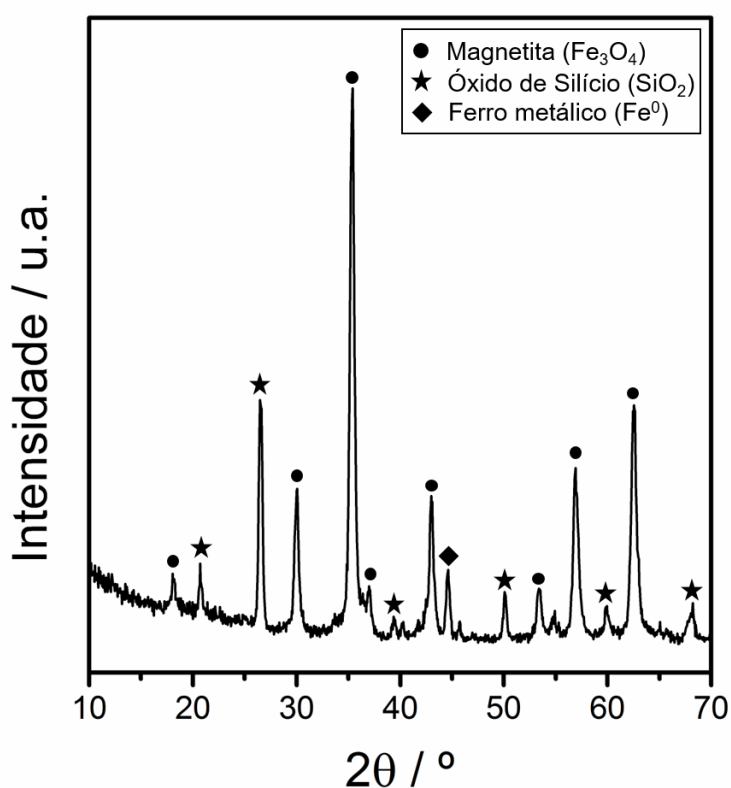
Como descrito anteriormente, íons Fe^{2+} apresentam maior atividade catalítica em processos Fenton e de ativação de persulfato ou peroxomonossulfato. Visto que o RjP apresenta apenas óxidos de Fe(III), um novo material foi sintetizado a partir desse rejeito, aquecendo-o à 550 °C, a mesma temperatura de síntese dos compósitos contendo g- C_3N_4 , sob atmosfera redutora de hidrogênio, sendo denominado RjT. A aplicação desse material em reações de degradação de acetaminofeno, a partir de um processo de ativação

de peroxomonossulfato, auxiliaria na comparação de resultados com os compósitos produzidos, e na determinação do papel de cada espécie nesse processo.

5.2.1 Difração de raios X

Buscando avaliar a mudança de fases cristalinas após o processo de aquecimento em atmosfera redutora do rejeito de mineração de ferro, foi realizada medida de difração de raios X do RjT, como pode ser verificado na Figura 16.

Figura 16. Padrão de difração de raios X do RjT



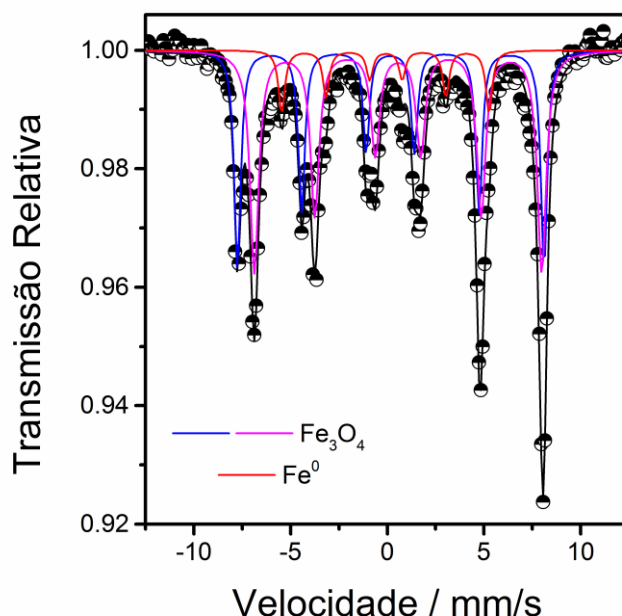
A ausência de goethita e de hematita, confirmam que o processo de redução de ferro foi eficiente, levando à formação de magnetita (Fe_3O_4 , JCPDS 79-419). Nessas condições, uma fração da magnetita também sofreu redução, dando origem a uma fase de ferro metálico (Fe^0 , JCPDS 87-721). Aplicando-se a equação de Scherrer, foram observados tamanhos de cristalito de 17, 22 e 20 nm, para magnetita, ferro metálico e óxido de silício, respectivamente, estando estes valores próximos aos verificados no RjP.

5.2.2 Espectroscopia Mössbauer

Para confirmar os resultados obtidos pela difração de raios X, foi realizada espectroscopia Mössbauer, à baixa temperatura, do RjT, representada na Figura 17.

Como esperado, as fases de ferro Fe_3O_4 e Fe^0 foram observadas a partir de três diferentes sextetos no espectro Mössbauer, representados na Figura 17. Dois diferentes parâmetros de Fe_3O_4 foram encontrados ($\delta = 0,26$ e $0,65 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E = 0,02$ e $0,01 \text{ mm s}^{-1}$, $B_{\text{HF}} = 49,1$ e $46,1 \text{ T}$), em contraste ao único parâmetro de Fe^0 obtido ($\delta = 0,0 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E = 0,0 \text{ mm s}^{-1}$, $B_{\text{HF}} = 33,1 \text{ T}$), com áreas relativas de 91 e 9%, respectivamente.

Figura 17. Espectro Mössbauer do RjT ($T = 80 \text{ K}$)



5.3 Compósitos de g- C_3N_4 e rejeito da mineração de ferro

Os compósitos contendo g- C_3N_4 e o rejeito da mineração de ferro foram sintetizados a partir de um método em via úmida, no qual porcentagens mássicas de RjP para melamina, de 1, 5, 10 e 20% foram misturados, aquecidos e sonicados, em um primeiro momento, e então calcinados à $550 \text{ }^\circ\text{C}$, dando origem aos materiais 1, 5, 10 e 20RjCN, respectivamente. Os rendimentos de síntese dos materiais, incluindo o CN, se encontram representados na Tabela 2:

Tabela 2. Rendimentos de síntese e estimativas dos teores de g-C₃N₄ dos materiais produzidos

Material	Rendimento	Estimativa do teor de g-C₃N₄
CN	38%	100%
1RjCN	27%	96%
5RjCN	22%	78%
10RjCN	23%	60%
20RjCN	20%	17%

Como pôde ser observado na Tabela 2, mesmo quando uma pequena quantidade de RjP é utilizada para a síntese do compósito, como no caso do 1RjCN, uma perda superior a 10% de rendimento é verificada. Vale ressaltar que o rendimento de síntese dos compósitos envolve a presença de óxidos de ferro e silício, que não apresentam perda de massa considerável quando submetidos a elevadas temperaturas. Dessa forma, para se ter uma ideia inicial do teor de g-C₃N₄ em cada material, foi realizado um simples cálculo, utilizando o valor de rendimento de cada síntese e de cada quantidade inicial de RjP, desconsiderando qualquer modificação na massa do rejeito, ou a perda de material por erros experimentais.

Como resultado, os materiais 1,5, 10 e 20RjCN apresentaram em sua composição uma porcentagem de g-C₃N₄ de 96, 78, 60 e 17%, respectivamente, indicando que quanto maior a quantidade de RjP utilizada, menor o teor da matriz carbonácea no material final. Essa observação está de acordo com algumas observações presentes na literatura, de que metais e óxidos metálicos atuam como catalisadores no processo de decomposição do nitreto de carbono em elevadas temperaturas [20].

A partir disso, os materiais foram caracterizados físico-quimicamente, para determinação de suas estruturas químicas e morfologias, e então aplicados como catalisadores heterogêneos para degradação do contaminante modelo rodamina B e do contaminante emergente acetaminofeno.

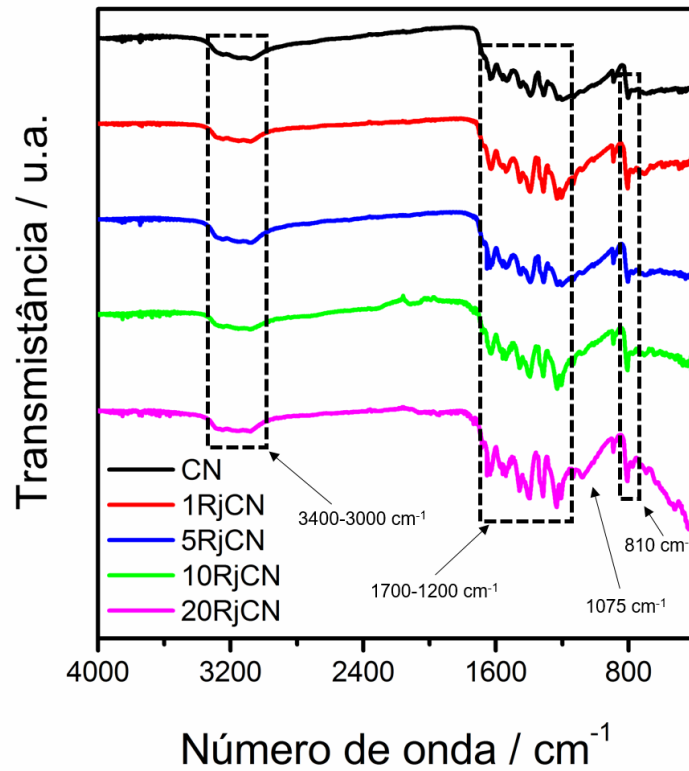
5.3.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Buscando avaliar a estrutura química dos materiais, foram realizadas análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, onde os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 18.

Todos os compósitos apresentaram espectros de IV similares ao CN, indicando que a incorporação do rejeito da mineração de ferro ao material não levou a uma modificação significativa da estrutura da matriz polimérica. Em todos os espectros, verificou-se a presença de uma banda larga entre $3400\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, que pode ser atribuída a vibrações de estiramento em ligações N-H, além de grupamentos amino não condensados [92]. Além disso, diversas bandas mais finas, de elevada intensidade, podem ser observadas entre $1700\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, que correspondem às típicas vibrações de estiramento de heterociclos aromáticos de C-N. Em especial, as bandas localizadas em 1222 e 1311 cm^{-1} , estão relacionadas às vibrações de estiramento de fragmentos de aminas secundárias ($\text{C}_2\text{-N}$, condensação parcial) e terciárias ($\text{C}_3\text{-N}$, condensação completa), respectivamente [93], enquanto que as bandas localizadas em 1629 , 1527 e 1394 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento típicas de anéis heptazínicos [94]. Por fim, a banda fina localizada em 810 cm^{-1} , é atribuída ao modo de respiração de unidades triazina, sendo específica para o g- C_3N_4 [95].

A principal diferença nos espectros dos compósitos, em relação aquele obtido para o CN, reside em uma nova banda, localizada em 1075 cm^{-1} , que pode ser atribuída às vibrações das ligações Si-O-Si, sendo mais proeminente no compósito 20RjCN [96].

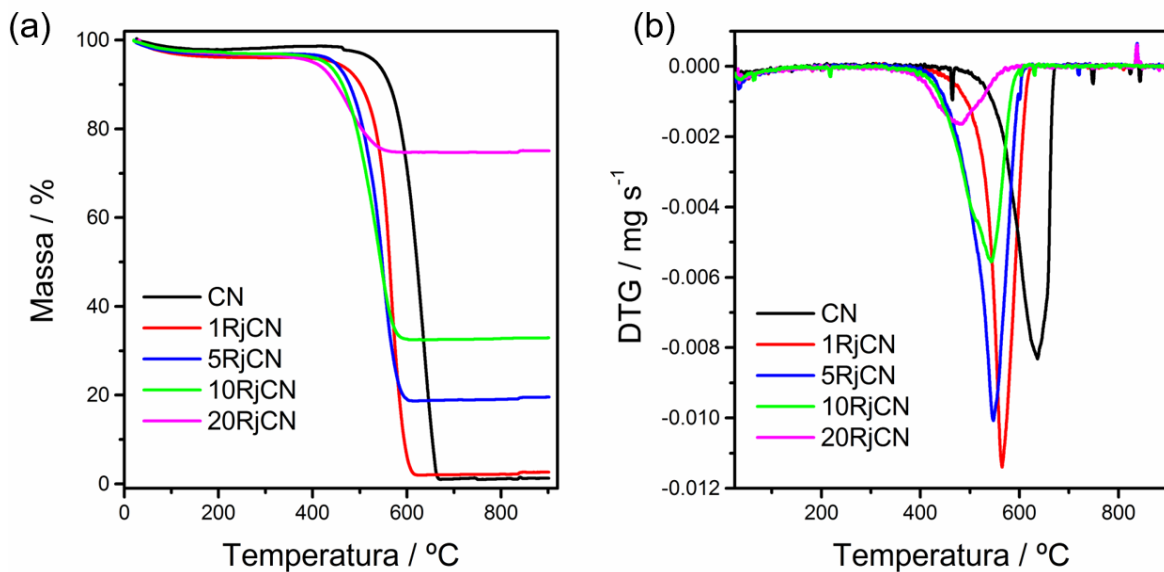
Figura 18. Espectros de IV de todos materiais contendo g-C₃N₄



5.3.2 Análise Termogravimétrica

Buscando avaliar a estabilidade térmica dos materiais sintetizados, assim como estimar o teor do rejeito da mineração neles presentes, foram realizados experimentos de análise termogravimétrica sob atmosfera de ar sintético. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 19.

Figura 19. (a) Curva termogravimétrica e (b) derivada da curva termogravimétrica, obtidas em atmosfera de ar sintético, de todos os materiais sintetizados



Em todos os materiais sintetizados, apenas uma perda de massa é observada, estando deslocada para valores de menores temperaturas nos compósitos. Esse evento está associado à oxidação do g-C₃N₄ em N₂ e grafite, que em seguida é oxidado à CO₂ [97].

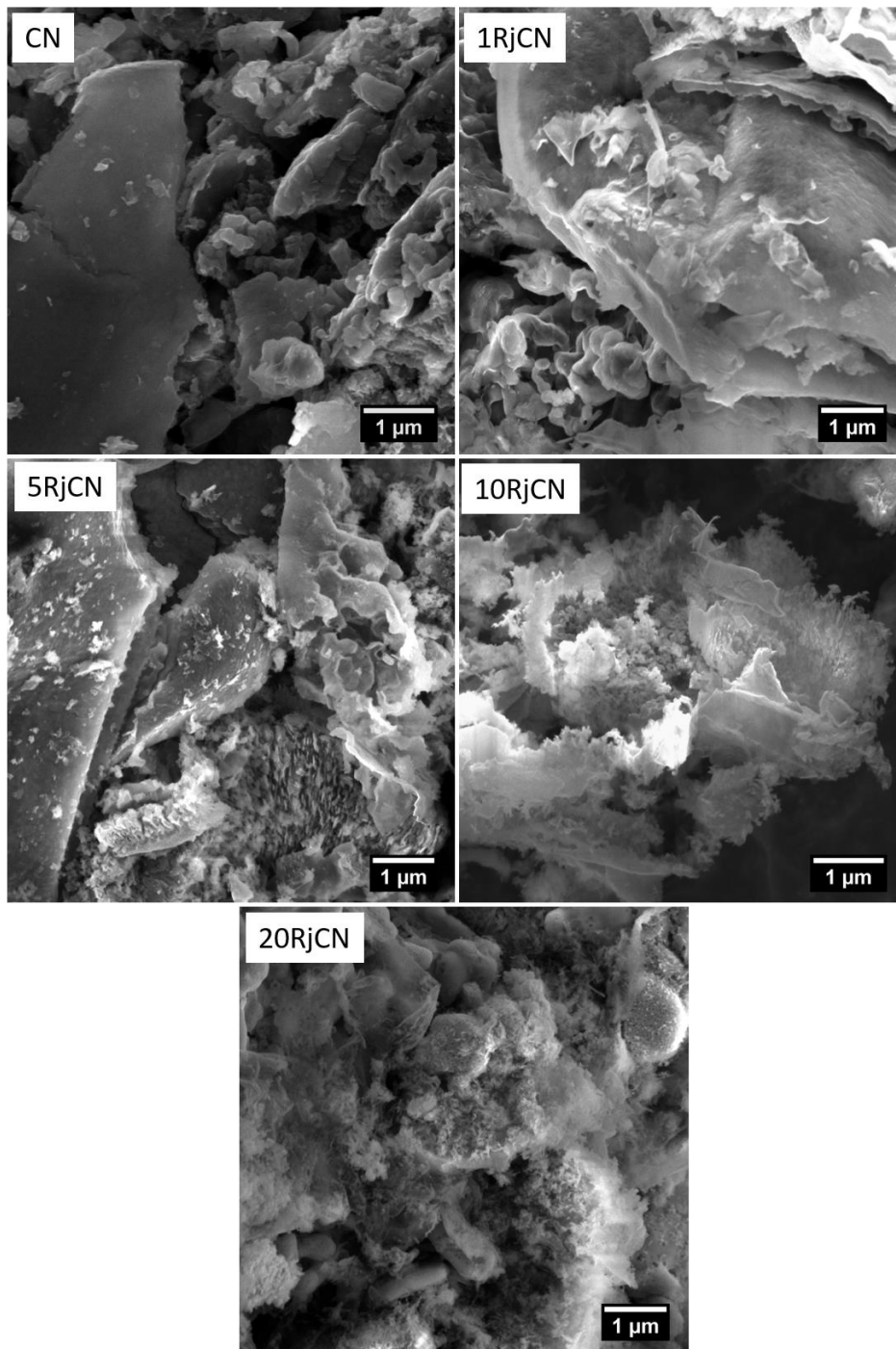
O nitreto de carbono puro (CN) é decomposto termicamente no intervalo entre 440 e 670 °C, estando em acordo com o que é esperado para o nitreto de carbono grafítico sintetizado a partir da melamina [98]. Entretanto, a presença de óxidos de ferro e silício, mesmo que em pequenas quantidades, como no caso do material 1RjCN, levou ao deslocamento da temperatura no qual se tem a maior decomposição do material, observada a partir do ponto de mínimo da DTG (Fig. 20b), de 636 °C no CN, para 565, 547, 541 e 479 °C, nos materiais 1, 5, 10 e 20RjCN, respectivamente. Esse resultado confirma que óxidos metálicos atuam como catalisadores na decomposição da matriz de nitreto de carbono, em elevadas temperaturas. Além disso, esse resultado pode também sugerir a presença de um fenômeno de interface de cada vez maior extensão, formado entre o rejeito e o g-C₃N₄.

