



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DAVI VIEIRA CORREIA

Síntese *in situ* de partículas de titânio suportadas em hematita para aplicação na degradação de corantes orgânicos via reação sono-Fenton-like heterogênea

Recife
2024

DAVI VIEIRA CORREIA

Síntese *in situ* de partículas de titânio suportadas em hematita para aplicação na degradação de corantes orgânicos via reação sono-Fenton-like heterogênea

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Química. Área de concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Bráulio Silva Barros

Recife

2024

Catálogo na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

C824s Correia, Davi Vieira

Síntese *in situ* de partículas de titânio suportadas em hematita para aplicação na degradação de corantes orgânicos via reação sono-Fenton-like heterogênea / Davi Vieira Correia. – 2024.

105 f.: il., fig., tab.

Orientador: Bráulio Silva Barros.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Química, Recife, 2024.

Inclui referências e apêndices.

1. Química inorgânica. 2. Tratamento de efluentes. 3. Estruturas metalorgânicas. 4. Degradação. 5. Sono-Fenton-like. 6. Corantes orgânicos. I. Barros, Bráulio Silva (orientador). II. Título.

546

CDD (23. ed.)

UFPE-CCEN 2024 - 101

DAVI VIEIRA CORREIA

“Síntese in situ de partículas de titânio suportadas em hematita para aplicação na degradação de corantes orgânicos via reação sono-Fenton-like heterogênea”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Química. Área de concentração: Química Inorgânica

Aprovada em: 24/01/2024

BANCA EXAMINADORA

Prof. Bráulio Silva Barros (Orientador)

Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Maria Goreti Carvalho Pereira

Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Kleber Gonçalves Bezerra Alves

Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por sua infinita misericórdia, amor e por sua Graça derramada em minha vida. Sem Ele, eu não seria nada. O término desse ciclo foi possível por Ele ter-me concedido todo intelecto e forças para aprender novos conhecimentos, que fortaleceram a minha fé.

Ao meu pai José Francisco Correia Filho (*in memoriam*), por seus ensinamentos permanecerem “vivos” em meu coração.

À minha mãe, Dalvani Vieira de Aquino Correia e meu irmão Daniel Vieira Correia por sempre me apoiarem, amarem e incentivarem meus estudos e sonhos. Sempre serei grato por minha família por terem doado suas forças e esforços em mim. Um dia compartilharemos todo fruto proveniente desses estudos na qual me empenhei. Amo vocês com todas as minhas forças!

À minha namorada, Ingrid Thamires Clementino Moraes da Silva, por todo apoio desde a graduação e por me impulsionar a lugares mais altos em minha área de atuação profissional e acadêmica. Te amo, meu amor!

Aos professores Dr. Bráulio Silva Barros e Dra. Joanna Elzbieta Kulesza, pela paciência e carinho em meio a tantas dificuldades ao longo desse mestrado. Graças a Deus, encontrei excelentes orientadores e profissionais. Admiro-os e tenho como espelhos para minha atuação profissional. Meus sinceros agradecimentos.

Ao meu grupo de pesquisa SupraMMat e pelos integrantes que os compõem. Sou grato por me receberem desde o início do mestrado e pelos conhecimentos compartilhados ao longo desses dois anos. SupraMMat é mais que um grupo de pesquisa, é uma família!

Aos meus amigos André, Lucas Rodrigues, Lia, Fabi, M. Bruno, Daniel, Elibe, Lyara, Mara, Antônia e Thiago, obrigado pelos nossos momentos de alegria e confraternização ao longo desses dois anos em que fiquei em Recife. Sou extremamente grato por Deus colocarem vocês nos meus caminhos,

Ao programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ)

Ao departamento de Química Fundamental (dQF)

À Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

E ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

“Ó Deus, as tuas mãos me criaram e me formaram; dá-me entendimento para que eu possa aprender as tuas leis” (Bíblia: Salmos 119:73).

RESUMO

A água é considerada o recurso natural mais valioso do mundo, no entanto, é continuamente contaminada com diversos poluentes de baixa biodegradabilidade, como os corantes orgânicos. Os corantes orgânicos são extremamente nocivos por serem tóxicos para saúde humana, microrganismos e vida aquática. Nesse sentido, a degradação de corantes orgânicos por Processos Oxidativos Avançados (POAs) via reações sono-Fenton-*like*, utilizando catalisadores heterogêneos ativos por ultrassom (US), é uma alternativa eficaz para tratamento de efluentes contaminados por substâncias dessa natureza. Com base nessas premissas, o objetivo desse trabalho foi desenvolver um catalisador de partículas de titânio suportado em hematita (Ti@Fe₂O₃) e avaliar sua atividade catalítica para reações de degradação dos corantes azul de metileno (MB) e alaranjado de metila (MO) via reação sono-Fenton-*like* heterogênea. O catalisador Ti@Fe₂O₃ foi sintetizado *in situ* a partir do precursor Fe₂O₃@MIL-53 (Fe), uma rede metalorgânica de ferro com presença de fase de hematita. As amostras foram caracterizadas por DRX, FTIR, MEV-EDS. Além disso, análises de TGA, ICP-OES e análise de área superficial (método BET) e porosidade (método BJH) foram realizadas para o precursor Fe₂O₃@MIL-53 (Fe). As caracterizações confirmaram a degradação da parte orgânica do precursor Fe₂O₃@MIL-53 (Fe) em meio reacional, permanecendo predominantemente a fase de Fe₂O₃ presente no material, bem como a deposição de partículas de titânio metálico, proveniente da sonda do processador ultrassônico. O catalisador Ti@Fe₂O₃ na presença de H₂O₂ e US apresentou degradação de 96% para azul de metileno e 98% para alaranjado de metila em 45 minutos. As reações de degradação de MB e MO adequaram-se para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem e ordem zero, respectivamente. A otimização dos parâmetros das reações de degradação foi realizada. O teste de sequestro de radicais confirmou a predominância de radicais [•]OH como principal espécie ativa do processo de degradação. As vias de mecanismo de degradação foram propostas. O estudo desse trabalho fornece uma rota inovadora de síntese *in situ* a partir de MOFs como precursores moldes para formação de um material obtido em reação via sono-Fenton-*like*.

Palavras-chave: tratamento de efluentes; estruturas metalorgânicas; degradação; sono-Fenton-*like*; corantes orgânicos.