O teor final do rejeito da mineração de ferro também foi estimado para cada material, a partir da massa residual obtida após o processo de análise termogravimétrica, sendo igual a 2, 19, 33 e 75%, para os compósitos 1, 5, 10 e 20RjCN, respectivamente.

5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos materiais contendo g-C₃N₄ foi avaliada a partir de suas imagens de microscopia eletrônica de varredura, que se encontram apresentadas na Figura 20.

Figura 20. Imagens de MEV dos materiais CN, 1RjCN, 5RjCN, 10RjCN e 20RjCN



De acordo com as imagens de MEV, o material CN apresentou a típica estrutura em forma de camadas, característica do g-C₃N₄ [99], com diferentes tamanhos e com bordas não tão bem definidas. Enquanto isso, os compósitos apresentaram bordas que se tornam cada vez mais irregulares, de acordo com

o aumento do teor de rejeito em sua constituição, indicando uma gradual perda de cristalinidade do nitreto de carbono.

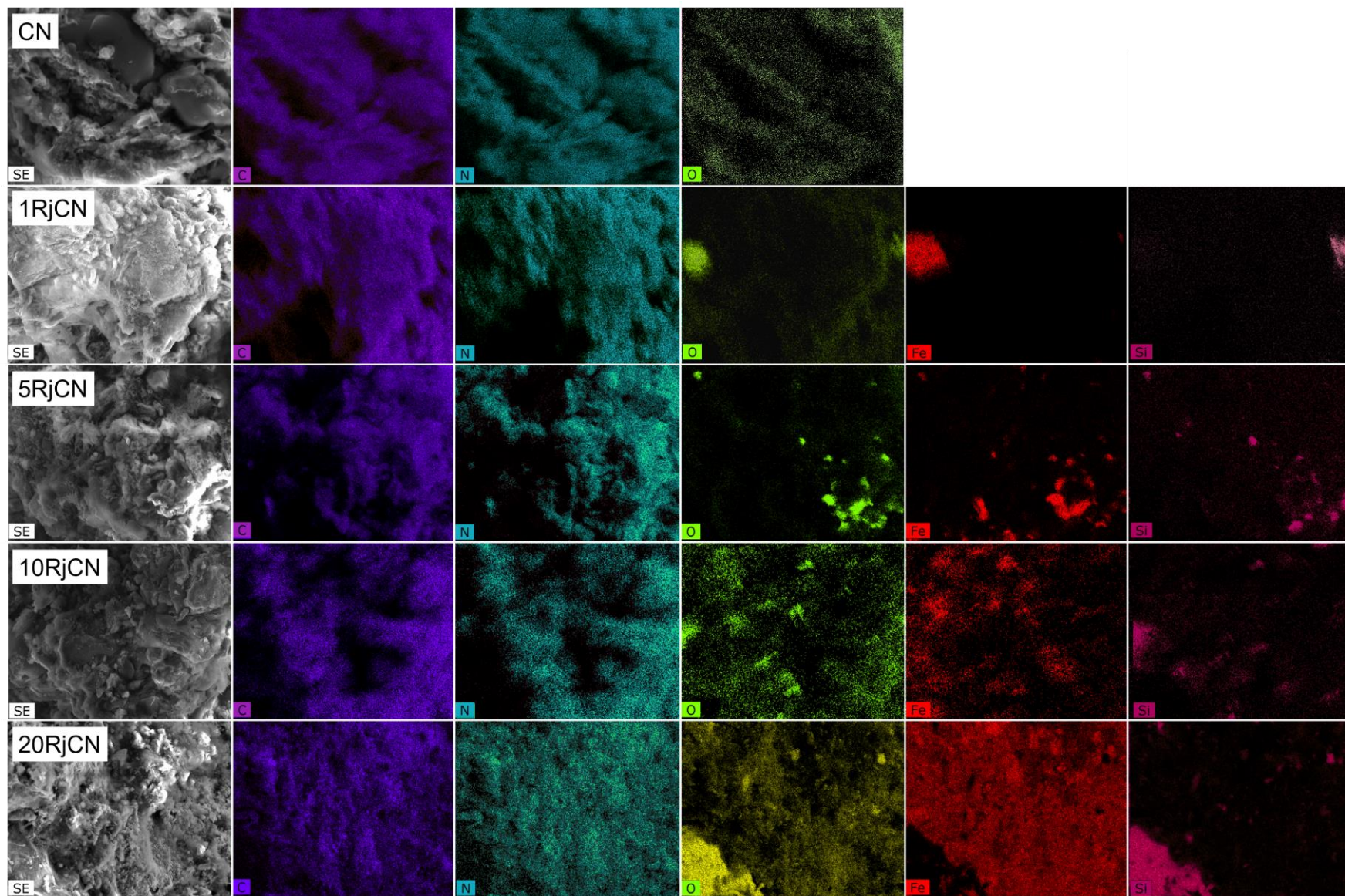
De modo a avaliar a distribuição de elementos químicos presentes na estrutura dos materiais, foi realizado o mapeamento químico a partir da análise de espectroscopia de raios X por energia dispersiva. Os resultados se encontram apresentados na Figura 21.

Nessa análise, foram identificados os elementos carbono, nitrogênio e oxigênio para todos os materiais, além de ferro e silício para os compósitos. Como esperado, o CN apresentou uma homogeneidade na dispersão de carbono e nitrogênio, que são os constituintes de sua estrutura. Adicionalmente, a presença de oxigênio pode ser atribuída, principalmente, à adsorção desse gás, ou de água, na superfície do material.

Para os compósitos, também foi observada boa homogeneidade na dispersão de carbono e nitrogênio. O oxigênio presente nesses materiais, além de estar presente ao longo de suas superfícies, demonstrou maior incidência em pontos que contenham ferro e silício, devido à ocorrência de óxidos dessas espécies. Os materiais com menores teores de ferro, em especial 1RjCN e 5RjCN, apresentaram aglomerados desse elemento, resultando em uma elevada heterogeneidade do mesmo em sua extensão.

A presença de aglomerados de ferro é atenuada no 10RjCN, onde uma melhor distribuição desse elemento foi observada. O destaque, entretanto, fica para o 20RjCN, que apresentou elevada homogeneidade na dispersão de ferro, que pode ser visto juntamente com os elementos carbono e nitrogênio, que se estendem por toda a superfície do material, exceto em locais onde se têm aglomerados de óxidos de silício.

Figura 21. Imagens de mapeamento químico de C, N, O, Fe e Si dos materiais CN, 1RjCN, 5RjCN, 10RjCN e 20RjCN



5.3.4 Microscopia Eletrônica da Transmissão

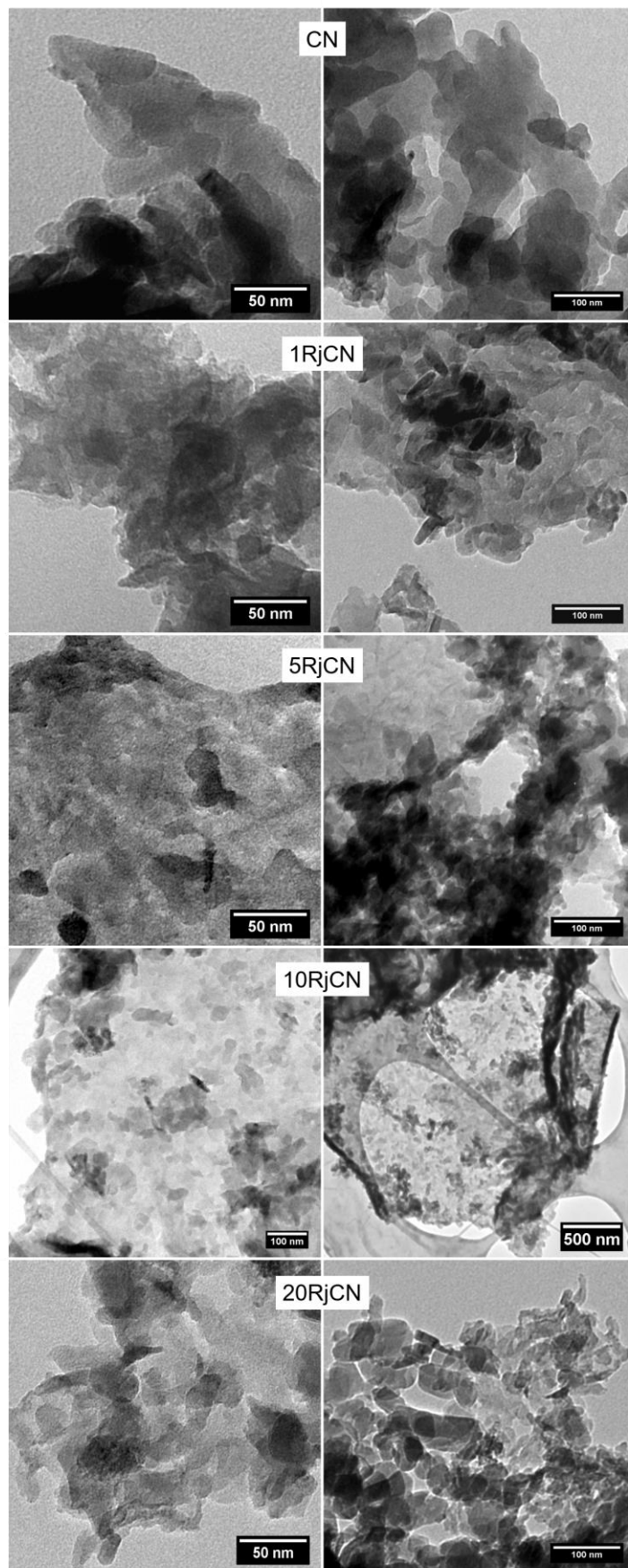
Buscando avaliar de forma mais precisa as morfologias e as microestruturas dos materiais sintetizados, foram realizadas análises de microscopia eletrônica da transmissão (MET), que se encontram apresentadas na Figura 22.

Como visto nas imagens de MET, a estrutura típica do nitreto de carbono grafítico, do tipo em camadas, fica ainda mais evidente. Os materiais contendo altas concentrações do rejeito da mineração de ferro (5, 10 e 20RjCN), apresentaram bordas irregulares e defeitos em sua superfície, indicando que os óxidos podem interferir, em um certo grau, na cristalinidade da matriz polimérica.

No material 20RjCN, em específico, as folhas do g-C₃N₄ aparentam estar quebradas em pequenos fragmentos, em contraste com o material CN, que apresenta folhas contínuas de elevada extensão. Como visto na análise termogravimétrica, o 20RjCN possui a menor estabilidade térmica entre os compósitos, devido ao maior teor de óxidos metálicos em sua composição, o que pode ter levado à decomposição parcial das folhas de nitreto de carbono, modificando a microestrutura do material final, mas sem que sua composição química sofresse consideráveis modificações.

Foram também observadas, em todos os materiais, regiões escuras, que podem estar relacionadas ao empilhamento de folhas de g-C₃N₄, ou à aglomeração de óxidos de ferro ou de silício, no caso dos compósitos [64].

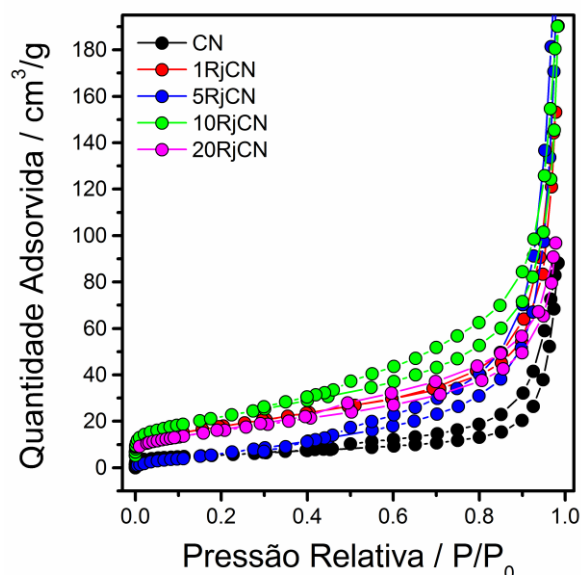
Figura 22. Imagens de MET dos materiais CN, 1RjCN, 5RjCN, 10RjCN e 20RjCN



5.3.5 Medidas de Sorção e Dessorção de Nitrogênio

Para a determinação da área superficial específica dos materiais, assim como do diâmetro médio de poros, foram realizadas medidas de sorção e dessorção de nitrogênio.

Figura 23. Isotermas de sorção e dessorção de N₂ de todos materiais contendo g-C₃N₄



As curvas de sorção e dessorção de N₂ de todas os compósitos, representadas na Figura 23, possuem a forma típica de uma isoterma do tipo IV, de acordo com a classificação de isotermas de fisissorção proposta pela IUPAC, sendo característica para materiais mesoporosos. Nessas isotermas, também foram observadas a presença de histereses do tipo H3, que podem estar relacionadas à estrutura gráfica dos materiais, assim como à ocorrência de poros do tipo fenda [91].

Tabela 3. Dados de área superficial específica e diâmetro médio de poros dos materiais CN, 1RjCN, 5RjCN, 10RjCN e 20RjCN

Material	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (Å)
CN	19	39
1RjCN	65	36
5RjCN	22	39
10RjCN	71	39
20RjCN	59	36

Os valores de área superficial específica e de diâmetro médio de poros, representados na Tabela 3, foram obtidos ao aplicar os métodos BET e BJH, respectivamente, na isoterma de sorção e dessorção de N₂ de cada material.

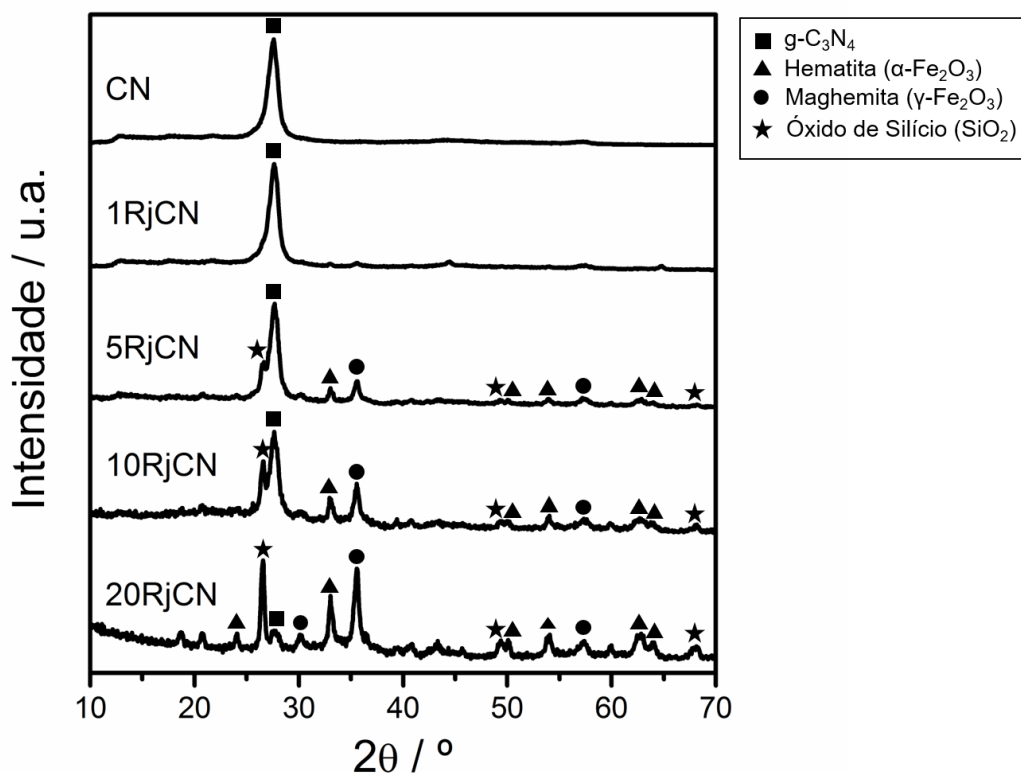
Entre esses materiais, o CN apresentou a menor área superficial específica, sendo igual a 19 m² g⁻¹, estando em acordo com a área específica esperada para um g-C₃N₄ sintetizado a partir do precursor melamina [100]. Ao utilizar apenas 1% do rejeito da mineração de ferro, em massa, para sintetizar o compósito 1RjCN, a área específica aumentou mais de três vezes, em relação ao CN, e mais de seis vezes, em relação ao RjP. Esse resultado fornece mais uma confirmação de que os óxidos presentes no rejeito interferiram de alguma forma no processo de síntese, levando à formação de defeitos estruturais que aumentaram a área específica do material final. Um efeito semelhante foi observado para os demais compósitos, 5RjCN, 10RjCN e 20RjCN, que apresentaram áreas superficiais específicas de 22, 71 e 59 m² g⁻¹, respectivamente.

Em adição, o diâmetro médio de poros de cada material foi calculado a partir do método BJH. De acordo com a classificação da IUPAC, poros com diâmetros entre 20 e 500 Å são classificados como mesoporos [91]. Todos os materiais demonstraram valores de diâmetro médio de poros consideravelmente próximos, variando entre 35,9 a 38,7 Å, indicando a maior predominância de mesoporos em suas estruturas.

5.3.6 Difração de raios X

De modo a avaliar as estruturas cristalinas dos materiais, análises de difração de raios X de pó foram realizadas e os resultados se encontram apresentados na Figura 24.

Figura 24. Padrões de difração de raios X dos materiais CN, 1RjCN, 5RjCN, 10RjCN e 20RjCN



Todos os materiais apresentaram um pico de difração em $27,4^\circ$, que é característico do empilhamento de camadas em sistemas aromáticos, estando relacionado à estrutura gráfica do nitreto de carbono (JCPDS 87-1526) [101]. Em todos os compósitos, as fases hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e óxido de silício (SiO_2) do RjP ainda são observadas. Contudo, essas são as únicas semelhanças ao padrão de difração de raios X do rejeito da mineração de ferro. Como esperado, a fase de ferro goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) não foi verificada, devido à elevada temperatura do procedimento de síntese dos materiais. Além disso, uma nova fase de ferro, que pode ser atribuída à fase maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, JCPDS 4-755), foi observada a partir dos picos de maior intensidade em $30,3^\circ$ e $35,5^\circ$, e confirmada por espectroscopia Mössbauer.

Para que ocorra a formação de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nessas condições, a fase magnetita (Fe_3O_4), que apresenta a mesma estrutura cristalina da maghemita, de espinélio invertido, mas com a ocorrência de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , teve que ser produzida primeiramente, e então oxidada à $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [102]. A fase Fe_3O_4 pode ter sido formada a partir de um processo de redução interno, no qual diferentes interações com espécies redutoras, que são produzidas durante as etapas de

formação do nitrato de carbono, levaram à redução parcial de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à Fe_3O_4 . Contudo, devido à alta temperatura e à ausência no controle de atmosfera dos procedimentos de síntese, a magnetita foi reoxidada, dando origem à fase maghemita.

Calculou-se também a distância interplanar entre as folhas do nitrato de carbono grafítico, a partir da aplicação da equação de Scherrer (Equação 10) no pico de difração (001), localizado em $27,4^\circ$. Foram obtidos valores de 6,8, 7,4, 8,4, 8,2 e 9,0 nm, para os materiais CN, 1RjCN, 5RjCN, 10RjCN e 20RjCN, respectivamente. Esse resultado indica que os óxidos do rejeito da mineração, influenciam, em um certo grau, no empacotamento das folhas do $\text{g-C}_3\text{N}_4$, podendo, inclusive, estar situados entre as folhas do nitrato de carbono. Esse afastamento entre as camadas do material ocorre de maneira gradual com o aumento do teor do rejeito de mineração utilizado no processo de síntese, levando a um aumento próximo de 25% no valor de distância interplanar, ao comparar os materiais CN e 20RjCN.

5.3.7 Espectroscopia Mössbauer

De modo a confirmar as fases de ferro presentes de DRX, além de determinar o teor aproximado das mesmas nos materiais, experimentos de espectroscopia Mössbauer, a baixa temperatura, foram realizados. Os resultados podem ser observados na Tabela 4 e na Figura 25.

Como dito anteriormente, as fases de ferro magnetita e maghemita são isoestruturais, sendo, dessa forma, indistinguíveis por difração de raios X. Entretanto, essas fases podem ser corretamente identificadas a partir de espectroscopia Mössbauer à baixa temperatura.

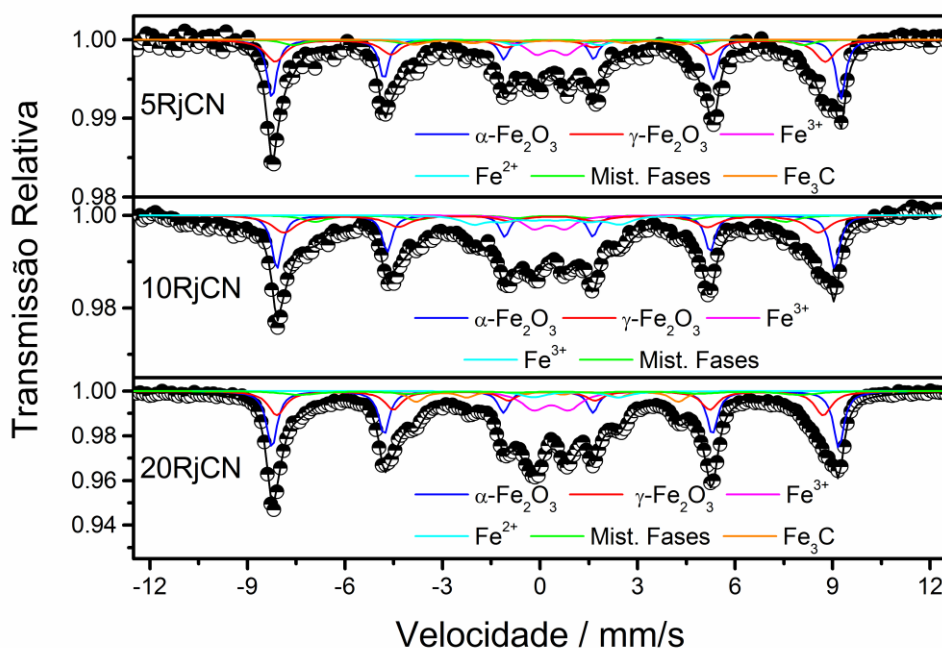
Em posse disso, descobriu-se que os compósitos possuem em sua composição, majoritariamente, as fases de óxido de ferro (III) hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Além dessas fases, outras espécies de ferro, em menor proporção, também foram observadas, relativas à carbeto de ferro, e íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , que podem se dispersar na matriz carbonácea e serem estabilizadas nos sítios intersticiais no nitrato de carbono grafítico [33].

Uma curva adicional foi observada em todos os compósitos, relativa à presença de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro. Nesse caso, por causa do pequeno tamanho das partículas, e da limitação de resolução do espectro obtido, assumiu-se que a mesma se trata de uma mistura de fases de maghemita/magnetita nanoparticuladas, não sendo possível fazer uma distinção precisa entre elas.

Tabela 4. Parâmetros Mössbauer (T = 80 K) para os compósitos 5RjCN, 10RjCN e 20RjCN

Material	Composto/Estado de oxidação	δ (mm/s)	Δ/ϵ (mm/s)	B_{HF} (T)	Área Relativa
5RjCN	α -Fe ₂ O ₃	0,48	0,25	54,2	24
	γ -Fe ₂ O ₃	0,41	-0,01	52,4	40
	Mist. Fases	0,40	-0,11	48,7	10
	Fe ₃ C	0,37	-0,05	25,3	9
	Fe ³⁺	0,45	0,80	-	12
	Fe ²⁺	1,15	2,65	-	5
10RjCN	α -Fe ₂ O ₃	0,47	0,21	53,1	21
	γ -Fe ₂ O ₃	0,47	-0,05	50,9	36
	Mist. Fases	0,45	-0,05	44,8	15
	Fe ³⁺	0,39	0,95	-	11
	Fe ³⁺	0,28	0,03	13,9	17
20RjCN	α -Fe ₂ O ₃	0,46	0,22	54,0	25
	γ -Fe ₂ O ₃	0,43	-0,05	52,1	25
	Mist. Fases	0,47	-0,12	48,1	16
	Fe ₃ C	0,29	0,09	25,5	9
	Fe ³⁺	0,44	1,07	-	19
	Fe ²⁺	1,22	2,61	-	6

Figura 25. Espectros Mössbauer dos compósitos 5RjCN, 10RjCN e 20RjCN (T = 80 K)



5.3.8 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

Análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas para elucidar o estado químico das espécies presentes nos materiais CN, 10RjCN e 20RjCN. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 26 e na Tabela 5.

Figura 26. Espectro de XPS para as amostras CN, 10RjCN e 20RjCN

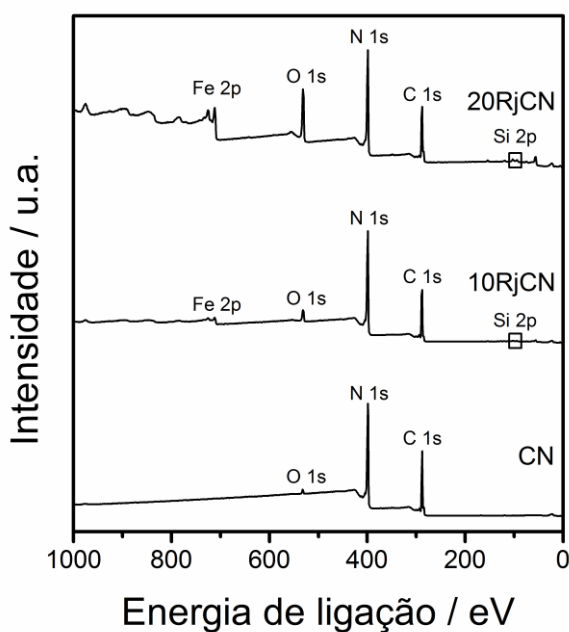


Tabela 5. Teores atômicos, em porcentagem, dos elementos presentes nas amostras CN, 10RjCN e 20RjCN, obtidos por XPS

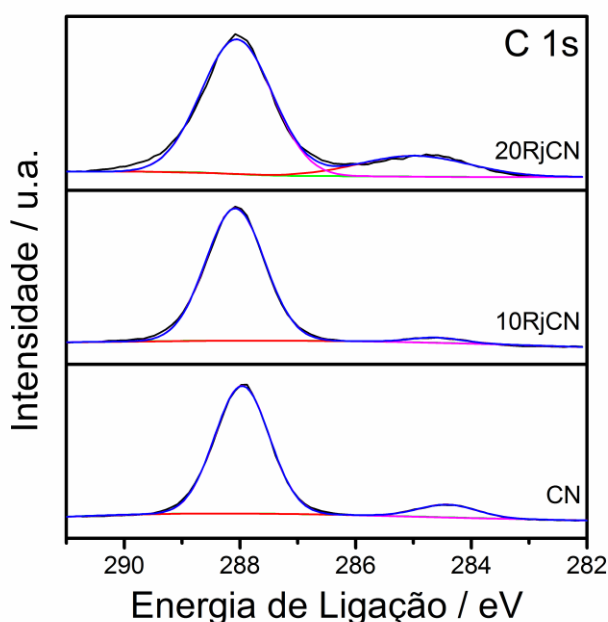
	C (% atm)	N (% atm)	O (% atm)	Fe (% atm)	Si (% atm)
CN	50,0	47,6	2,4	0	-
10RjCN	52,6	39,2	5,8	2,0	0,4
20RjCN	38,5	18,1	33,6	5,5	4,3

Os resultados de XPS demonstraram a presença dos elementos carbono, nitrogênio e oxigênio para todos os materiais, além de ferro e silício para os compósitos, como já esperado. O que chama atenção, entretanto, é o baixo teor de ferro superficial nos materiais 10RjCN e 20RjCN. A partir dos dados de análise termogravimétrica, é possível estimar que o teor de ferro, em cada um desses compósitos é de cerca de 16 e 36%, o que contrasta com os valores de 2 e 5,5%, obtidos através da análise de XPS. Esse resultado pode indicar, que parte do ferro esteja recoberto pelo nitrato de carbono, ou na superfície de poros presentes no interior da estrutura.

A partir disso, espectros de alta resolução de C 1s, N 1s, Fe 2p, Si 2p e O 1s, foram obtidos, e se encontram representados nas Figuras de 27 a 31, respectivamente.

5.3.8.1 Análise de XPS de alta resolução de C 1s

Figura 27. Espectros de XPS de alta resolução de C 1s para os materiais CN, 10RjCN e 20RjCN

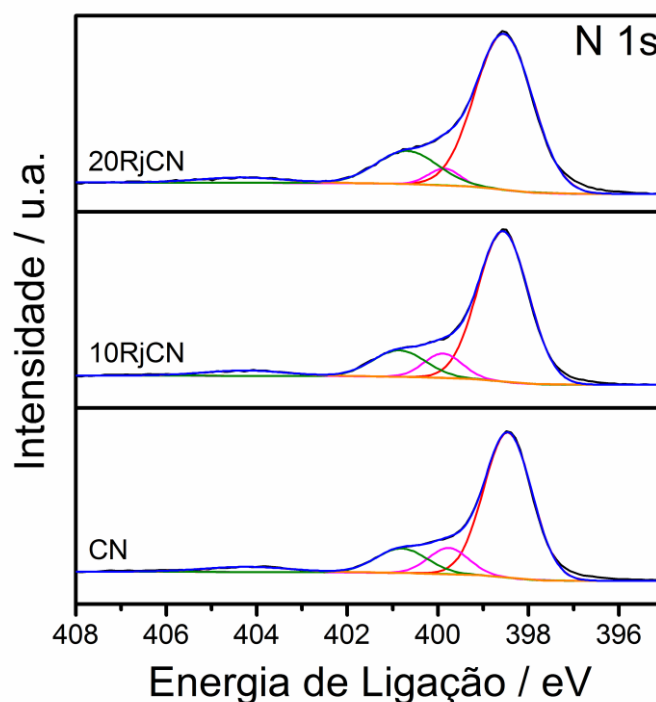


Os espectros de C 1s (Figura 27) podem ser deconvoluídos em dois picos centrados em 284,6 e em 288,0 eV. O pico centrado em 284,6 eV está relacionado a ligações sp^2 do tipo C=C, que são formadas a partir de defeitos estruturais do nitreto de carbono, ou pela polimerização incompleta do precursor. Já o pico centrado em 288,0 eV está relacionado a ligações sp^2 do tipo N=C=N, advindas das unidades heptazina e triazina, que constituem a estrutura do $g-C_3N_4$ [103].

Para o material 20RjCN, o aumento da intensidade do pico em 284,6 eV, e a conseqüente diminuição da intensidade do pico em 288,0 eV, indica a maior ocorrência de defeitos estruturais nesse material, corroborando com os resultados vistos anteriormente. O aumento da área desse pico é superior a 10%, quando comparado ao material CN.

5.3.8.2 Análise de XPS de alta resolução de N 1s

Figura 28. Espectros de XPS de alta resolução de N 1s para os materiais CN, 10RjCN e 20RjCN



Os espectros de alta resolução de N 1s (Figura 28) podem ser ajustados a partir de 4 curvas, com centros em 398,5, 399,8, 400,7 e 404,3 eV. O pico de maior intensidade, centrado em 398,5 eV, pode ser atribuído à presença de ligações sp^2 do tipo C=N-C. Os picos seguintes, centrados em 399,8 e 400,7 eV, estão relacionados à presença de nitrogênios terciários (N-(C)₃) e grupamentos

amino terminais, respectivamente. Por fim, o pico largo, de baixa intensidade, com centro em 404,3 eV, está relacionado a excitações π ou a efeitos de carga em heterociclos aromáticos [104].

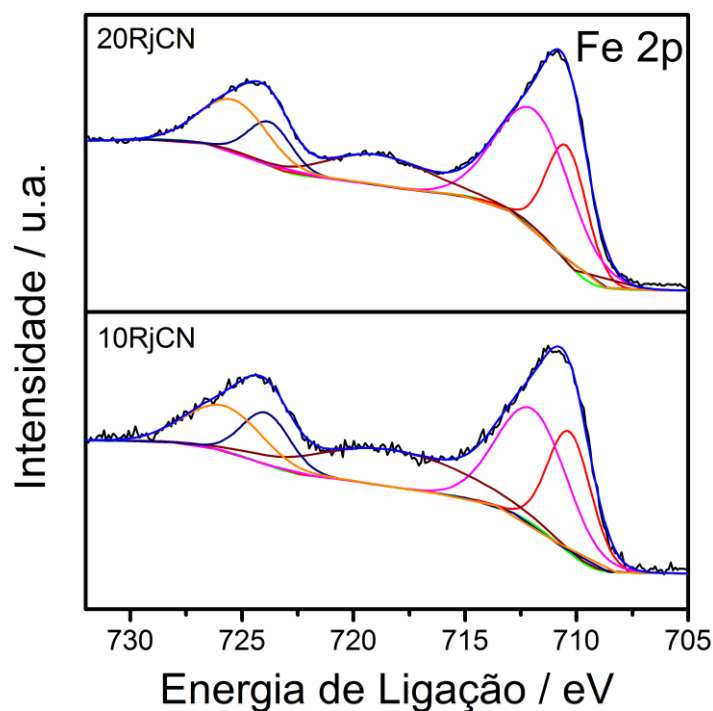
Avaliando-se as áreas relativas de cada um desses picos, quando é feita a comparação dos resultados entre os materiais CN, 10RjCN e 20RjCN, verifica-se que o teor de grupos do tipo C=N-C e C-N-H (amino terminais), aumenta, enquanto que o teor de grupos do tipo N-(C)₃ diminui, como representado na Tabela 6.