ABSTRACT

Water is considered the most valuable natural resource in the world, however, it is continually contaminated with various low biodegradability pollutants, such as organic dyes. Organic dyes are extremely harmful as they are toxic to human health, microorganisms and aquatic life. In this sense, the degradation of organic dyes by Advanced Oxidative Processes (AOPs) via sono-Fenton-like reactions, using heterogeneous catalysts active by ultrasound (US), is an effective alternative for treating effluents contaminated by substances of this nature. Based on these premises, the objective of this work was to develop a titanium particle catalyst supported on hematite (Ti@Fe₂O₃) and evaluate its catalytic activity for degradation reactions of methylene blue (MB) and methyl orange (MO) dyes via heterogeneous sono-Fenton-like reaction. The Ti@Fe₂O₃ catalyst was synthesized in situ from the precursor Fe₂O₃@MIL-53 (Fe), an iron metal-organic network with the presence of a hematite phase. The samples were characterized by XRD, FTIR, SEM-EDS. Furthermore, TGA, ICP-OES and surface area analysis (BET method) and porosity (BJH method) were performed for the Fe₂O₃@MIL-53 (Fe) precursor. The characterizations confirmed the degradation of the organic part of the Fe₂O₃@MIL-53 (Fe) precursor in a reaction medium, with the Fe₂O₃ phase remaining predominantly present in the material, as well as the deposition of metallic titanium particles, coming from the ultrasonic processor probe. The Ti@Fe₂O₃ catalyst in the presence of H₂O₂ and US showed degradation of 96% to methylene blue and 98% to methyl orange in 45 minutes. The MB and MO degradation reactions were adapted to the pseudo-first order and zero order kinetic models, respectively. Optimization of degradation reaction parameters was carried out. The radical scavenging test confirmed the predominance of [•]OH radicals as the main active species in the degradation process. Degradation mechanism pathways have been proposed. The study of this work provides an innovative route for in situ synthesis using MOFs as template precursors for the formation of a material obtained in a sono-Fenton-like reaction.

Keywords: wastewater treatment; metal-organic frameworks; degradation; sono-Fenton-like; organic dyes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estruturas de corantes mais comuns na contaminação de águas residuais.....	20
Figura 2 -	Principais técnicas para remoção de POPs.....	21
Figura 3 -	Representação esquemática de uma estrutura metalorgânica.....	27
Figura 4 -	Exemplos de SUBs com interação covalente por ligantes carboxilados.....	28
Figura 5 -	Número de MOFs reportadas no CSD (Cambridge Structural Database) entre 1970 e 2020.....	29
Figura 6 -	Estruturas das MOFs a) MIL-53, b) MIL-88 e c) MIL-101.....	33
Figura 7 -	Esquema de síntese para o precursor $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53}$ (Fe).....	37
Figura 8 -	Sistema adotado para degradação de corantes por reação sono-Fenton- <i>like</i>	41
Figura 9 -	Espectros de infravermelho do precursor $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53}$ (Fe) e do precursor do ligante 1,2 - H_2BDC	44
Figura 10 -	Espectros de infravermelho das amostras $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53}$ (Fe) e $\text{Ti}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ obtido nas degradações de MB e MO.....	46
Figura 11 -	Difratograma da amostra preparada junto dos padrões simulados e difratograma do precursor ligante orgânico, 1,4- H_2BDC	47
Figura 12 -	Representação da a) coordenação do cluster de ferro com ligante orgânico, b) célula unitária ortorrômbica e c) rede de coordenação parcialmente estendida no eixo b.....	49
Figura 13 -	Representação da estrutura Fe_2O_3	50
Figura 14 -	Difratogramas das amostras $\text{Ti}@\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MB}$ e $\text{Ti}@\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MO}$ e seus padrões simulados.....	51
Figura 15 -	Micrografias do precursor $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53}$ (Fe).....	53
Figura 16 -	Micrografias das amostras $\text{Ti}@\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MB}$ e $\text{Ti}@\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MO}$	54

Figura 17 -	Análise termogravimétrica para a amostra $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53}$ (Fe).....	56
Figura 18 -	Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para a amostra $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53}$ (Fe).....	57
Figura 19 -	Distribuição de tamanho de poro para $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53}$ (Fe).....	58
Figura 20 -	Representação 3D do catalisador $\text{Ti}@\text{Fe}_2\text{O}_3$	60
Figura 21 -	a) Espectro de absorção de UV-Vis do corante e b) curva de eficiência de degradação (C_t/C_0) de MB em diferentes sistemas. (Condições experimentais: $[\text{MB}] = 25 \text{ mg/L}$ (100 mL), 0,6 mL H_2O_2 35%, $[\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53} (\text{Fe})] = 20 \text{ mg}$, amplitude = 60%, $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 7$).....	62
Figura 22 -	a) Espectro de absorção de UV-Vis do corante e b) curva de eficiência de degradação (C_t/C_0) de MB em diferentes sistemas. (Condições Experimentais: $[\text{MO}] = 25 \text{ mg/L}$ (100 mL), 0,6 mL H_2O_2 35%, $[\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53} (\text{Fe})] = 20 \text{ mg}$, amplitude = 60%, $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 7$).....	64
Figura 23 -	Comparação das mudanças de concentração (C_0/C_t) de MB e MO com uso do sistema $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ti}@\text{Fe}_2\text{O}_3$	65
Figura 24 -	Curva cinética da ordem zero e pseudo-primeira ordem para degradação de (a,b) MB e (c,d) MO. (Condições experimentais: $[\text{Corante}] = 25 \text{ mg/L}$ (100 mL), 0,6 mL H_2O_2 35%, $[\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53} (\text{Fe})] = 20 \text{ mg}$, amplitude = 60%, $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 7$).....	67
Figura 25 -	Efeito da quantidade de H_2O_2 na remoção de MB e MO. (Condições experimentais: $[\text{Corante}] = 25 \text{ mg/L}$ (100 mL), $[\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53} (\text{Fe})] = 20 \text{ mg}$, amplitude = 60%, $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$).....	70
Figura 26 -	Efeito da dosagem do precursor $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53}$ (Fe) na degradação dos corantes MB e MO. (Condições Experimentais: $[\text{Corante}] = 25 \text{ mg/L}$ (100 mL), 0,6 mL H_2O_2 35%, amplitude = 60%, $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$).....	71
Figura 27 -	Efeito do pH inicial em diferentes valores de pH. (Condições experimentais: $[\text{Corante}] = 25 \text{ mg/L}$ (100 mL), 0,6 mL H_2O_2	

	35%, [Fe ₂ O ₃ @MIL-53 (Fe)] = 20 mg, amplitude = 60%, T = 25 ± 1 °C).....	73
Figura 28 -	Efeito da concentração inicial de corante na degradação os corantes MB e MO. ([Corante] = 25 mg/L (100 mL), 0,6 mL H ₂ O ₂ 35%, [Fe ₂ O ₃ @MIL-53 (Fe)] = 20 mg, amplitude = 60%, T = 25 ± 1 °C).....	74
Figura 29 -	Efeito da variação de amplitude na degradação dos corantes MB e MO. (Condições experimentais: [Corante] = 25 mg/L (100 mL), 0,6 mL H ₂ O ₂ 35%, [Fe ₂ O ₃ @MIL-53 (Fe)] = 20 mg, amplitude = 60%, T= 25 ± 1 °C e pH = 7).....	76
Figura 30 -	Efeitos de diferentes tipos de sequestrados na degradação dos corantes MB e MO. (Condições experimentais: [Corante] = 25 mg/L (100 mL), 0,6 mL H ₂ O ₂ 35%, [Fe ₂ O ₃ @MIL-53 (Fe)] = 20 mg, amplitude = 60%, T = 25 ± 1 °C e pH = 7).....	77
Figura 31 -	Mecanismo global de degradação de corantes orgânicos para o catalisador Ti@Fe ₂ O ₃ via sono-Fenton-like.....	80
Figura 32 -	Imagens de mapeamento por EDS da amostra Fe ₂ O ₃ @MIL-53 (Fe) para (a) carbono, (b) oxigênio, (c) ferro e (d) histograma da distribuição de comprimento de partículas.....	102
Figura 33 -	Imagens de mapeamento por EDS da amostra Ti@Fe ₂ O ₃ (Fe)-MB para (a) carbono, (b) oxigênio, (c) ferro, (d) titânio e (e) histograma da distribuição de comprimento de partículas.....	103
Figura 34 -	Imagens de mapeamento por EDS da amostra Ti@Fe ₂ O ₃ (Fe)-MO para (a) carbono, (b) oxigênio, (c) ferro, (d) titânio e (e) histograma da distribuição de comprimento de partículas.....	104
Figura 35 -	Soluções de MB e MO na condição de diluição 1:4 antes e após degradação via reação sono-Fenton-like com uso do sistema US/H ₂ O ₂ /Ti@Fe ₂ O ₃	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Principais padrões de redução no meio aquoso de agentes oxidantes para degradação de poluentes orgânicos.....	22
Tabela 2 -	Reagentes e solventes utilizados.....	36
Tabela 3 -	Resultados do EDS das amostras sintetizadas <i>in situ</i>	55
Tabela 4 -	Dados cinéticos obtidos para reações de degradação de MB sob diferentes sistemas.....	68
Tabela 5 -	Dados cinéticos obtidos para reações de degradação de MO sob diferentes sistemas.....	69
Tabela 6 -	Comparação da atividade catalítica do catalisador Ti@Fe ₂ O ₃ com outros catalisadores reportados na literatura.....	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer Emmett e Teller
BJH	Barret Joyner e Halenda
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
COD	<i>Crystallography Open Database</i>
DRX	Difração de raios-X
DMF	N-N-dimetilformamida
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raio-X
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
MB	Azul de metileno
MO	Alaranjado de metila
MOFs	Estruturas metalorgânicas
MIL	<i>Material of Institute Lavoisier</i>
POAs	Processos Oxidativos Avançados
POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
TGA	Análise termogravimétrica
US	Ultrassom

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Angstrom
β	Valor de FWHM expresso em radianos
θ_{β}	Ângulo de Bragg
μm	Micrômetro
ν_{as}	Modo de vibração tipo estiramento assimétrico no FTIR
ν_{s}	Modo de vibração tipo estiramento simétrico no FTIR
δ	Modo de vibração tipo deformação angular no FTIR
λ	Comprimento de onda
K	Fator de forma do cristalito

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	OBJETIVOS.....	19
2.1	Objetivo geral.....	19
2.2	Objetivos específicos.....	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1	Corantes como poluentes orgânicos persistentes.....	20
3.2	Processos oxidativos avançados.....	22
3.2.1	Reações Fenton heterogêneas e suas variações.....	23
3.2.2	Sonoquímica e processo sono-Fenton-like.....	25
3.3	Redes Metalorgânicas.....	27
3.3.1	Histórico, definição e classificação.....	27
3.3.2	MOFs como precursores para obtenção de óxidos metálicos.....	30
3.3.2.1	<i>MOFs como precursores para formação de hematita.....</i>	<i>32</i>
3.3.3	Óxidos e nanopartículas de valência zero (nVZ) para degradação sonocatalítica e fenton-like heterogênea.....	34
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1	Síntese do precursor Fe₂O₃@MIL-53 (Fe).....	36
4.2	Caracterizações.....	38
4.2.1	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	38
4.2.2	Difração de raios-X (DRX).....	38
4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS).....	39
4.2.4	Análise termogravimétrica (TGA).....	39
4.2.5	Espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).....	39
4.2.6	Análise de área superficial e porosidade.....	40
4.3	Síntese do catalisador Ti@Fe₂O₃ e testes de degradação.....	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1	Caracterizações dos materiais sintetizados.....	44