Tabela 6. Valores das áreas relativas, em porcentagem, dos picos presentes na análise de XPS de N 1s para os materiais CN, 10RjCN e 20RjCN

Material	C=N-C (%)	N-(C) ₃ (%)	C-N-H (%)
CN	71,7	10,7	12,8
10RjCN	73,1	8,9	13,6
20RjCN	74,9	4,4	16,9

5.3.8.3 Análise de XPS de alta resolução de Fe 2p

Figura 29. Espectros de XPS de alta resolução de Fe 2p para os materiais 10RjCN e 20RjCN

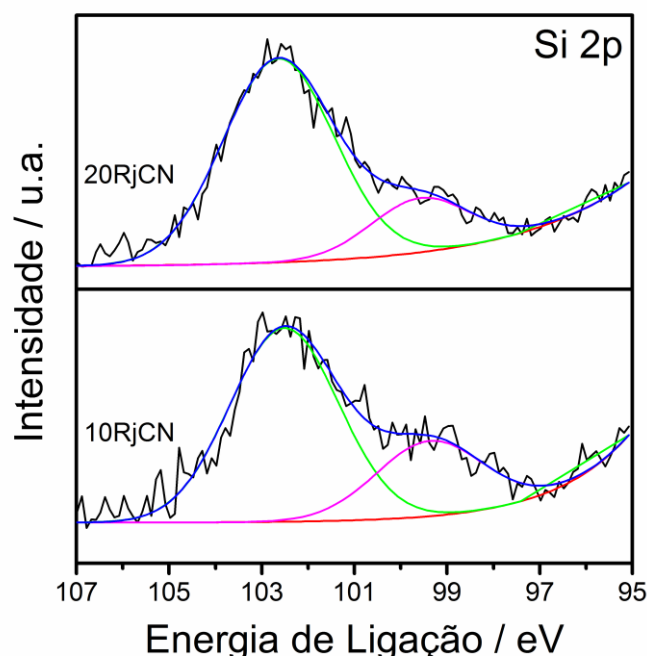


Os espectros de alta resolução de Fe 2p (Figura 29) dos compósitos 10RjCN e 20RjCN, podem ser deconvoluídos em 5 picos, centrados em 710,4, 711,8, 718,8, 723,7 e 725,3 eV. Os dois primeiros picos são correspondentes ao nível eletrônico Fe 2p_{3/2}, enquanto que os dois últimos são correspondentes ao nível Fe 2p_{1/2}, sendo característicos para óxidos de Fe(III). Nesse caso, a formação de dois picos centrados em 711,8 e 725,3 eV, pode indicar uma interação direta de parte das espécies de ferro com o nitreto de carbono grafítico, que atua diminuindo a densidade eletrônica ao redor desse metal, e levando ao deslocamento de sua energia de ligação para maiores valores [105][106][107].

Adicionalmente, o pico satélite de espécies trivalentes de ferro pode ser observado centrado em 718,8 eV, um valor superior ao que é esperado para óxidos de Fe(III). Isso pode indicar que o nitreto de carbono também apresenta íons Fe³⁺ em sua composição [108], estando em acordo com os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer.

5.3.8.4 Análise de XPS de alta resolução de Si 2p

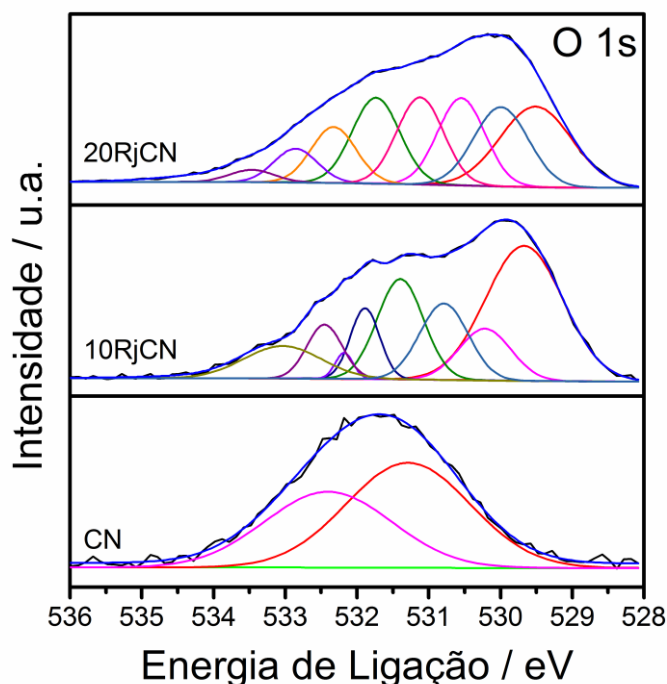
Figura 30. Espectros de XPS de alta resolução de Si 2p para os materiais 10RjCN e 20RjCN



Os espectros de alta resolução de Si 2p (Figura 30) podem ser ajustados a partir de dois picos, centrados em 99,6 e em 102,6 eV. Esses picos correspondem às ligações do tipo Si(-OH)_x e Si(-O)₂, respectivamente, originadas do óxido de silício presente no rejeito da mineração de ferro [109].

5.3.8.5 Análise de XPS de alta resolução de O 1s

Figura 31. Espectros de XPS de alta resolução de O 1s para os materiais CN, 10RjCN e 20RjCN



O espectro de alta resolução de O 1s (Figura 31) do CN pode ser deconvoluído em 2 picos, centrados em 531,3 e em 532,4 eV. Esses picos correspondem, respectivamente, à agrupamentos hidroxila (OH^-) superficiais, e à água adsorvida no material [104].

Enquanto isso, os espectros de O 1s dos compósitos 10RjCN e 20RjCN podem ser ajustados a partir de 8 curvas, com picos centrados em 529,5 529,9, 530,5, 531,1 531,7, 532,3, 532,8 e 533,5 eV. Os picos 530,5, 531,7 e 533,5 são atribuídos à ligações do tipo silício-oxigênio, do tipo $\text{Si}-(\text{O})_2$, $\text{Si}(-\text{OH})_x$ e $(\text{Si}-\text{O})_4$, respectivamente [109]. Os picos em 529,5 e 529,9 eV, estão relacionados à ligações do tipo Fe-O, em dois tipos diferentes de óxidos [110][111], enquanto que o pico em 531,1 pode estar relacionado à sítios de oxigênio defeituosos nesses óxidos [112]. Por fim, os picos centrados em 523,3 e 532,8 eV, podem ser atribuídos à água e oxigênios adsorvidos na superfície do material [105].

5.3.9 Análise Elementar CHN

Buscando avaliar a composição elementar dos materiais, foram realizados experimentos de análise elementar CHN. Os resultados obtidos estão representados na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados de composição elementar CHN, em porcentagem mássica, dos materiais CN, 1RjCN, 5RjCN, 10RjCN e 20RjCN e comparação com resultados obtidos por análise termogravimétrica

Material	Análise Elementar					Massa de g-C ₃ N ₄ (TGA) (m%)
	C (% m)	H (% m)	N (% m)	Razão C/N (atômica)	C+H+N (% m)	
CN	34,5	1,5	60,7	0,66	96,7	99
1RjCN	33,2	1,6	58,2	0,67	93,0	98
5RjCN	28,7	1,3	50,0	0,67	80,0	81
10RjCN	24,4	1,0	44,1	0,65	69,5	67
20RjCN	9,9	0,2	14,9	0,77	25,0	25

Como visto na Tabela 7, os resultados de análise elementar CHN de todos os materiais estão consoantes com os percentuais de massa de g-C₃N₄ estimados por análise termogravimétrica. A pequena diferença pode ser atribuída à presença de átomos de oxigênio, que não foram analisados nesse experimento.

Todos os materiais apresentaram razões de C/N semelhantes à literatura, com valores próximos a 0,67, exceto o material 20RjCN [113]. Esse aumento considerável na razão atômica de C/N, pode ter sido provocado pela formação de vacâncias de nitrogênio, resultante do processo catalítico de decomposição da matriz polimérica promovido pelo alto teor de óxidos metálicos presentes em sua composição. Duas observações sustentam essa hipótese: a ausência de ligações do tipo C≡N, que seriam verificadas por IV ou XPS; e a diminuição da área relativa de ligações químicas do tipo N-(C)₃, enquanto ocorre o aumento da área relativa de ligações do tipo C-N=C e C-N-H, observadas no espectro de XPS de alta resolução de N 1s (Figura 28 e Tabela 6) [114].

5.3.10 Observações gerais sobre as caracterizações dos materiais contendo g-C₃N₄

Como visto pelos resultados de caracterização físico-química e estrutural dos materiais, os compósitos contendo g-C₃N₄ e o rejeito da mineração de ferro foram produzidos a partir do processo de termocondensação da melamina. A

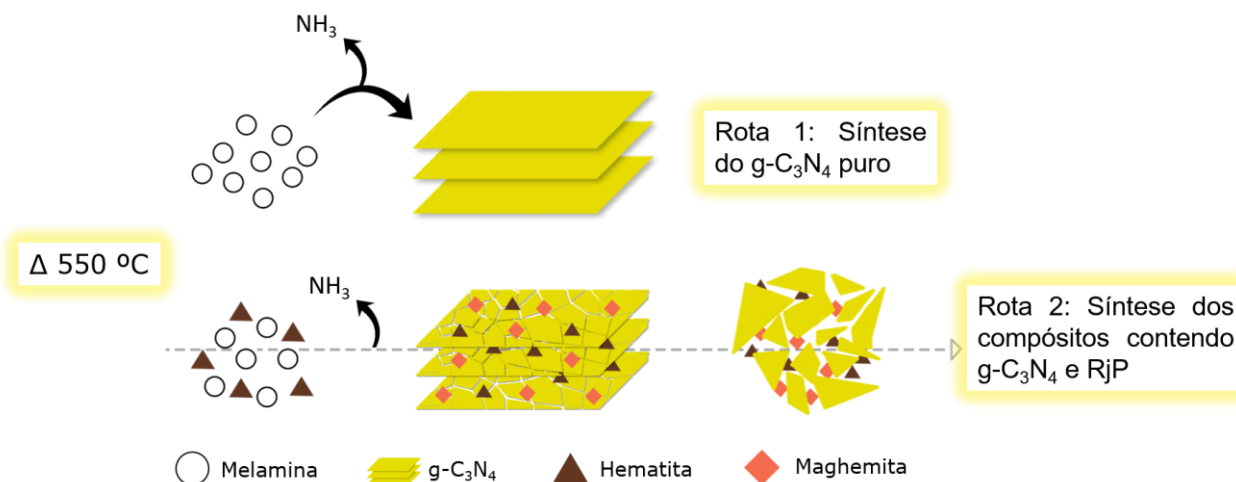
presença de óxidos metálicos na constituição desses materiais, levou à formação de defeitos morfológicos e estruturais, que são gerados durante a etapa de síntese, aumentando a área superficial específica dos mesmos.

O aumento no teor de rejeito de mineração utilizado para formação dos compósitos, levou à formação de vacâncias de nitrogênio, enfraquecendo a estrutura do $g-C_3N_4$, ao ponto de romper suas folhas em fragmentos de menores dimensões, que passaram a recobrir os óxidos do rejeito e garantiram ao material final, em especial o 20RjCN, uma dispersão homogênea dos elementos carbono, nitrogênio e ferro.

Foi verificado também que os compósitos apresentam uma variação na constituição de suas fases de ferro, de tal modo que um misto de fases de maghemita e hematita são observados nos materiais finais. Para que a fase maghemita seja formada nessas condições, a fase hematita teve que ser parcialmente reduzida à magnetita. Esse processo é favorecido pela presença de espécies de nitrogênio redutoras, que são formadas durante a termocondensação da melamina. Quando o nitreto de carbono é completamente formado, e a quantidade dessas espécies presentes no meio diminui drasticamente, a fase magnetita é reoxidada, devido à elevada temperatura do processo e à ausência de controle em sua atmosfera, mas mantém sua estrutura cristalina, dando origem à fase maghemita.

Se encontra esquematizado na Figura 32, uma proposta de formação dos compósitos contendo $g-C_3N_4$ e o rejeito da mineração de ferro.

Figura 32. Proposta de formação dos compósitos contendo $g-C_3N_4$ e o rejeito da mineração de ferro

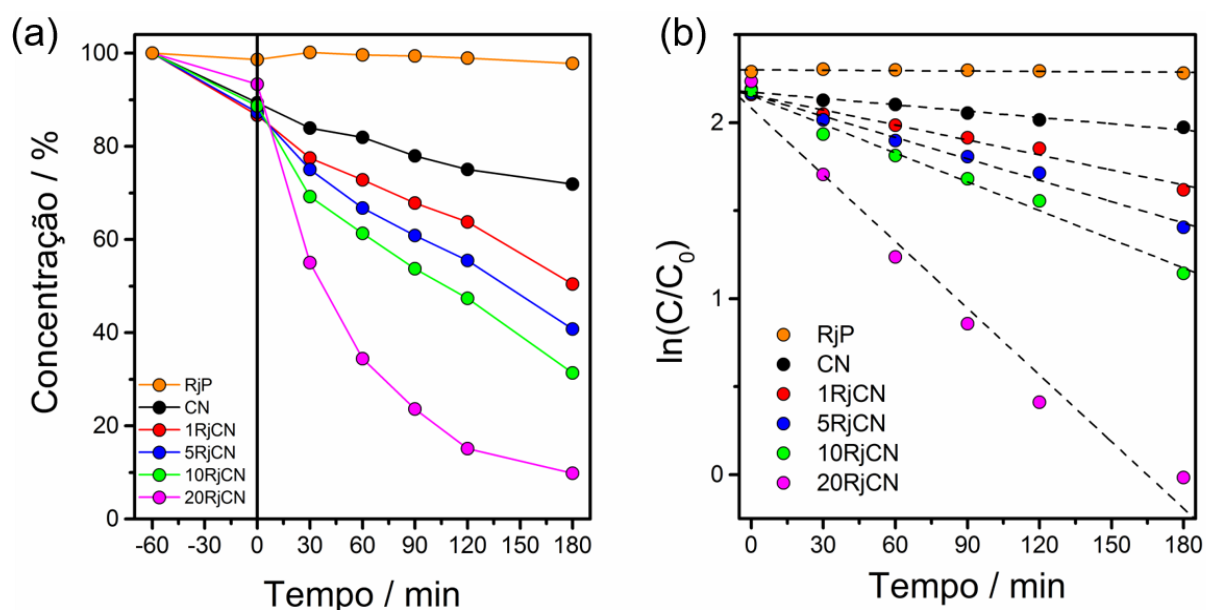


5.4 Aplicações catalíticas

5.4.1 Degradação do contaminante modelo Rodamina B

A atividade catalítica dos materiais foi primeiramente avaliada na degradação do contaminante modelo Rodamina B (RhB), a partir de um processo Fenton heterogêneo. Os resultados obtidos se encontram apresentados na Figura 33.

Figura 33. (a) Curva de cinética de degradação do contaminante modelo RhB e (b) ajuste linear da degradação de RhB à cinética de pseudo-primeira ordem, na presença dos materiais RjP, CN, 1RjCN, 5RjCN, 10RjCN e 20RjCN



Condições reacionais: $[RhB]_0 = 10$ ppm; $[H_2O_2]_0 = 23$ mM; $[Cat]_0 = 1,0$ g L⁻¹

Inicialmente, com o intuito de atingir o equilíbrio de adsorção com o corante, os materiais foram misturados ao mesmo e mantidos sob agitação constante, por 60 minutos. Nesse intervalo de tempo, os materiais CN, 1RjCN, 5RjCN, 10RjCN, 20RjCN e RjP, removeram cerca de 11, 13, 13, 12, 7 e 2%, respectivamente, por adsorção, do contaminante modelo RhB. Após esse intervalo, cerca de 100 μ L de H₂O₂ (35% m m⁻¹) foram adicionados aos meios reacionais, e a cinética de descoloração do meio foi avaliada em intervalos de tempo definidos de 30, 60, 90, 120 e 180 minutos, a partir da diminuição de sua banda de absorção com valor máximo de 544 nm, monitorada através de um espectrofotômetro na região do UV-vis.

Como resultado final, foram verificadas descolorações da solução de rodamina B na ordem de 2, 28, 50, 59, 68 e 90%, para os materiais RjP, CN, 1RjCN, 5RjCN, 10RjCN e 20RjCN, respectivamente. Nessas reações, enquanto que o rejeito da mineração de ferro não apresentou atividade catalítica considerável, o CN demonstrou apenas 28% de descoloração da solução de rodamina B. Esses resultados demonstram que os compósitos contendo o rejeito da mineração de ferro, mesmo que em baixos teores, como no caso do 1RjCN, apresentam uma atividade catalítica superior aos seus constituintes isolados. Para esse material, a constante de velocidade ($k_1 = 0,00285 \text{ min}^{-1}$), obtida a partir do modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Equação 11) [115], é cerca de 2,5 vezes maior do que a constante de velocidade do CN ($0,00120 \text{ min}^{-1}$).

$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -k_1 t \text{ (Eq. 11)}$$

O melhor resultado foi observado ao utilizar o catalisador 20RjCN, que foi capaz de descolorir cerca de 90% da solução de RhB. Para essa reação, foi obtida uma constante de velocidade na ordem de $0,01263 \text{ min}^{-1}$, um valor cerca de dez vezes maior do que a constante de velocidade do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ puro.

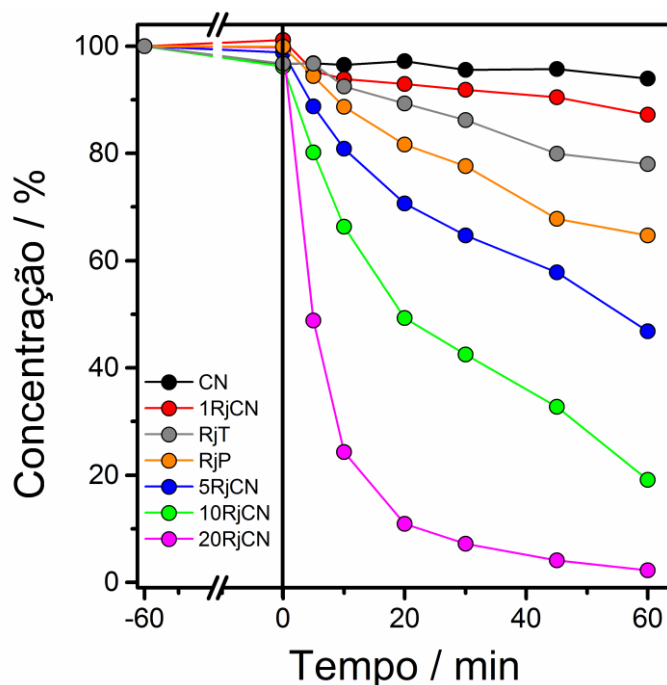
A partir dessas reações iniciais, foi verificado que os compósitos podem atuar como catalisadores heterogêneos em reações de degradação de contaminantes orgânicos. Quando comparados aos seus componentes isolados, os compósitos demonstraram atividades catalíticas consideravelmente superiores, indicando a ocorrência de um efeito sinérgico entre seus constituintes.

5.4.2 Degradação do contaminante emergente acetaminofeno

Buscando avaliar o comportamento catalítico dos materiais obtidos nesse trabalho, frente à remoção de contaminantes emergentes em meios aquosos, o acetaminofeno (ACT), mais conhecido como paracetamol, foi escolhido como molécula alvo a ser degradada em reações de ativação de peroxomonossulfato. Dessa forma, um estudo detalhado envolvendo a atividade catalítica de cada material, a formação de espécies reativas de oxigênio, sua capacidade de reuso, e o mecanismo envolvido na decomposição do acetaminofeno, foi realizado.

As curvas de cinética de degradação do acetaminofeno podem ser observadas na Figura 34.

Figura 34. Curvas de cinética de degradação do contaminante emergente acetaminofeno, na presença dos materiais RjP, RjT, CN, 1RjCN, 5RjCN, 10RjCN e 20RjCN



Condições reacionais: $[ACT]_0 = 10$ ppm; $[PMS]_0 = 0,32$ mM; $[Cat]_0 = 0,5$ g L⁻¹

Primeiramente, os materiais foram colocados em contato com a solução de acetaminofeno por uma hora, de modo a atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção com esse contaminante. Nessa etapa, todos os materiais demonstraram capacidades de adsorção muito baixas, na qual o material 10RjCN, que apresentou o melhor resultado, foi capaz de remover apenas 3,8% de ACT da solução.

Contudo, esse cenário mudou completamente após a adição de PMS ao meio reacional. Enquanto que os materiais CN e RjP apresentaram atividades catalíticas muito baixas para a degradação do ACT, os compósitos 5RjCN, 10RjCN e, especialmente, 20RjCN, apresentaram atividades consideravelmente superiores aos seus constituintes isolados. Após 60 minutos de reação, os materiais CN, RjP, 1RjCN, 5RjCN, 10RjCN e 20RjCN degradaram, respectivamente, 6, 35, 13, 53, 80 e 98% do total de acetaminofeno. De forma semelhante ao que foi visto nas reações de degradação de RhB, esse resultado pode indicar que as espécies de ferro não são as mais importantes para a

ocorrência dessa reação, mas sim algum efeito sinérgico produzido a partir da mistura entre o rejeito da mineração de ferro, com o nitreto de carbono grafítico.

Para fins de comparação, o material produzido a partir da redução do RjP, denominado RjT, também foi avaliado na degradação do paracetamol. Como esse material apresenta espécies de ferro bivalentes em sua constituição, que tendem a ser mais ativas do que espécies de ferro trivalentes em processos de ativação de peroxomonossulfato, era esperada uma elevada capacidade de degradação do ACT. Contudo, sua atividade catalítica foi inferior à apresentada pelo RjP, possivelmente pela ocorrência de sinterização no material após o processo de aquecimento à 550 °C, levando à obstrução de seus sítios ativos.

É importante salientar, mais uma vez, a elevada atividade catalítica do compósito 20RjCN, quando comparado aos demais materiais desse trabalho, sendo capaz de degradar cerca de 90% do ACT, em apenas 20 minutos de reação. Ao avaliar as constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem, foram obtidos resultados iguais a $4,47 \times 10^{-4}$, 0,00191, 0,00387, 0,00731, 0,0116, 0,0250 e 0,0592 min^{-1} , para os materiais CN, 1RjCN, RjT, RjP, 5RjCN, 10RjCN e 20RjCN, respectivamente.

Entretanto, como pode ser visto na Figura 35a, o ajuste linear de cinética de pseudo-primeira ordem parece não se encaixar satisfatoriamente para o 20RjCN, que apresentou $R^2 = 0,91$, em discordância aos demais materiais, que apresentaram $R^2 > 0,98$. O ajuste linear de cinética de pseudo-segunda ordem (Equação 12) [115], representado na Figura 35b, também não apresenta uma acurácia analítica satisfatória, com $R^2 = 0,93$.

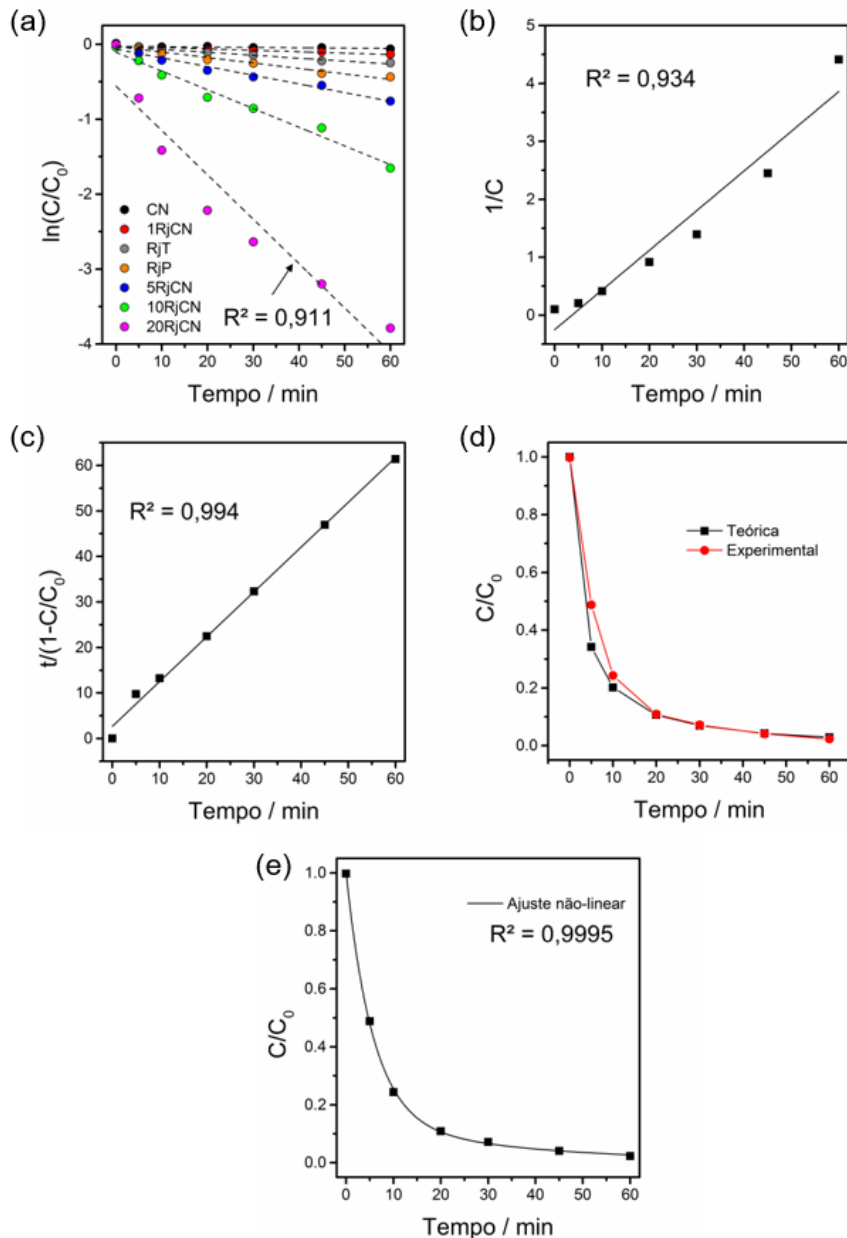
$$\frac{1}{c} = k_2 t + \frac{1}{c_0} \text{ (Eq. 12)}$$

A partir disso, um novo ajuste linear, proposto nos trabalhos de Chu *et al.* [116] e de Behnajady *et al.* [117] foi aplicado. Esse modelo matemático (Equação 13), também chamado de ajuste de duas etapas, vem sendo empregado em sistemas que envolvem processos oxidativos que não se encaixam em modelos de pseudo-primeira ou pseudo-segunda ordem [118]. Nesse caso, dois parâmetros adicionais são avaliados: m , que está relacionado à degradação inicial do contaminante; e b , que determina a capacidade oxidativa

do catalisador, em especial após a diminuição do agente oxidante presente no meio, e do aumento da quantidade de reações paralelas. Como pode ser visto na Figura 35c e d, esse parece ser um bom ajuste para o sistema catalítico em questão, com $R^2 = 0,99$, $m = 2,67$ e $b = 0,98 \text{ min}^{-1}$. Contudo, ao comparar os valores teóricos obtidos a partir desse ajuste, com os valores obtidos experimentalmente, uma diferença considerável é observada nos pontos iniciais de 5 e 10 minutos, que chega a 15% no intervalo de tempo de 5 minutos.

$$\frac{t}{1-C/C_0} = m + bt \text{ (Eq. 13)}$$

Figura 35. (a) Ajuste linear de cinética de pseudo-primeira ordem de todos os catalisadores, (b) pseudo-segunda ordem, (c) ajuste de duas etapas, (d) comparação do resultado teórico com o resultado experimental do ajuste de duas etapas e (e) ajuste combinado de pseudo-primeira ordem do material 20RjCN, na reação de degradação de ACT



A partir disso, buscando um ajuste ainda mais preciso, foi aplicado o método desenvolvido por Wang [119], denominado ajuste combinado de pseudo-primeira ordem (Equação 14). Nesse ajuste, como já indicado por seu nome, um mecanismo de duas etapas distintas atuaria na degradação do contaminante. Esse mecanismo aconteceria quando duas espécies presentes no meio são capazes de atuar como catalisadores. Como exemplo, tem-se os processos Fenton, nos quais duas reações paralelas acontecem, advindas da reação dos íons Fe^{2+} com H_2O_2 , sendo oxidados à Fe^{3+} e produzindo radicais hidroxil ($\cdot\text{OH}$) (Equação 2); em simultâneo, essas espécies oxidadas são novamente reduzidas à Fe^{2+} , quando reagem com H_2O_2 e produzem radicais peridroxil ($\cdot\text{OOH}$) (Equação 3).

$$C_0 = C_{10}e^{-k_1t} + C_{20}e^{-k_2t} \text{ (Eq. 14) onde,}$$

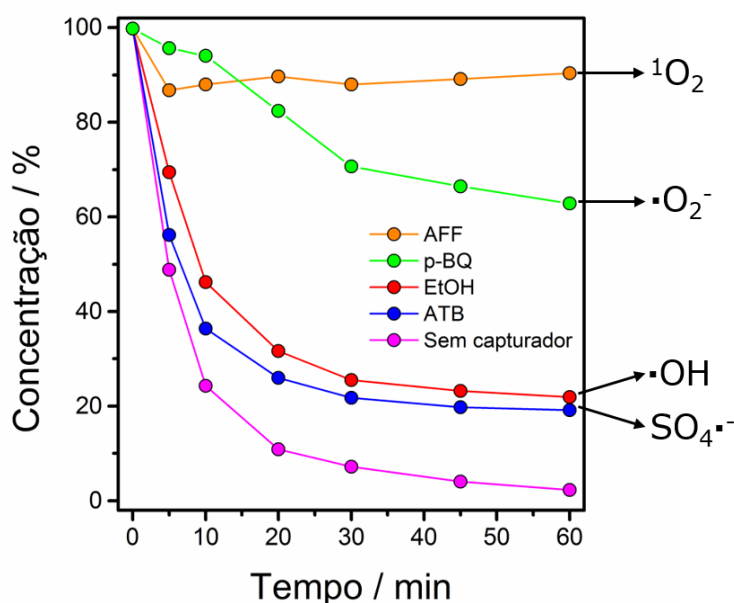
C_{10} e C_{20} são as concentrações iniciais do contaminante nas duas reações de pseudo-primeira ordem independentes, e k_1 e k_2 são as constantes de velocidade aparentes.

Interessantemente, como visto na Figura 35e, esse ajuste apresentou o maior coeficiente de determinação entre os modelos utilizados, com $R^2 = 0,9995$, $k_1 = 0,0274 \text{ min}^{-1}$ e $k_2 = 0,176 \text{ min}^{-1}$. Esse resultado sugere que outra espécie presente no composto, além do Fe(III) , poderia estar atuando na reação de ativação do PMS para a degradação do contaminante acetaminofeno, já que reações de produção de espécies reativas de oxigênio, partindo-se unicamente de espécies trivalentes de ferro, geralmente podem ser ajustadas a partir de uma cinética de pseudo-primeira ordem [118][119].

5.4.2.1 Testes de capturadores de espécies reativas de oxigênio

Com o intuito de melhor entender o caminho reacional para a degradação do ACT, testes de capturadores de espécies reativas de oxigênio foram realizados, e os resultados se encontram representados na Figura 36.

Figura 36. Curvas de degradação de ACT na presença de capturadores de espécies reativas de oxigênio, utilizando o catalisador 20RjCN em reações de ativação de PMS



Condições reacionais: $[ACT]_0 = 10$ ppm; $[PMS]_0 = 0,32$ mM; $[Cat]_0 = 0,5$ g L⁻¹; $[p-BQ]_0 = 6$ mM, $[AFF]_0 = 250$ mM, $[ATB]_0 = 500$ mM, $[EtOH]_0 = 1$ M.

Para avaliar a contribuição das diferentes espécies reativas de oxigênio (ERO), etanol (EtOH), álcool tert-butílico (ATB), p-benzoquinona (p-BQ) e álcool furfurílico (AFF), foram escolhidos como capturadores de radical hidroxil ($\cdot OH$), radical sulfato ($SO_4\cdot^-$), radical superóxido ($\cdot O_2^-$) e oxigênio singlete (1O_2), respectivamente [120][121].

Como visto na Figura 36, todas essas espécies reativas de oxigênio se encontravam presentes no sistema catalítico, mas em diferentes extensões, indicando que a degradação do ACT deve ocorrer a partir de diferentes caminhos oxidativos. Os capturadores das espécies $SO_4\cdot^-$ e $\cdot OH$ levaram a um efeito inibitório na degradação desse poluente na ordem de 25%, ao comparar os valores de remoção de ACT após 60 minutos de reação. Por outro lado, a p-benzoquinona inibiu cerca de 70% da degradação do acetaminofeno, o que indica que o radical $\cdot O_2^-$ possui um papel importante nesse sistema reacional, principalmente nos minutos iniciais.

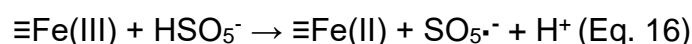
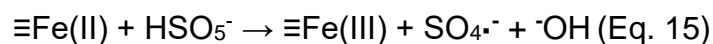
Mas o capturador de ERO que apresentou a maior inibição na degradação do paracetamol foi o álcool furfurílico, diminuindo a eficiência da reação em 90%, o que poderia demonstrar que o papel de maior destaque nesse sistema catalítico é cumprido pelas espécies de 1O_2 . Contudo, como já relatado na

literatura, o AFF pode capturar espécies de oxigênio singleto, e também ser consumido pela oxidação do PMS, o que tornaria incorreta a hipótese de que o oxigênio singleto é a espécie reativa de oxigênio mais importante nessa reação [122].

5.4.2.2 Reações envolvidas no mecanismo de ativação do peroxomonossulfato

Baseado nos resultados de captura de espécies reativas de oxigênio, e da caracterização dos materiais, foram propostos diferentes tipos de reação envolvidas no processo de ativação do peroxomonossulfato.

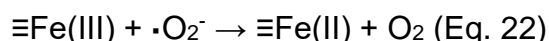
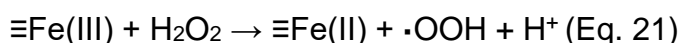
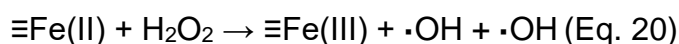
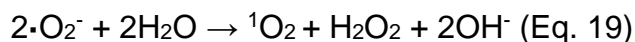
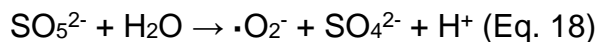
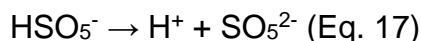
Em uma reação típica de ativação do PMS em sistema heterogêneo, centros ativos contendo espécies Fe^{2+} reagem com o peroxomonossulfato, produzindo o radical sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), e oxidando o esse íon à Fe^{3+} (Equação 15). A regeneração do catalisador também pode ocorrer, mas em uma taxa de formação significativamente mais lenta (Equação 16) [123]. Como o catalisador desenvolvido nesse trabalho apresenta, predominantemente, espécies de Fe(III) em sua estrutura, a reação de redução seria a etapa limitante do sistema catalítico.