5.1.1	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	44
5.1.2	Difração de raios-X (DRX).....	47
5.1.3	Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS).....	52
5.1.4	Análise termogravimétrica (TGA).....	55
5.1.5	Espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).....	56
5.1.6	Análise de área superficial e porosidade.....	57
5.2	Mecanismo de formação do catalisador Ti@Fe₂O₃.....	59
5.3	Avaliação da degradação dos corantes orgânicos MB e MO com uso do catalisador Ti@Fe₂O₃.....	60
5.3.1	Estudo dos parâmetros cinéticos.....	66
5.3.2	Efeito da quantidade de H ₂ O ₂	69
5.3.3	Efeito da dosagem do catalisador.....	71
5.3.4	Efeito do pH.....	72
5.3.5	Efeito da concentração inicial do corante orgânico.....	74
5.3.6	Efeito da amplitude.....	75
5.3.7	Estudo do mecanismo de degradação dos corantes orgânicos pelo sistema US/H ₂ O ₂ /Ti@Fe ₂ O ₃	77
5.3.8	Comparação do catalisador Ti@Fe ₂ O ₃ com catalisadores reportados na literatura.....	81
6	PERSPECTIVAS.....	83
7	CONCLUSÃO.....	84
	REFERÊNCIAS.....	85
	APÊNDICE A - MAPEAMENTO MEV-EDS.....	102
	APÊNDICE B – SOLUÇÕES DOS CORANTES ORGÂNICOS ANTES E APÓS DEGRADAÇÃO VIA REAÇÃO SONO-FENTON-LIKE.....	105

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, as águas contaminadas por Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) são categorizadas como um grande problema ambiental. Um dos principais contaminantes conhecidos são os corantes orgânicos (Hassaan & Nemr, 2017; Maheshwari et al., 2021). Águas residuais industriais são as principais fontes de poluição que contêm essas substâncias, principalmente da área têxtil (Farhadi et al., 2017). Os efluentes das indústrias têxteis são complexos, com a presença de sais orgânicos e inorgânicos, ácidos, metais pesados, álcalis e corantes (R Ananthashankar, 2013; Raman & Kanmani, 2016). Os corantes orgânicos são de difícil biodegradabilidade, além de serem tóxicos, prejudicando a saúde humana e o ecossistema em geral (Nirumand et al., 2018). Por esses motivos, diversas técnicas têm sido reportadas com a finalidade de eliminar eficientemente corantes orgânicos. As técnicas abrangem tratamentos biológicos, físicos e químicos, que incluem o emprego de métodos como bioestimulação (Dafale et al., 2008), adsorção (Yagub et al., 2014) e POAs (L. Liu et al., 2021a), respectivamente.

Recentemente, POAs têm sido amplamente usados como sistemas químicos favoráveis para remediação de águas residuais (Deng & Zhao, 2015). Dentro dessa categoria de tratamento de POPs, POAs baseados em ultrassom começaram a ser explorados para degradação corantes orgânicos por sua fácil operação e boas propriedades ambientais, especialmente processos catalíticos sono-Fenton-like heterogêneos (Mahmoudi et al., 2022). A reação sono-Fenton-like heterogênea é a combinação entre US e reação Fenton-like heterogênea. Os radicais altamente reativos, como radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), são formados pelo contato de peróxido de hidrogênio e espécies metálicas de diferentes valências (principalmente íons de ferro), e por processo sonoquímico, na qual espécies oxidativas são geradas pelos colapsos das bolhas formadas por cavitação acústica (Moradi et al., 2020; Serna-Galvis et al., 2023; L. Xu et al., 2020a). As reações sono-Fenton apresentam vantagens em relação a outras variações de reações Fenton. Comparando as reações sono-Fenton com as reações foto-Fenton (combinação entre exposição de luz ultravioleta durante a reação Fenton), uma das vantagens é que não necessitam da presença de radiação ultravioleta por luz do sol, tornando-o mais versátil em termos de operação temporal

(Chakma & Moholkar, 2013; Du et al., 2022). As reações sono-Fenton podem acelerar a geração de $\cdot\text{OH}$ na presença de catalisadores heterogêneos.

Dentre os catalisadores heterogêneos, as estruturas metalorgânicas (MOFs) ganharam destaque devido a suas diversas propriedades estruturais. As MOFs são uma classe emergente de materiais porosos híbridos. As singularidades presentes em sua estrutura permitiram uma versatilidade em aplicações, como na área catalítica, de armazenamento e separação (H.-C. “Joe” Zhou & Kitagawa, 2014). Destaca-se o uso desses materiais para catálise, pela sua alta área de superfície e grande volume de poros (Zou & Li, 2018). Entretanto, as MOFs podem ter limitações em alguns processos catalíticos, sendo necessário inserir outros materiais em sua estrutura (formação de compósitos), ou obter materiais derivados de MOFs, considerados mais estáveis (W. Zhou et al., 2023). Nesse sentido, atualmente, as MOFs também são usadas como materiais moldes (*templates*) para formação catalisadores como óxidos metálicos e materiais carbonáceos por meio de tratamento térmico e outros métodos não convencionais (X. Liu et al., 2021; C. Wang et al., 2020; Zou & Li, 2018). Diversos pesquisadores notaram que esses materiais exibem alta atividade catalítica, estabilidade térmica e química (Fattahi et al., 2023). As MOFs da família MIL (*Materials Of Institute Lavoisier*), como a MIL-53 é um dos exemplos mais comuns para formação de óxidos. Dentre esses óxidos, óxidos de ferro da fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), mostraram-se promissores para processo de remediação ambiental, principalmente remoção de corantes orgânicos. Por exemplo, Zan et al. relataram a formação de Fe_2O_3 com vacâncias de oxigênio derivado da MOF MIL-53 (Fe) para degradação de rodamina B por reação foto-Fenton (Zan et al., 2020). Além disso, o acoplamento de óxidos metálicos com partículas de valência zero (nVZ), como partículas de titânio (El Hakim et al., 2021), fornece uma eficiência maior no processo catalítico por apresentar outras vias de geração de radicais que são ativados por US.

Com base nos fundamentos e premissas mencionadas, neste trabalho, um catalisador de partículas de titânio metálico suportadas em hematita, denominado $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$, foi sintetizado *in situ*, ou seja, em meio reacional, utilizando um precursor molde de rede metalorgânica com fases de hematita, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@MIL-53 (Fe)}$, para degradação de corantes orgânicos (MB e MO) via reação sono-Fenton-like. Os efeitos de variações de parâmetros como dosagem de catalisador, quantidade de H_2O_2 , pH, amplitude de ultrassom e sequestradores de radicais foram investigados. Até o

presente momento, nenhuma pesquisa científica reportou o desenvolvimento de catalisadores formados *in situ* para degradação de corantes, como também o uso de $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$ como catalisador do tipo Fenton heterogêneo para sistemas de sonodegradação de corantes orgânicos como contaminantes de águas residuais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar, caracterizar e avaliar o catalisador $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$ obtido *in situ* a partir do precursor $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@MIL-53 (Fe)}$, para degradação dos corantes orgânicos de azul de metileno e alaranjado de metila via reação sono-Fenton-like.

2.2 Objetivos Específicos

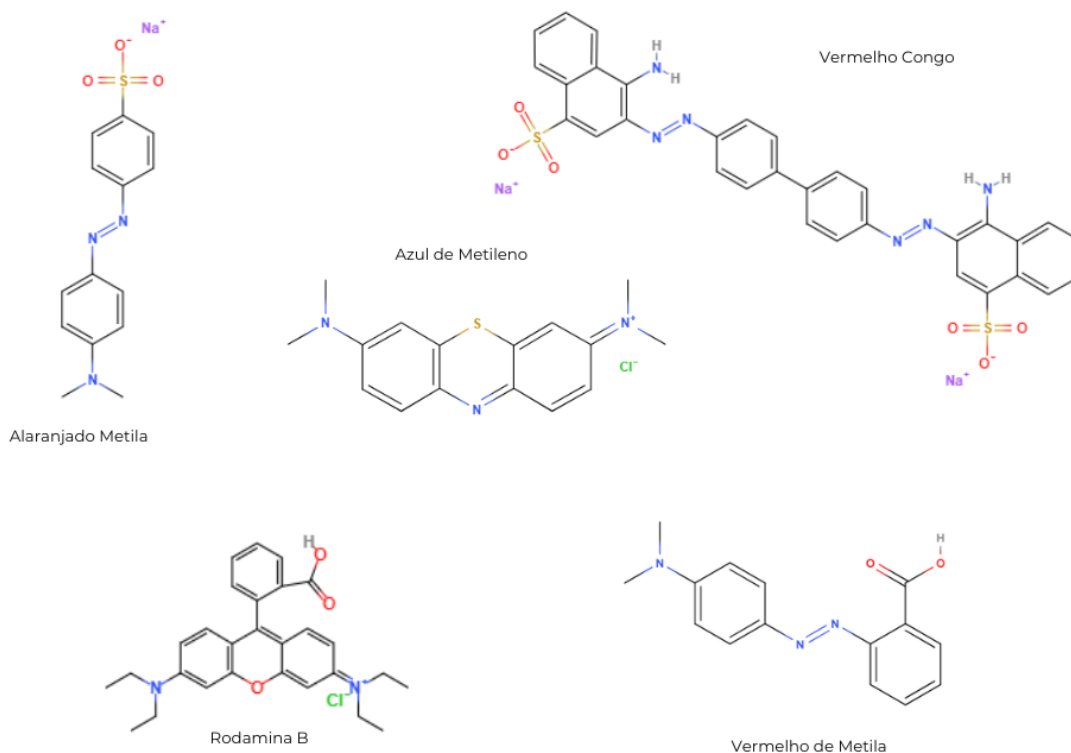
- Sintetizar o compósito precursor $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@MIL-53 (Fe)}$ via método solvotérmico;
- Caracterizar o precursor $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@MIL-53 (Fe)}$ por FTIR, DRX, MEV-EDS, TGA, ICP-OES e análise de área superficial e porosidade;
- Sintetizar o catalisador $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$ *in situ* via reação sono-Fenton-like;
- Caracterizar o catalisador $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$ por FTIR, DRX e MEV-EDS;
- Avaliar o $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$ para degradação dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila via reação sono-Fenton-like;
- Realizar estudos cinéticos do sistema $\text{US/H}_2\text{O}_2/\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$ para degradação de azul de metileno e alaranjado de metila via reação sono-Fenton-like;
- Otimizar os parâmetros reacionais de degradação dos corantes orgânicos via reação sono-Fenton-like;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corantes como poluentes orgânicos persistentes

O setor industrial cresceu exponencialmente nas últimas décadas, com o intuito de atender às demandas da população mundial. No entanto, esse progresso também resultou em uma série de impactos ambientais significativos. Um aspecto discutido entre os pesquisadores é a poluição gerada pelos efluentes industriais. Os principais contribuintes são os corantes industriais, que representam o maior grupo contaminante de compostos orgânicos (Farhan Hanafi & Sapawe, 2020). Em dados quantitativos, estima-se que 12% de muitos corantes sintéticos como alaranjado de metila, azul de metileno, vermelho de metila, rodamina B, vermelho congo (figura 1) e muitos outros são perdidos durante as etapas em processos industriais (Narayan et al., 2018).

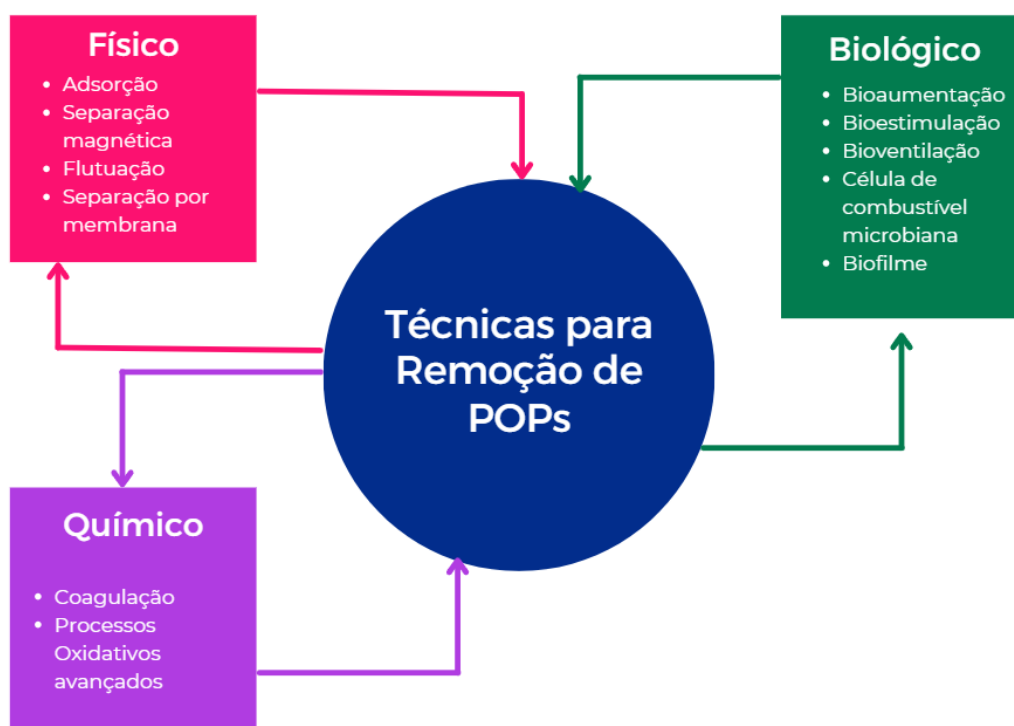
Figura 1 - Estruturas de corantes mais comuns na contaminação de águas residuais



Fonte: O autor (2024).