Como visto nos experimentos envolvendo o uso de p-benzoquinona, os radicais superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) desempenham um papel importante na degradação do ACT. Contudo, esse radical, por si só, não é capaz de degradar moléculas desse contaminante, como destacado em estudos presentes na literatura [124]. Dessa forma, o radical superóxido poderia estar atuando como um intermediário na formação de $^1\text{O}_2$ e H_2O_2 , como demonstrado pelas Equações 17–19. A partir disso, o peróxido de hidrogênio possivelmente gerado, poderia reagir com o catalisador através de um processo tipo-Fenton, como no caso descrito para a reação de degradação do contaminante modelo RhB, e produzir radicais do tipo hidroxil ($\cdot\text{OH}$) e peridroxil ($\cdot\text{OOH}$) (Equações 20 e 21) [36].

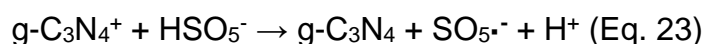
O radical $\cdot\text{O}_2^-$ também pode seguir um caminho reacional diferente, promovendo a redução de espécies de Fe^{3+} à Fe^{2+} , como representado pela Equação 22. Nesse caso, o potencial de redução do par $\cdot\text{O}_2^-/\text{O}_2$ é igual a

-0,33 eV, enquanto que o potencial de redução do par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ é 0,77 eV, o que confirma a favorabilidade do processo [120].



Ademais, os resultados catalíticos indicam que nitreto de carbono grafítico não desempenha apenas um papel de suporte nos compósitos, de modo a prevenir a lixiviação de ferro, mas atua também como um componente ativo do sistema catalítico. De acordo com os resultados de degradação do acetaminofeno – representado na Figura 34 –, os compósitos contendo o rejeito da mineração de ferro e o g-C₃N₄, demonstraram atividades catalíticas consideravelmente superiores, quando comparados aos seus constituintes isolados.

Esse efeito sinérgico pode ter sua origem em um processo de transferência de elétrons nas interfaces entre o g-C₃N₄ e os óxidos de Fe(III), promovendo sua redução à Fe(II) e iniciando a reação de ativação do peroxomonossulfato [35]. A partir disso, o g-C₃N₄ que estará deficiente em elétrons, pode reagir com o PMS (Equação 23), retornando ao seu estado inicial e produzindo o radical $\text{SO}_5^{\cdot-}$, que, por sua vez, pode gerar espécies de ${}^1\text{O}_2$ ao reagir com a água (Equação 24) [125].



Diferentemente dos demais materiais, a razão C/N no 20RjCN apresenta um valor consideravelmente alto, indicando a presença de defeitos estruturais na matriz carbonácea e, portanto, um maior número de pares de elétrons livres, advindos de espécies de nitrogênio. Recentemente, estudos envolvendo

materiais carbonáceos dopados com nitrogênio, como nanotubos de carbono e grafeno, têm sido aplicados em reações não-radicalares, mediadas por transferência de elétron, para produção de $^1\text{O}_2$ [35][126]. Nesse processo, um nitrogênio altamente eletronegativo pode atrair um elétron de um carbono adjacente, criando um ambiente deficiente em elétrons, que poderá interagir com PMS, através de uma reação de abstração, e formar espécies do tipo $^1\text{O}_2$. Dessa forma, como esse material apresenta um maior número de sítios piridínicos e de aminas terminais, esse tipo de reação poderia estar envolvido na reação de ativação do PMS para degradação do contaminante acetaminofeno.

5.4.2.3 Testes de reuso

Com o intuito de avaliar a capacidade de reutilização do catalisador 20RjCN, foram realizados cinco ciclos catalíticos consecutivos, utilizando os mesmos parâmetros reacionais da reação de degradação do acetaminofeno a partir da ativação do peroxomonossulfato. Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 37.

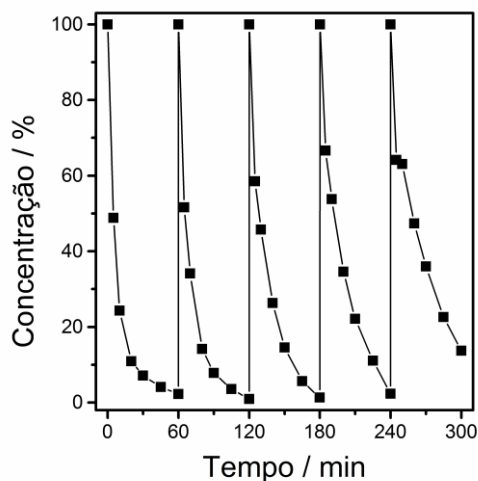
Para a realização dos experimentos de reuso, a cada ciclo catalítico realizado o material era recuperado por centrifugação e reutilizado em uma nova reação, sem etapas adicionais de lavagem ou purificação. Como pode ser visto na Figura 37, o catalisador degradou cerca de 100% do acetaminofeno nos quatro primeiros ciclos, e cerca de 87% no quinto ciclo.

Para avaliação da ocorrência de lixiviação de ferro durante as reações, após cada ciclo catalítico, parte do sobrenadante foi coletado e analisado por espectroscopia de absorção atômica de chama. Como resultado, em todos os ciclos a quantidade total de ferro em solução se encontrava abaixo do limite de detecção do aparelho, de $0,08 \text{ mg L}^{-1}$, indicando uma alta estabilidade química desse material.

Apesar de uma boa capacidade de reuso do 20RjCN, uma pequena diminuição de sua eficiência catalítica foi observada, mesmo com a manutenção do resultado de degradação em 60 minutos de reação para os quatro primeiros ciclos. Isso pode ser explicado pela perda de material, a cada remoção de alíquota para análise da cinética, e em cada reutilização em um novo ciclo; e pela presença de intermediários reacionais de degradação do acetaminofeno,

que podem ter se adsorvido ao catalisador e bloqueado alguns de seus sítios ativos.

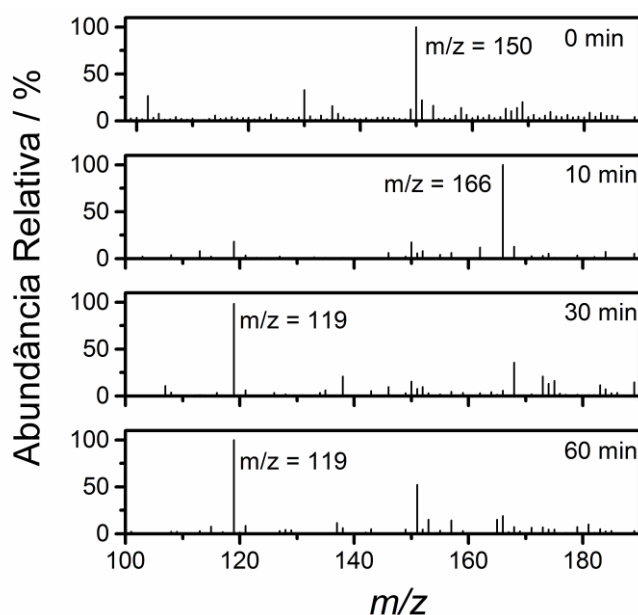
Figura 37. Curvas de concentração em função do tempo, em reações de reuso do catalisador na degradação de ACT em 5 ciclos catalíticos consecutivos



5.4.2.4 Proposta de mecanismo de degradação do acetaminofeno

Buscando entender o caminho reacional no qual ocorre a degradação do acetaminofeno, foram realizadas medidas por espectrometria de massas com ionização por *electrospray* (ESI-MS), em modo de extração negativo, em diferentes intervalos reacionais. O resultado de ESI-MS se encontra representado na Figura 38.

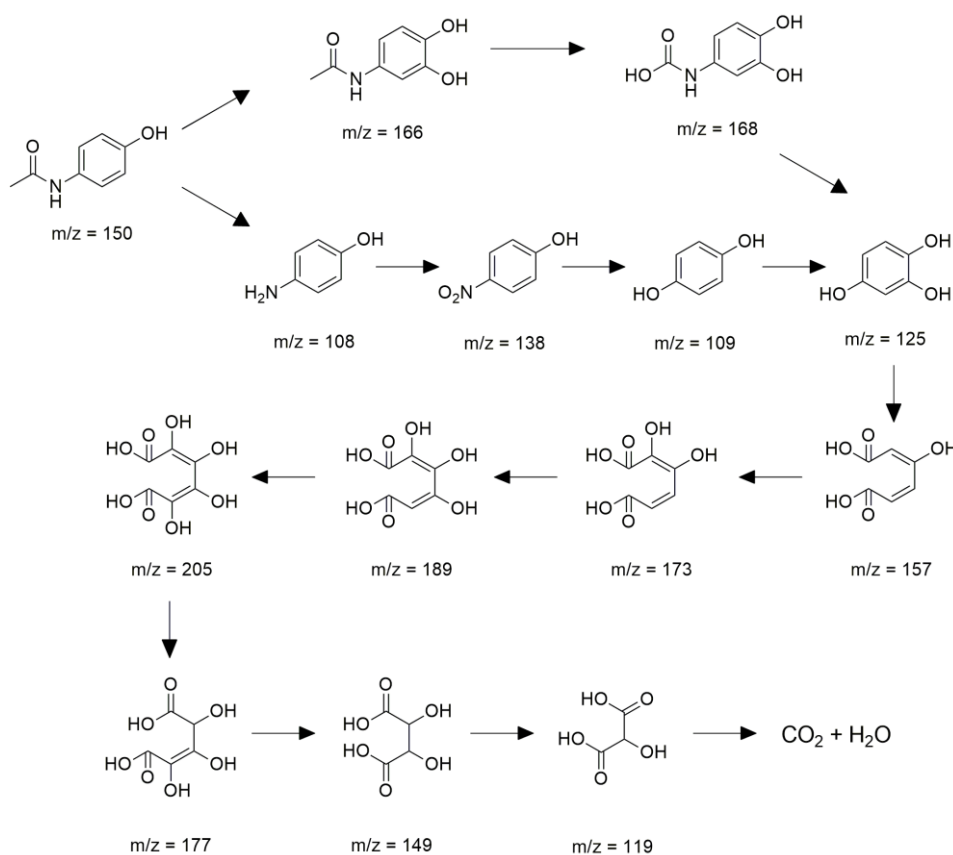
Figura 38. Espectros de massas ESI de diferentes intervalos da reação de degradação do ACT na presença do catalisador 20RjCN



Como visto no espectro de massas, conforme a reação progride, uma considerável mudança nos picos é observada. Antes do início da reação, o pico mais intenso, de $m/z = 150$, é referente ao acetaminofeno. Com o início da reação, o pico de maior intensidade muda para $m/z = 166$, em 10 minutos, e para $m/z = 119$, de 30 a 60 minutos.

Baseado nesses resultados, foi proposto um mecanismo de degradação do acetaminofeno, que se encontra representado na Figura 39.

Figura 39. Proposta de mecanismo de degradação do acetaminofeno (razões m/z consideradas para o modo de extração negativo)



De acordo com o mecanismo proposto, a degradação do acetaminofeno pode ser iniciada a partir de dois caminhos: pela oxidação do anel benzílico, dando origem ao intermediário de razão $m/z = 166$, ou pelo deslocamento do grupo acetila ligado ao nitrogênio, dando origem ao intermediário de razão $m/z = 108$. O primeiro caminho, levaria à formação de um grupo acetato, a partir de uma desmetilação/oxidação, formando o intermediário de razão $m/z = 168$, que seria novamente oxidado, levando à saída da amida, e levando à formação do benzeno-1,2,4-triol ($m/z = 125$). No segundo caminho, o grupo amina seria

oxidado, formando um grupo nitro ($m/z = 138$), que por sua vez seria deslocado por uma hidroxila, dando origem ao intermediário hidroquinona ($m/z = 109$). Quando oxidado novamente, o intermediário benzeno-1,2,4-triol também seria formado por esse caminho reacional.

A partir desse ponto, ocorre a abertura do anel benzílico ($m/z = 157$), e a sucessiva oxidação da estrutura ($m/z = 173, 189$ e 205). Quando completamente oxidada, a estrutura colapsa, formando fragmentos menores ($m/z = 177, 149$ e 119) até a mineralização completa do contaminante.

Vale ressaltar que todos os intermediários utilizados para a proposta desse mecanismo foram verificados nos espectros de massas ESI, mesmo que em baixas intensidades. Também é importante observar que o intermediário de baixa razão $m/z = 119$, que apresentou maior intensidade nos espectros de 30 e 60 minutos, já estava presente em 10 minutos de reação, comprovando a capacidade de degradação do contaminante emergente acetaminofeno, através da reação de ativação de peroxomonossulfato, utilizando o catalisador 20RjCN.

5.4.2.5 *Comparação do catalisador com a literatura*

Com o intuito de comparar as condições utilizadas na reação de degradação do acetaminofeno a partir da ativação do peroxomonossulfato, e a atividade catalítica dos materiais, foi feito um apanhado geral de trabalhos presentes na literatura. Esse compilado de informações pode ser visto na Tabela 8.

Tabela 8. Comparação dos catalisadores heterogêneos já relatados na literatura utilizados para degradação do ACT a partir da ativação do peroxomonossulfato

Catalisador	Condições Reacionais	Informações sobre reuso	Ref.
Fe ₃ O ₄ @Carvão Ativado	[ACT] ₀ = 20 ppm, [Cat.] ₀ = 0,16 g L ⁻¹ , [PMS] ₀ = 0,77 mM, t = 40 min Obs: Incidência de luz UV (6 W, λ = 254 nm)	Ativo por 5 ciclos catalíticos	[127]
MgO dopado com S	[ACT] ₀ = 50 ppm, [Cat.] ₀ = 1 g L ⁻¹ , [PMS] ₀ = 3,25 mM, t = 30 min	Sem informações de reuso	[128]
Nanoflores de Co ₃ O ₄	[ACT] ₀ = 5 ppm, [Cat.] ₀ = 50 mg L ⁻¹ , [PMS] ₀ = 0,65 mM, t = 30 min	Ativo por 5 ciclos catalíticos	[129]
Co/Biocarvão	[ACT] ₀ = 5 ppm, [Cat.] ₀ = 50 mg L ⁻¹ , [PMS] ₀ = 0,65 mM, t = 30 min	Ativo por 5 ciclos catalíticos	[130]
Mn/g-C ₃ N ₄	[ACT] ₀ = 20 ppm, [Cat.] ₀ = 0,1 g L ⁻¹ , [PMS] ₀ = 2,6 mM, t = 60 min	Sem informações de reuso	[131]
MgCuFe- hidróxido duplo lamelar	[ACT] ₀ = 5 ppm, [Cat.] ₀ = 0,3 g L ⁻¹ , [PMS] ₀ = 0,5 mM, t = 30 min Obs: pH inicial = 7,9	Ativo por 5 ciclos catalíticos	[132]
TiO ₂	[ACT] ₀ = 15 ppm, [Cat.] ₀ = 0,5 g L ⁻¹ , [PMS] ₀ = 0,5 mM, t = 4 horas Obs: Incidência de luz (visível, 300 W, lâmpada de Xe)	Ativo por 4 ciclos catalíticos	[133]
Nanopartículas de CoFe ₂ O ₄ e MnFe ₂ O ₄	[ACT] ₀ = 10 ppm, [Cat.] ₀ = 0,2 g L ⁻¹ , [PMS] ₀ = 0,2 mM, t = 60 min para MnFe ₂ O ₄ e 120 minutos para CoFe ₂ O ₄ Obs: pH inicial = 4,3	MnFe ₂ O ₄ – ativo por 3 ciclos catalíticos. CoFe ₂ O ₄ – não ativo após o primeiro ciclo	[134]
Nanopartículas de Fe ₃ O ₄	[ACT] ₀ = 10 ppm, [Cat.] ₀ = 0,8 g L ⁻¹ , [PMS] ₀ = 0,2 mM, t = 60 min	Perda de atividade após o primeiro ciclo	[135]
20RjCN	[ACT] ₀ = 10 ppm, [Cat.] ₀ = 0,5 g L ⁻¹ , [PMS] ₀ = 0,325 mM, t = 60 min	Ativo por 5 ciclos catalíticos	–

Foram encontrados 9 trabalhos relativos à degradação do acetaminofeno catalisada em meio heterogêneo a partir da ativação do peroxomonossulfato. Entre esses trabalhos, 6 deles foram publicados no ano de 2019, indicando a relevância que esse tema tem ganhado recentemente.

Como visto na Tabela 8, o catalisador desenvolvido nesse trabalho apresenta condições reacionais satisfatórias, quando comparado aos demais materiais. O 20RjCN foi ativo para a degradação do ACT em um intervalo de tempo comparável aos demais catalisadores, sendo necessário pouco do catalisador, e uma quantidade de PMS bem abaixo da média utilizada. Além disso, não foram necessárias modificações adicionais no sistema, como a utilização de luz ou a alteração do pH inicial, como visto em alguns desses trabalhos.

Por fim, vale mencionar que diferentemente de todos os trabalhos que apresentaram resultados de reuso, com exceção do trabalho que apresenta o material TiO_2 , o 20RjCN foi o único que foi reutilizado sem lavagem ou purificação prévia, mas mesmo assim manteve sua capacidade de degradação do acetaminofeno.

6. CONCLUSÕES

Nesse trabalho, foram produzidos compósitos contendo nitreto de carbono grafítico e um rejeito da mineração de ferro. Esses materiais foram caracterizados físico-quimicamente e morfológicamente, e aplicados como catalisadores em reações de degradação do contaminante emergente acetaminofeno. De acordo com os resultados obtidos, foi verificado o potencial de uso de rejeitos ou fontes alternativas contendo óxidos metálicos, para produzir compósitos baseados em nitreto de carbono grafítico, dando origem a novos nanomateriais que sejam ambientalmente amigáveis e que apresentem menor custo de produção.