Para o tratamento da maioria das águas residuais industriais e domésticas, existem processos específicos que são dependentes do tipo e concentração dos poluentes a serem degradados. Além de abordagens químicas para remoção de contaminantes, outras técnicas são empregadas, como abordagens biológicas (*biosparging*, bioestimulação, bioventilação) e físicas (adsorção, separação) (Dapaah et al., 2022). As técnicas principais e suas abordagens podem ser visualizadas na figura 2. Dentre as abordagens de tratamento químico, os POAs mostram boa eficiência na remoção de contaminantes em estações de tratamentos de efluentes aquosos.

Figura 2 - Principais técnicas para remoção de POPs



Fonte: Dapaah et al., (2022).

3.2 Processos oxidativos avançados

Os POAs são processos altamente eficazes, usados para degradar parcialmente ou totalmente os poluentes orgânicos do meio ambiente, como agroquímicos (Malakootian et al., 2020), corantes (Ismail & Sakai, 2022), fármacos (L. Liu et al., 2021b), dentre outros (Tufail et al., 2021). Esse tipo de sistema é baseado no mecanismo de geração de radicais livres e altamente reativos, como radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que reagem com os contaminantes presentes na água, em que na maioria dos casos, transforma-os em água (H_2O), dióxido de carbono (CO_2) e subprodutos não nocivos ao meio ambiente. Outros radicais também são apresentados na tabela 1, mas o radical $\cdot\text{OH}$ tem características singulares para esse tipo de processo. Além de ser o segundo agente oxidante mais forte com potencial padrão redução de redução de $E^\circ(\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2,8 \text{ V/EPH}$, é importante na química e na biologia por sua multiplas aplicações.

Tabela 1 - Principais padrões de redução no meio aquoso de agentes oxidantes para degradação de poluentes orgânicos

Oxidante	Reação de redução	Potencial vs. EPH/V
Flúor	$F_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HF$	3,05
Radical hidroxila	$\cdot\text{OH} + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,80
Radical anion sulfato	$SO_4^{\cdot-} + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$	2,60
Íon ferrato	$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$	2,20
Ozônio	$O_{3(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_{2(g)} + H_2O$	2,075
Íon peroxodisulfato	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	2,01
Peróxido de hidrogênio	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,763
Íon permanganato (I)	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_{2(s)} + 2H_2O$	1,67
Radical hidroperoxila (I)	$HO_2^{\cdot} + 3H^+ + 3e^- \rightarrow 2H_2O$	1,65
Íon permanganato (II)	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
Radical hidroperoxila	$HO_2^{\cdot} + H^+ + 3e^- \rightarrow 2H_2O$	1,44

(II)		
Íon dicromato	$Cr_2O_7 + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,36
Cloro	$Cl_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,358
Oxigênio	$O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1,229
Bromo	$Br_{2(l)} + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1,065

Fonte: Brillas et al., (2009).

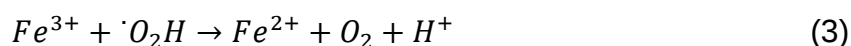
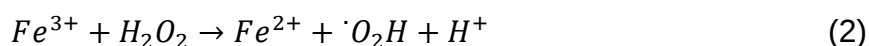
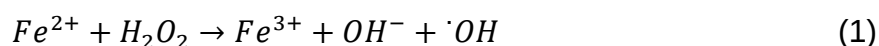
A primeira proposta de uso para POAs foi na década de 1980, com tratamento de água potável, envolvendo geração de radicais $\cdot OH$ para purificação da água. Em seguida, iniciou-se a extensão para outros radicais, tais como sulfato ($SO_4^{\cdot -}$) e ozônio (O_3).

Por outro lado, o fato dos POAs serem processos pouco seletivos, apresenta vantagens e desvantagens, pois é capaz de mineralizar subprodutos menos tóxicos, mesmo em baixas concentrações, como também degradar outras substâncias benéficas para o meio ambiente. Quanto a classificação dos POAs, eles podem utilizar processos puramente químicos (processo Fenton), fotoquímicos (UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 , UV/ H_2O_2/O_3 , Foto-Fenton), eletroquímicos (oxidação anódica, Eletro-Fenton, Sono eletroquímico, Sonoeletro-Fenton) e sonoquímicos (US, US/ O_3 , US/ H_2O_2 , Fotocatálise/US, sono-Fenton) (Pignatello et al., 2007).

3.2.1 Reações Fenton Heterogêneas e suas variações

Reações Fenton abrangem reações envolvendo peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com íons de ferro Fe^{2+} , formando espécies de oxigênio ativas que oxidam inúmeros compostos orgânicos e inorgânicos. A primeira reação do tipo Fenton clássica (homogênea) foi descoberta por H.J.H. Fenton, em 1894 a partir da oxidação do ácido tartárico (Babuponnusami & Muthukumar, 2014). Entretanto, as reações Fenton homogêneas (produtos e reagentes em mesmos estados físicos) possuem propriedades químicas instáveis, além de perderem sua atividade facilmente, gerando desperdício de reagentes (Jain et al., 2018).

De forma geral, a reação Fenton clássica gera radicais $\cdot\text{OH}$ quando espécies Fe^{2+} entram em contato com H_2O_2 (equação 1). Os íons férricos (Fe^{3+}) gerados podem ser reduzidos ao reagirem com H_2O_2 , conforme apresenta a equação 2. A reação entre H_2O_2 e espécies Fe^{3+} gera radicais hidroperoxila ($\cdot\text{O}_2\text{H}$), que também reduz as espécies de Fe^{3+} (equação 3) (Chakma & Moholkar, 2013). As equações 2 e 3 são definidas como reações Fenton-like. As reações Fenton-like são semelhantes às reações Fenton, diferenciando-se na utilização de outras espécies além de Fe^{2+} para formação de $\cdot\text{OH}$, como o Fe^{3+} e metais de transição como o cobre, cobalto, titânio e manganês.



Após 100 anos da descoberta da reação Fenton homogênea, a reação Fenton heterogênea (catalisador em um estado físico diferente dos reagentes) foi descoberta e atualmente, vem sendo amplamente empregada em processos Fenton, porém, ao contrário de uma abordagem homogênea, as reações Fenton em sistemas heterogêneos ainda não estão totalmente resolvidas, devido às complexas interações entre os catalisadores sólidos, H_2O_2 , compostos orgânicos e os espécies reativas de oxigênio (ERO) (J. He et al., 2016).

As reações Fenton homogêneas têm fator limitante na transferência de massa comum, ou seja, a eficiência da reação depende da disponibilidade de ferro e peróxido de hidrogênio na água. A geração única de $\cdot\text{OH}$ também limita a reação (Geng et al., 2021). As reações Fenton heterogêneas superam essas problemáticas pela diversidade de catalisadores que podem ser utilizados no processo. Outras qualidades apresentadas são a boa eficiência, consequentemente menor energia gasta na degradação, baixa lixiviação do metal, e melhor recuperação do catalisador.

Os processos Fenton ou Fenton-like não são suficientes para alcançar a melhor eficiência de degradação. Logo, a inserção de outras fontes de irradiação nas reações Fenton, como reações Fenton em presença de luz ultravioleta (foto-Fenton) e corrente

elétrica (eletro-Fenton) potencializam a degradação dos POPs. Outra fonte de irradiação bastante empregada é o ultrassom. Quando as ondas ultrassônicas são combinadas com reações Fenton, são denominadas como sono-Fenton. Quando articuladas às reações Fenton-like, são nomeadas como sono-Fenton-like. Essa técnica possui diversos aspectos singulares, que serão abordados a seguir.

3.2.2 Sonoquímica e processo sono-Fenton-like

Na sonoquímica, o uso dos efeitos da energia ultrassônica em reações químicas, envolve aplicações de ondas ultrassônicas em alta frequência (20 kHz a ~ 1 MHz). Essas ondas geradas por um processador ultrassônico podem gerar cavitações, ou seja, bolhas de vapor ou gás crescem por difusão retificada ou coalescência até um tamanho crítico (tamanho de ressonância) que depende da frequência aplicada. Após esse processo, as bolhas podem colapsar liberando uma quantidade de energia significativa. Essa energia liberada em alta temperatura gera radicais químicos reativos (Leong & Kentish, 2011). Em água, podemos gerar radicais hidroxila (na equação 1, “))”) denota a irradiação ultrassônica) que, quando gerados, interagem rapidamente com outras espécies em solução. Radicais de hidrogênio também são formados, podendo atuar como agentes redutores (Savun-Hekimoğlu, 2020).



Devido a essas características, o ultrassom tornou-se um método atraente em diversas áreas, como na síntese de nanomateriais (Ferreira Pereira et al., 2020), processamento de alimentos (Bhargava et al., 2021), aplicações médicas (Carovac et al., 2011; Izadifar et al., 2020), dentre outros. Recentemente, o método tem sido explorado para degradação de poluentes orgânicos pelas vantagens de limpeza, ausência de poluentes secundários, alta penetrabilidade, e segurança (Geng et al., 2021).

Detalhando esse processo, na sonólise podem ser gerados oito espécies diferentes, sendo H_2 , O_2 , H_2O_2 , O_3 , $\cdot OH$, $\cdot H$, $\cdot O$, $\cdot HO_2$, predominantemente $\cdot OH$. O

oxigênio dissolvido, por interações com radiação ultrassônica e átomos de hidrogênio produz $\cdot\text{OH}$ e H_2O_2 (equações 5 e 6). O US também pode promover a decomposição de H_2O_2 (Chakma & Moholkar, 2013).



A combinação do fenômeno sonoquímico com as reações Fenton-*like* por meio da irradiação ultrassônica resulta em uma reação sono-Fenton-*like*, como mencionado em tópicos anteriores. Nessas reações, vários fatores são analisados no momento de degradação do poluente. Além das reações Fenton-*like* relatadas nas equações 2 e 3, a via de mecanismo sonocatalítico gera radicais oxidativos, pontos quentes (alta temperatura e pressão) e luz por ação da cavitação ultrassônica. A luz gerada provoca o fenômeno conhecido como sonoluminescência (Khataee et al., 2015).

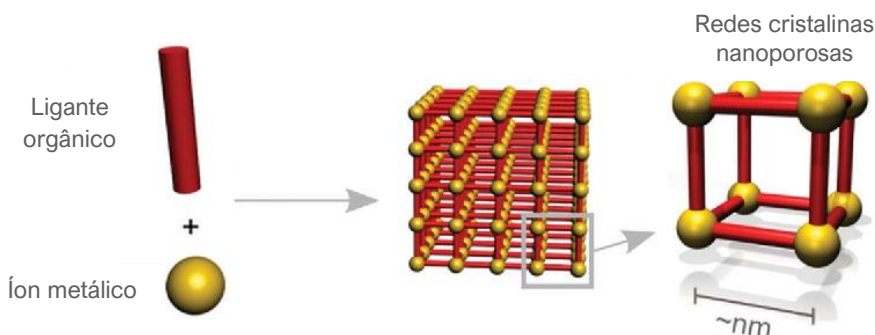
Por sonoluminescência, os elétrons sonogerados e buracos na banda de valência (BV) devem ser produzidos a partir do catalisador quando excitado pela luz gerada. Os elétrons são excitados para a banda de condução (BC), formando buracos fotogerados (h^+) e elétrons (e^-) que podem migrar para a superfície do catalisador, recombinando e liberando alta energia (Sadeghi Rad et al., 2021). O H_2O_2 presente na solução e o oxigênio dissolvido reagem com os elétrons disponíveis, produzindo $\cdot\text{OH}$. Por fim, os compostos orgânicos poluentes são transformados em compostos intermediários não nocivos, seguidos de sua mineralização (conversão de compostos orgânicos em produtos inorgânicos, como H_2O e CO_2) (Sadeghi et al., 2020).