Baseado nos resultados de caracterização, foi possível verificar a modificação de fases de ferro, após a reação com melamina para produção dos compósitos RjCN. Em todos os materiais produzidos, os óxidos maghemita e hematita foram observados como principais fases de ferro em suas composições. Além disso, a diminuição da estabilidade térmica dos materiais, provocada pela presença dos óxidos metálicos, levou à formação de defeitos estruturais, que aumentaram suas áreas superficiais específicas, a partir da fragmentação das folhas de nitreto de carbono grafítico. Essas folhas passaram a recobrir as espécies de ferro, garantindo uma boa homogeneidade desse metal por toda a superfície do nitreto de carbono.

Para verificar a atividade catalítica desses materiais, foram realizados, inicialmente, experimentos de degradação do contaminante modelo Rodamina B, a partir de um processo Fenton heterogêneo. Nesse caso, foi verificado que todos os compósitos apresentaram atividade catalítica superior aos seus constituintes isolados. Foi constatado também, que quanto maior o teor do rejeito da mineração de ferro na constituição desses materiais, maior sua performance catalítica nesse tipo de reação.

A partir disso, esses materiais foram aplicados como catalisadores na degradação do contaminante emergente acetaminofeno, a partir da reação de ativação do peroxomonossulfato. Novamente, foi verificado que os compósitos, com exceção do 1RjCN, apresentaram atividades catalíticas superiores aos seus constituintes isolados. O destaque nessas reações fica para o material 20RjCN,

que foi capaz de remover cerca de 90% desse contaminante em apenas 20 minutos. Esse material também apresentou alta capacidade de reuso, mantendo uma elevada estabilidade em cinco ciclos catalíticos consecutivos, sem que ocorra apreciável lixiviação de ferro.

Estudos de capturador das espécies reativas de oxigênio $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$ e $^1\text{O}_2$, indicam que todas essas espécies se encontram envolvidas na degradação do acetaminofeno, sendo produzidas a partir de diferentes caminhos reacionais no processo de ativação do acetaminofeno. Foi proposto também um mecanismo de degradação desse poluente orgânico, que envolve sucessivas oxidações de seu anel benzílico, até o colapso do mesmo e a formação de substâncias de menor razão massa carga, que já se encontram presentes, mesmo nos momentos iniciais da reação, comprovando a elevada capacidade de degradação do acetaminofeno, principalmente a partir do catalisador 20RjCN.

7. REFERÊNCIAS

- [1] Y. Wang, X. Wang, and M. Antonietti, "Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: From photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, no. 1, pp. 68–89, 2012.
- [2] M. Ismael and Y. Wu, "A mini-review on the synthesis and structural modification of g-C₃N₄-based materials, and their applications in solar energy conversion and environmental remediation," *Sustain. Energy Fuels*, pp. 2907–2925, 2019.
- [3] W. K. Darkwah and K. A. Oswald, "Photocatalytic Applications of Heterostructure Graphitic Carbon Nitride: Pollutant Degradation, Hydrogen Gas Production (water splitting), and CO₂ Reduction," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 14, no. 1, 2019.
- [4] A. Y. Liu and M. L. Cohen, "Prediction of new low compressibility solids," *Science (80-.)*, vol. 245, no. 4920, pp. 841–842, 1989.
- [5] D. M. Teter and R. J. Hemley, "Low-compressibility carbon nitrides," *Science (80-.)*, vol. 271, no. 5245, pp. 53–55, 1996.
- [6] M. Groenewolt and M. Antonietti, "Synthesis of g-C₃N₄ nanoparticles in mesoporous silica host matrices," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 14, pp. 1789–1792, 2005.
- [7] F. Goettmann, A. Fischer, M. Antonietti, and A. Thomas, "Chemical synthesis of mesoporous carbon nitrides using hard templates and their use as a metal-free catalyst for Friedel-Crafts reaction of benzene," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 45, no. 27, pp. 4467–4471, 2006.
- [8] M. Wang, Xinchun; Maeda Kazuhiko; Thomas, Arne; Takanabe, Kazuhiro; Xing, Gang; Carlsson, Johan M.; Domen, Kazunari; Antonietti, "A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light," *Energy*, vol. 8, no. November, pp. 76–80, 2008.
- [9] D. He *et al.*, "A multifunctional platform by controlling of carbon nitride in the core-shell structure: From design to construction, and catalysis

- applications,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 258, no. May, p. 117957, 2019.
- [10] C. Zhang, Y. Li, D. Shuai, Y. Shen, W. Xiong, and L. Wang, “Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for water disinfection and microbial control: A review,” *Chemosphere*, vol. 214, pp. 462–479, 2019.
- [11] M.-H. Chan, R.-S. Liu, and M. Hsiao, “Graphitic carbon nitride-based nanocomposites and their biological applications: a review,” *Nanoscale*, vol. 11, no. 32, pp. 14993–15003, 2019.
- [12] F. Ding *et al.*, “Graphitic carbon nitride-based nanocomposites as visible-light driven photocatalysts for environmental purification,” *Environ. Sci. Nano*, vol. 4, no. 7, pp. 1455–1469, 2017.
- [13] J. Liu, T. Zhang, Z. Wang, G. Dawson, and W. Chen, “Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 38, pp. 14398–14401, 2011.
- [14] S. C. Yan, Z. S. Li, and Z. G. Zou, “Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine,” *Langmuir*, vol. 25, no. 17, pp. 10397–10401, 2009.
- [15] B. Long, J. Lin, and X. Wang, “Thermally-induced desulfurization and conversion of guanidine thiocyanate into graphitic carbon nitride catalysts for hydrogen photosynthesis,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 9, pp. 2942–2951, 2014.
- [16] L. Shi, L. Liang, F. Wang, J. Ma, and J. Sun, “Polycondensation of guanidine hydrochloride into a graphitic carbon nitride semiconductor with a large surface area as a visible light photocatalyst,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 9, pp. 3235–3243, 2014.
- [17] Y. Hong *et al.*, “A direct one-step synthesis of ultrathin g-C₃N₄ nanosheets from thiourea for boosting solar photocatalytic H₂ evolution,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 14, pp. 7194–7204, 2019.
- [18] M. F. Ibad, H. Kosslick, J. W. Tomm, M. Frank, and A. Schulz, “Impact of the crystallinity of mesoporous polymeric graphitic carbon nitride on the

- photocatalytic performance under UV and visible light,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 254, pp. 136–145, 2017.
- [19] J. Liebig, “Ueber einige Stickstoff - Verbindungen,” *Ann. der Pharm.*, vol. 10, pp. 1–47, 1834.
- [20] M. Inagaki, T. Tsumura, T. Kinumoto, and M. Toyoda, “Graphitic carbon nitrides (g-C₃N₄) with comparative discussion to carbon materials,” *Carbon N. Y.*, vol. 141, pp. 580–607, 2019.
- [21] B. Zhu, L. Zhang, B. Cheng, and J. Yu, “First-principle calculation study of tri-s-triazine-based g-C₃N₄: A review,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 224, no. November 2017, pp. 983–999, 2018.
- [22] S. Zhang *et al.*, “Recent developments in fabrication and structure regulation of visible-light-driven g-C₃N₄-based photocatalysts towards water purification: A critical review,” *Catal. Today*, vol. 335, no. September 2018, pp. 65–77, 2019.
- [23] L. Jiang *et al.*, “Doping of graphitic carbon nitride for photocatalysis: A review,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 217, pp. 388–406, 2017.
- [24] Z. Jin, R. Hu, H. Wang, J. Hu, and T. Ren, “One-step impregnation method to prepare direct Z-scheme LaCoO₃/g-C₃N₄ heterojunction photocatalysts for phenol degradation under visible light,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 491, no. June, pp. 432–442, 2019.
- [25] W. Tao *et al.*, “Multi-layered porous hierarchical TiO₂/g-C₃N₄ hybrid coating for enhanced visible light photocatalysis,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 495, no. April, p. 143435, 2019.
- [26] R. Ma *et al.*, “Enhanced Visible-Light-Induced Photoactivity of Type-II CeO₂/g-C₃N₄ Nanosheet toward Organic Pollutants Degradation,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 10, pp. 9699–9708, 2019.
- [27] S. Samanta, S. Martha, and K. Parida, “Facile Synthesis of Au / g-C₃N₄ Nanocomposites : An Inorganic / Organic Hybrid Plasmonic Photocatalyst with Enhanced Hydrogen Gas Evolution Under Visible-Light Irradiation,” pp. 1453–1462, 2014.

- [28] T. Jeong *et al.*, "Atomic and electronic structures of graphene-decorated graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) as a metal-free photocatalyst under visible-light," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 256, no. May, p. 117850, 2019.
- [29] W. Li *et al.*, "Fabrication of an ultrathin 2D/2D C₃N₄/MoS₂ heterojunction photocatalyst with enhanced photocatalytic performance," *J. Alloys Compd.*, vol. 808, p. 151681, 2019.
- [30] J. Jia *et al.*, "Fabrication of g-C₃N₄/Ag₃PO₄·H₂O₂ heterojunction system with enhanced visible-light photocatalytic activity and mechanism insight," *J. Alloys Compd.*, vol. 790, pp. 616–625, 2019.
- [31] W. Zhou, T. Jia, D. Zhang, Z. Zheng, W. Hong, and X. Chen, "The enhanced co-catalyst free photocatalytic hydrogen evolution and stability based on indenofluorene-containing donor-acceptor conjugated polymer dots/g-C₃N₄ nanosheets heterojunction," *Applied Catal. B, Environ.*, no. August, p. 118067, 2019.
- [32] J. Y. Zhang, J. Y. Mei, S. S. Yi, and X. X. Guan, "Constructing of Z-scheme 3D g-C₃N₄-ZnO@graphene aerogel heterojunctions for high-efficient adsorption and photodegradation of organic pollutants," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 492, no. April, pp. 808–817, 2019.
- [33] H. A. Bicalho *et al.*, "Facile synthesis of highly dispersed Fe(II)-doped g-C₃N₄ and its application in Fenton-like catalysis," *Mol. Catal.*, vol. 435, pp. 156–165, 2017.
- [34] J. N. Zhu *et al.*, "Preparing copper doped carbon nitride from melamine templated crystalline copper chloride for Fenton-like catalysis," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 256, no. March, p. 117830, 2019.
- [35] L. Huang, T. Zeng, X. Xu, Z. He, J. Chen, and S. Song, "Immobilized hybrids between nitrogen-doped carbon and stainless steel derived Fe₃O₄ used as a heterogeneous activator of persulfate during the treatment of aqueous carbamazepine," *Chem. Eng. J.*, vol. 372, no. April, pp. 862–872, 2019.
- [36] Q. Ding, F. L. Y. Lam, and X. Hu, "Complete degradation of ciprofloxacin over g-C₃N₄-iron oxide composite via heterogeneous dark Fenton

- reaction,” *J. Environ. Manage.*, vol. 244, no. December 2018, pp. 23–32, 2019.
- [37] M. Halka and B. Nordstrom, *Periodic Table: Transition Metals*. Facts On File, Inc., 2011.
- [38] B. Plietker, *Iron Catalysis in Organic Chemistry: Reactions and Applications*, no. 1–271. Wiley-VCH, GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [39] R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses*, 2nd ed. Wiley-VCH, GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [40] A. Gualtieri and P. Venturelli, “In situ study of the goethite-hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction,” *Am. Mineral.*, vol. 84, pp. 895–904, 1999.
- [41] S. Gialanella, F. Girardi, G. Ischia, I. Lonardelli, M. Mattarelli, and M. Montagna, “On the goethite to hematite phase transformation,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 102, no. 3, pp. 867–873, 2010.
- [42] G. K. Rozenberg, L. S. Dubrovinsky, M. P. Pasternak, O. Naaman, T. Le Bihan, and R. Ahuja, “High-pressure structural studies of hematite Fe₂O₃,” *Phys. Rev. B*, vol. 65, pp. 1–8, 2002.
- [43] Y. El Mendili, A. Abdelouas, and J. Bardeau, “Insight into the mechanism of carbon steel corrosion under aerobic and anaerobic conditions,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 23, pp. 9197–9204, 2013.
- [44] J. E. Jørgensen, L. Mosegaard, L. E. Thomsen, T. R. Jensen, and J. C. Hanson, “Formation of γ -Fe₂O₃ nanoparticles and vacancy ordering: An in situ X-ray powder diffraction study,” *J. Solid State Chem.*, vol. 180, no. 1, pp. 180–185, 2007.
- [45] “Como a mineração ajuda a alavancar a economia brasileira,” *Por em Movimento*, 2018. [Online]. Available: <https://g1.globo.com/especial-publicitario/em-movimento/noticia/2018/12/10/como-a-mineracao-ajuda-a-alavancar-a-economia-brasileira.ghtml>. [Accessed: 25-Oct-2019].
- [46] M. Garside, “Iron ore production by country (2014-2018),” 2019. [Online].

Available: <https://www.statista.com/statistics/267380/iron-ore-mine-production-by-country/>. [Accessed: 25-Oct-2019].

- [47] S. L. de Moraes and T. R. Ribeiro, "Brazilian Iron Ore and Production of Pellets," *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, vol. 40, no. 1, pp. 16–23, 2019.
- [48] D. Kossoff, W. E. Dubbin, M. Alfredsson, S. J. Edwards, M. G. Macklin, and K. A. Hudson-Edwards, "Mine tailings dams: Characteristics, failure, environmental impacts, and remediation," *Appl. Geochemistry*, vol. 51, pp. 229–245, 2014.
- [49] C. A. Almeida, A. F. de Oliveira, A. A. Pacheco, R. P. Lopes, A. A. Neves, and M. E. Lopes Ribeiro de Queiroz, "Characterization and evaluation of sorption potential of the iron mine waste after Samarco dam disaster in Doce River basin – Brazil," *Chemosphere*, vol. 209, pp. 411–420, 2018.
- [50] "TCU aponta falhas do DNPM que contribuíram para tragédia em Mariana," *Agência Brasil*, 2016. [Online]. Available: <http://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2016-09/tcu-aponta-falhas-do-dnpm-que-contribuiram-para-tragedia-em-mariana>. [Accessed: 25-Oct-2019].
- [51] J. L. Porsani, F. A. N. de Jesus, and M. C. Stangari, "GPR Survey on an Iron Mining Area after the Collapse of the Tailings Dam I at the Córrego do Feijão Mine in Brumadinho-MG, Brazil," *Remote Sens.*, vol. 11, no. 7, p. 860, 2019.
- [52] R. Freitas, "Brumadinho: Número de vítimas identificadas sobe para 250, diz Polícia Civil," *G1 Minas Gerais*, 2019. [Online]. Available: <https://g1.globo.com/mg/minas-gerais/noticia/2019/09/30/brumadinho-numero-de-vitimas-identificadas-sobe-para-250-diz-policia-civil.ghtml>. [Accessed: 25-Oct-2019].
- [53] C. Tang, K. Li, W. Ni, and D. Fan, "Recovering iron from iron ore tailings and preparing concrete composite admixtures," *Minerals*, vol. 9, no. 4, pp. 1–14, 2019.
- [54] L. A. de C. Bastos, G. C. Silva, J. C. Mendes, and R. A. F. Peixoto, "Using iron ore tailings from tailing dams as road material," *J. Mater. Civ. Eng.*, vol.

- 28, no. 10, pp. 1–9, 2016.
- [55] U. A. Usman, I. Yusoff, M. Raoov, and J. Hodgkinson, “The economic potential of the African iron-ore tailings: synthesis of magnetite for the removal of trace metals in groundwater—a review,” *Environ. Earth Sci.*, vol. 78, no. 21, 2019.
- [56] J. Zheng, Z. Gao, H. He, S. Yang, and C. Sun, “Efficient degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by iron ore tailing Fenton-like process,” *Chemosphere*, vol. 150, pp. 40–48, 2016.
- [57] X. Chen, J. Zhang, X. Fu, M. Antonietti, and X. Wang, “Fe-g-C₃N₄-catalyzed oxidation of benzene to phenol using hydrogen peroxide and visible light,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 33, pp. 11658–11659, 2009.
- [58] S. Kumar, T. Surendar, B. Kumar, A. Baruah, and V. Shanker, “Synthesis of magnetically separable and recyclable g-C₃N₄-Fe₃O₄ hybrid nanocomposites with enhanced photocatalytic performance under visible-light irradiation,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 49, pp. 26135–26143, 2013.
- [59] S. Hu, R. Jin, G. Lu, D. Liu, and J. Gui, “The properties and photocatalytic performance comparison of Fe³⁺-doped g-C₃N₄ and Fe₂O₃/g-C₃N₄ composite catalysts,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 47, pp. 24863–24869, 2014.
- [60] L. Luo, A. Zhang, M. J. Janik, C. Song, and X. Guo, “Mesoporous graphitic carbon nitride functionalized iron oxides for promoting phenol oxidation activity,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 94, pp. 91960–91967, 2016.
- [61] S. Babar *et al.*, “Evolution of Waste Iron Rust into Magnetically Separable g-C₃N₄-Fe₂O₃ Photocatalyst: An Efficient and Economical Waste Management Approach,” *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 1, no. 9, pp. 4682–4694, 2018.
- [62] S. Babar *et al.*, “An innovative transformation of waste toner powder into magnetic g-C₃N₄-Fe₂O₃ photocatalyst: Sustainable e-waste management,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 2, p. 103041, 2019.
- [63] H. Li, C. Shan, and B. Pan, “Fe(III)-Doped g-C₃N₄ Mediated

- Peroxymonosulfate Activation for Selective Degradation of Phenolic Compounds via High-Valent Iron-Oxo Species," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 52, no. 4, pp. 2197–2205, 2018.
- [64] S. Sahar, A. Zeb, Y. Liu, N. Ullah, and A. Xu, "Enhanced Fenton, photo-Fenton and peroxidase-like activity and stability over Fe₃O₄/g-C₃N₄ nanocomposites," *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 38, no. 12, pp. 2110–2119, 2017.
- [65] X. Qian *et al.*, "FeOOH quantum dots coupled g-C₃N₄ for visible light driving photo-Fenton degradation of organic pollutants," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 237, no. May, pp. 513–520, 2018.
- [66] Y. Gong, B. Yang, H. Zhang, and X. Zhao, "A g-C₃N₄/MIL-101(Fe) heterostructure composite for highly efficient BPA degradation with persulfate under visible light irradiation," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 46, pp. 23703–23711, 2018.
- [67] Z. Jiang, W. Wan, H. Li, S. Yuan, H. Zhao, and P. K. Wong, "A Hierarchical Z-Scheme α -Fe₂O₃/g-C₃N₄ Hybrid for Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction," *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 10, pp. 1–9, 2018.
- [68] S. Yan, Y. Shi, Y. Tao, and H. Zhang, "Enhanced persulfate-mediated photocatalytic oxidation of bisphenol A using bioelectricity and a g-C₃N₄/Fe₂O₃ heterojunction," *Chem. Eng. J.*, vol. 359, no. November 2018, pp. 933–943, 2019.
- [69] C. C. Montagner, C. Vidal, and R. D. Acayaba, "Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios," *Quim. Nova*, vol. 40, no. 9, pp. 1094–1110, 2017.
- [70] J. M. Galindo-miranda, C. Guízar-gonzález, E. J. Becerril-bravo, G. Moeller-chávez, E. León-Becerril, and R. Vallejo-Rodríguez, "Occurrence of emerging contaminants in environmental surface waters and their analytical methodology – a review," *Water Supply*, vol. 19, no. 7, pp. 1871–1884, 2019.
- [71] S. Sauvé and M. Desrosiers, "A review of what is an emerging

- contaminant,” *Chem. Cent. J.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–7, 2014.
- [72] C. Montagner *et al.*, “Ten Years-Snapshot of the Occurrence of Emerging Contaminants in Drinking, Surface and Ground Waters and Wastewaters from São Paulo State, Brazil,” *J. Brazilian Chemical Soc.*, vol. 30, no. 3, pp. 614–632, 2019.
- [73] D. Berryman, M. Rondeau, and T. Véronique, “Concentrations of Medications, Hormones and Other Emergent Contaminants in the St. Lawrence and Three of Its Tributaries Issue,” *Water Qual. Improv.*, p. 15 p, 2014.
- [74] S. Fekadu, E. Alemayehu, R. Dewil, and B. Van Der Bruggen, “Science of the Total Environment Pharmaceuticals in freshwater aquatic environments : A comparison of the African and European challenge,” *Sci. Total Environ.*, vol. 654, pp. 324–337, 2019.
- [75] R. Katal, M. H. Davood Abadi Farahani, and H. Jiangyong, “Degradation of acetaminophen in a photocatalytic (batch and continuous system) and photoelectrocatalytic process by application of faceted-TiO₂,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 230, no. July 2019, p. 115859, 2020.
- [76] X. yi Pan and X. chen Qiao, “Influences of nitrite on paracetamol degradation in dielectric barrier discharge reactor,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 180, no. May, pp. 610–615, 2019.
- [77] L. S. Sousa, P. Chagas, L. C. A. de Oliveira, and C. S. de Castro, “Carbon/FexOy magnetic composites obtained from PET and red mud residues: paracetamol and dye oxidation,” *Environ. Technol. (United Kingdom)*, vol. 3330, pp. 1–13, 2018.
- [78] C. Huang, Y. Wang, M. Gong, W. Wang, Y. Mu, and Z.-H. Hu, “ α -MnO₂/Palygorskite composite as an effective catalyst for heterogeneous activation of peroxymonosulfate (PMS) for the degradation of Rhodamine B,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 230, no. July 2019, p. 115877, 2020.
- [79] R. Anjali and S. Shanthakumar, “Insights on the current status of occurrence and removal of antibiotics in wastewater by advanced oxidation processes,” *J. Environ. Manage.*, vol. 246, no. January, pp. 51–62, 2019.

- [80] A. Kumar *et al.*, "Recent advances in nano-Fenton catalytic degradation of emerging pharmaceutical contaminants," *J. Mol. Liq.*, vol. 290, p. 111177, 2019.
- [81] A. V. Vorontsov, "Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design," *Journal of Hazardous Materials*. pp. 103–112, 2019.
- [82] L. Tang *et al.*, "Enhanced activation process of persulfate by mesoporous carbon for degradation of aqueous organic pollutants: Electron transfer mechanism," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 231, no. December 2017, pp. 1–10, 2018.
- [83] J. Wang and S. Wang, "Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants," *Chem. Eng. J.*, vol. 334, no. July 2017, pp. 1502–1517, 2018.
- [84] M. T. Yang, Z. Y. Zhang, and K. Y. A. Lin, "One-step fabrication of cobalt-embedded carbon nitride as a magnetic and efficient heterogeneous catalyst for activating oxone to degrade pollutants in water," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 210, no. July 2018, pp. 1–9, 2019.
- [85] Y. Zeng *et al.*, "Chemosphere Degradation of bisphenol a using peroxymonosulfate activated by WO₃ @ MoS₂ / Ag hollow nanotubes photocatalyst," *Chemosphere*, vol. 227, pp. 589–597, 2019.
- [86] J. C. Espinosa *et al.*, "Engineering of activated carbon surface to enhance the catalytic activity of supported cobalt oxide nanoparticles in peroxymonosulfate activation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 249, no. October 2018, pp. 42–53, 2019.
- [87] A. P. Wolff, G. M. Da Costa, and F. De Castro Dutra, "A comparative study of ultra-fine iron ore tailings from Brazil," *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, vol. 32, no. 1, pp. 47–59, 2011.
- [88] T. Wang, Y. Jin, Z. Wang, and Z. Yu, "A study of the morphology of the goethite crystallization process," *Chem. Eng. J.*, vol. 69, no. 1, pp. 1–5, 1998.

- [89] S. J. Brooks, C. Escudero-Oñate, and A. D. Lillicrap, "An ecotoxicological assessment of mine tailings from three Norwegian mines," *Chemosphere*, vol. 233, pp. 818–827, 2019.
- [90] M. S. Barata and R. S. Angélica, "Characterization of kaolin wastes from kaolin mining industry from the amazon region as raw material for pozzolan production," *Cerâmica*, vol. 58, no. 345, pp. 36–42, 2012.
- [91] M. Thommes *et al.*, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.
- [92] S. Le *et al.*, "Cu-doped mesoporous graphitic carbon nitride for enhanced visible-light driven photocatalysis," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 45, pp. 38811–38819, 2016.
- [93] Z. L. Fang, H. F. Rong, Z. L. Ya, and P. Qi, "In-situ synthesis of CdS/g-C₃N₄ hybrid nanocomposites with enhanced visible photocatalytic activity," *J. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 8, pp. 3057–3064, 2015.
- [94] S. Zhang, J. Li, M. Zeng, J. Li, J. Xu, and X. Wang, "Bandgap engineering and mechanism study of nonmetal and metal ion codoped carbon nitride: C+Fe as an example," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 20, no. 31, pp. 9805–9812, 2014.
- [95] X. Wang, A. Wang, and J. Ma, "Visible-light-driven photocatalytic removal of antibiotics by newly designed C₃N₄@MnFe₂O₄-graphene nanocomposites," *J. Hazard. Mater.*, vol. 336, pp. 81–92, 2017.
- [96] Q. Hao *et al.*, "A highly efficient g-C₃N₄/SiO₂ heterojunction: the role of SiO₂ in the enhancement of visible light photocatalytic activity," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 46, pp. 31410–31418, 2016.
- [97] X. Li *et al.*, "Preparation and characterization of graphitic carbon nitride through pyrolysis of melamine," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 94, no. 2, pp. 387–392, 2009.
- [98] P. Suyana *et al.*, "A facile one pot synthetic approach for C₃N₄-ZnS composite interfaces as heterojunctions for sunlight-induced

- multifunctional photocatalytic applications,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 22, pp. 17800–17809, 2016.
- [99] Y. Zhang *et al.*, “Synthesis and luminescence mechanism of multicolor-emitting g-C₃N₄ nanopowders by low temperature thermal condensation of melamine,” *Sci. Rep.*, vol. 3, pp. 1–8, 2013.
- [100] Z. Jin, Q. Zhang, S. Yuan, and T. Ohno, “Synthesis high specific surface area nanotube g-C₃N₄ with two-step condensation treatment of melamine to enhance photocatalysis properties,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 6, pp. 4026–4029, 2015.
- [101] F. Guo *et al.*, “Facile bottom-up preparation of Cl-doped porous g-C₃N₄ nanosheets for enhanced photocatalytic degradation of tetracycline under visible light,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 228, no. May, p. 115770, 2019.
- [102] M. I. Dar and S. A. Shivashankar, “Single crystalline magnetite, maghemite, and hematite nanoparticles with rich coercivity,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 8, pp. 4105–4113, 2014.
- [103] J. Gao, Y. Wang, S. Zhou, W. Lin, and Y. Kong, “A Facile One-Step Synthesis of Fe-Doped g-C₃N₄ Nanosheets and Their Improved Visible-Light Photocatalytic Performance,” *ChemCatChem*, vol. 9, no. 9, pp. 1708–1715, 2017.
- [104] R. Cheng, X. Fan, M. Wang, M. Li, J. Tian, and L. Zhang, “Facile construction of CuFe₂O₄/g-C₃N₄ photocatalyst for enhanced visible-light hydrogen evolution,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 23, pp. 18990–18995, 2016.
- [105] Y. Xu *et al.*, “Magnetically separable Fe₂O₃/g-C₃N₄ catalyst with enhanced photocatalytic activity,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 116, pp. 95727–95735, 2015.
- [106] R. Liang, L. Shen, F. Jing, N. Qin, and L. Wu, “Preparation of MIL-53(Fe)-reduced graphene oxide nanocomposites by a simple self-assembly strategy for increasing interfacial contact: Efficient visible-light photocatalysts,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 18, pp. 9507–9515, 2015.

- [107] T. Radu, C. Iacovita, D. Benea, and R. Turcu, "X-Ray Photoelectron Spectroscopic Characterization of Iron Oxide Nanoparticles," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 405, pp. 337–343, 2017.
- [108] T. Yamashita and P. Hayes, "Analysis of XPS spectra of Fe 2+ and Fe 3+ ions in oxide materials," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 8, pp. 2441–2449, 2008.
- [109] A. U. Alam, M. M. R. Howlader, and M. J. Deen, "Oxygen plasma and humidity dependent surface analysis of silicon, silicon dioxide and glass for direct wafer bonding," *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 2, no. 12, pp. 515–523, 2013.
- [110] T. Guo, K. Wang, G. Zhang, and X. Wu, "A novel α -Fe₂O₃@g-C₃N₄ catalyst: Synthesis derived from Fe-based MOF and its superior photo-Fenton performance," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 469, no. October 2018, pp. 331–339, 2019.
- [111] W. Zhang, V. Stolojan, S. R. P. Silva, and C. W. Wu, "Raman, EELS and XPS studies of maghemite decorated multi-walled carbon nanotubes," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 121, pp. 715–718, 2014.
- [112] Z. Yang *et al.*, "Modulating the phases of iron carbide nanoparticles: from a perspective of interfering with the carbon penetration of Fe@Fe₃O₄ by selectively adsorbed halide ions," *Chem. Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 473–481, 2016.
- [113] Z. Zhu, H. Pan, M. Muruganathan, J. Gong, and Y. Zhang, "Visible light-driven photocatalytically active g-C₃N₄ material for enhanced generation of H₂O₂," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 232, no. March, pp. 19–25, 2018.
- [114] X. Liu *et al.*, "Synthesis of synergetic phosphorus and cyano groups (–C[tbnd]N) modified g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic H₂ production and CO₂ reduction under visible light irradiation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 232, no. March, pp. 521–530, 2018.
- [115] Z. Bao, L. Ye, B. Fang, and L. Zhao, "Synthesis of Fe_{0.32}Co_{0.68}/ γ -Al₂O₃@C nanocomposite for depth treatment of dye sewage based on

- adsorption and advanced catalytic oxidation,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 14, pp. 6664–6676, 2017.
- [116] W. Chu, C. Y. Kwan, K. H. Chan, and C. Chong, “An unconventional approach to studying the reaction kinetics of the Fenton’s oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid,” *Chemosphere*, vol. 57, no. 9, pp. 1165–1171, 2004.
- [117] M. A. Behnajady, N. Modirshahla, and F. Ghanbary, “A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 148, no. 1–2, pp. 98–102, 2007.
- [118] Y. Chen, Y. Cheng, X. Guan, Y. Liu, J. Nie, and C. Li, “A Rapid Fenton treatment of bio-treated dyeing and finishing wastewater at second-scale intervals: kinetics by stopped-flow technique and application in a full-scale plant,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–11, 2019.
- [119] S. Wang, “A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater,” *Dye. Pigment.*, vol. 76, no. 3, pp. 714–720, 2008.
- [120] H. Fu *et al.*, “Fabrication of Fe₃O₄ and graphitized porous biochar composites for activating peroxymonosulfate to degrade p-hydroxybenzoic acid: Insights on the mechanism,” *Chem. Eng. J.*, vol. 375, no. June, 2019.
- [121] C. Liu *et al.*, “Coupling metal–organic frameworks and g-C₃N₄ to derive Fe@N-doped graphene-like carbon for peroxymonosulfate activation: Upgrading framework stability and performance,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 255, no. April, p. 117763, 2019.
- [122] P. Liang *et al.*, “N-Doped Graphene from Metal-Organic Frameworks for Catalytic Oxidation of p-Hydroxybenzoic Acid: N-Functionality and Mechanism,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 3, pp. 2693–2701, 2017.
- [123] W. Da Oh, S. K. Lua, Z. Dong, and T. T. Lim, “High surface area DPA-hematite for efficient detoxification of bisphenol A via peroxymonosulfate activation,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 38, pp. 15836–15845, 2014.
- [124] Y. Zhang, J. Fan, B. Yang, W. Huang, and L. Ma, “Copper–catalyzed

activation of molecular oxygen for oxidative destruction of acetaminophen: The mechanism and superoxide-mediated cycling of copper species,” *Chemosphere*, vol. 166, pp. 89–95, 2017.

- [125] E. Saputra, S. Muhammad, H. Sun, and S. Wang, “Activated carbons as green and effective catalysts for generation of reactive radicals in degradation of aqueous phenol,” *RSC Adv.*, vol. 3, no. 44, pp. 21905–21910, 2013.
- [126] W. Da Oh *et al.*, “Catalytically active nitrogen-doped porous carbon derived from biowastes for organics removal via peroxymonosulfate activation,” *Chem. Eng. J.*, vol. 374, no. May, pp. 947–957, 2019.
- [127] M. Noorisepehr, K. Ghadirinejad, B. Kakavandi, A. Ramazanpour Esfahani, and A. Asadi, “Photo-assisted catalytic degradation of acetaminophen using peroxymonosulfate decomposed by magnetic carbon heterojunction catalyst,” *Chemosphere*, vol. 232, pp. 140–151, 2019.
- [128] F. Fanaei, G. Moussavi, V. Srivastava, and M. Sillanpää, “The enhanced catalytic potential of sulfur-doped MgO (S-MgO) nanoparticles in activation of peroxysulfates for advanced oxidation of acetaminophen,” *Chem. Eng. J.*, vol. 371, no. March, pp. 404–413, 2019.
- [129] W. C. Yun, K. Y. A. Lin, W. C. Tong, Y. F. Lin, and Y. Du, “Enhanced degradation of paracetamol in water using sulfate radical-based advanced oxidation processes catalyzed by 3-dimensional Co₃O₄ nanoflower,” *Chem. Eng. J.*, vol. 373, no. May, pp. 1329–1337, 2019.
- [130] M. T. Yang, Y. Du, W. C. Tong, A. C. K. Yip, and K. Y. A. Lin, “Cobalt-impregnated biochar produced from CO₂-mediated pyrolysis of Co/lignin as an enhanced catalyst for activating peroxymonosulfate to degrade acetaminophen,” *Chemosphere*, vol. 226, pp. 924–933, 2019.
- [131] J. Fan, H. Qin, and S. Jiang, “Mn-doped g-C₃N₄ composite to activate peroxymonosulfate for acetaminophen degradation: The role of superoxide anion and singlet oxygen,” *Chem. Eng. J.*, vol. 359, no. November 2018, pp. 723–732, 2019.
- [132] J. Zhu, Z. Zhu, H. Zhang, H. Lu, and Y. Qiu, “Efficient degradation of

organic pollutants by peroxymonosulfate activated with MgCuFe-layered double hydroxide,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 4, pp. 2284–2291, 2019.

- [133] Y. Jo, C. Kim, G. H. Moon, J. Lee, T. An, and W. Choi, “Activation of peroxymonosulfate on visible light irradiated TiO₂ via a charge transfer complex path,” *Chem. Eng. J.*, vol. 346, no. December 2017, pp. 249–257, 2018.
- [134] C. Tan, N. Gao, D. Fu, J. Deng, and L. Deng, “Efficient degradation of paracetamol with nanoscaled magnetic CoFe₂O₄ and MnFe₂O₄ as a heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 175, pp. 47–57, 2017.
- [135] C. Tan *et al.*, “Radical induced degradation of acetaminophen with Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of peroxymonosulfate,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 276, pp. 452–460, 2014.