3.3 Redes Metalorgânicas

3.3.1 Histórico, definição e classificação

As redes metalorgânicas (*Metal-Organic Frameworks*, MOFs) ou polímeros de coordenação porosos (PCPs) são materiais cristalinos, com estruturas altamente ordenadas formadas por íons metálicos ou seus aglomerados, mantidos em uma rede por ligantes orgânicos, por um processo de automontagem (He et al., 2021; Liao et al., 2018; Pettinari et al., 2017) (figura 3). Esses materiais podem ter até 90% do volume livre quando falamos de porosidade (também ajustável), além de uma enorme área de superfície, que pode alcançar mais de 6000 m²/g (H. C. Zhou et al., 2012a).

Figura 3 - Representação esquemática de uma estrutura metalorgânica

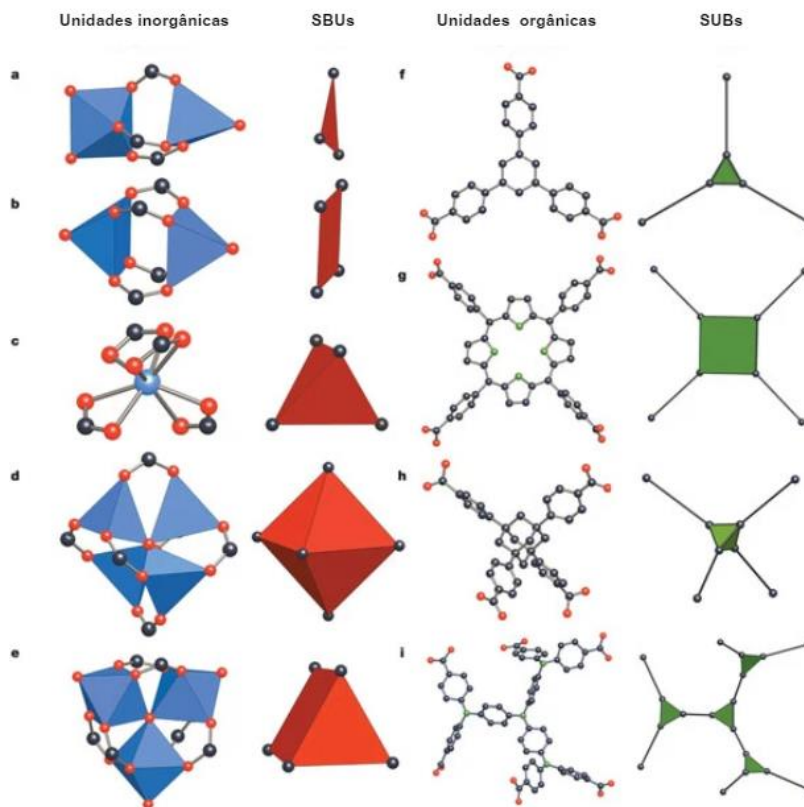


Fonte: Adaptado de S. Yuan et al. (2018).

Mencionando brevemente o seu contexto histórico, materiais com ligantes multifuncionais interagindo com centros metálicos têm sido reportados desde 1980, com o trabalho de Hoskins e Robson, por exemplo, mencionando redes poliméricas constituídas por seguimentos tridimensionais (Hoskins & Robson, 1989). No entanto, o termo MOF surgiu pela primeira vez na literatura com o trabalho de Omar Yaghi e Haialian Li, da Universidade do Canadá, em Berkeley, em 1995 (M Yaghi & Li, 1995). A fim de entender como a automontagem das MOFs funciona, e proporcionar uma base lógica e clara, o grupo de pesquisa do professor Omar Yaghi, desenvolveu o método

da Síntese Reticular (O. M. Yaghi, O'Keeffe, et al., 2003). Os autores relatam que as unidades inorgânicas polinucleares, conhecidas como unidades de construção secundárias (*secondary building units*, SBUs), interagem covalentemente com ligantes politópicos, transformando fragmentos em uma rede porosa. Por exemplo, um ligante carboxilato, por sua singularidade quelante, aprisiona os íons metálicos em aglomerados metal-oxigênio-carbono, definindo uma forma geométrica por pontos de extensão, que são os átomos de carbono no caso do complexo em questão. A figura 4 representa SBUs com diferentes tipos de topologias. Por exemplo, na figura 4a, temos uma SBU do tipo $[(M_2CO_2)_3]$ (M = metal de transição, L = ligante axial), com três pontos de coordenação, que representam um triângulo (poliedro de metal-oxigênio). Também temos estruturas como: (i) geometria chamada *paddle-wheel*, com cluster do tipo $[M_2(O_2CR)_4L_2]$ (figura 4b); (ii) tetraédrica, com cluster do tipo $M(CO_2)_4$; (iii) Cluster do tipo $M_4O(O_2CR)_6$ com geometria octaedro molecular; (iv) geometria prisma triangular do tipo $[M_3O(O_2CR)_6L_3]$.

Figura 4 - Exemplos de SUBs com interação covalente por ligantes carboxilados



Fonte: Adaptado de Yaghi et al. (2003).

A partir dos mecanismos estudados e definidos para formação das MOFs, foi compreendido que a suas estruturas permitiam inúmeras modificações, capazes de serem aplicáveis em diversas áreas. Com isso, desde 1990, essa área da química que faz a junção da química orgânica e inorgânica tem evidenciado um grande número de trabalhos (figura 5) e também maior escopo da pesquisa (H. C. Zhou et al., 2012b).

Figura 5 - Número de MOFs reportadas no CSD (Cambridge Structural Database) entre 1970 a 2020



Fonte: Seth Wiggin, (2020).

Com a crescente publicação de diferentes tipos de MOFs, a diversidade no foco e na base científica levou uma variação dos usos terminológicos para esse tipo de classe de compostos e subgrupos formados. Termos como polímeros de coordenação, redes de coordenação, MOFs, têm suas diferenças. Logo, em 2013, a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) definiu e classificou esses materiais, com a finalidade de padronizar a literatura quanto às terminologias usadas na comunidade científica. Definiu-se, portanto, uma rede de coordenação, subgrupo dos polímeros de coordenação, sendo “um composto de coordenação que se estende por

entidades de coordenação repetidas em 2 ou 3 dimensões”. Por outro lado, MOFs é “uma rede de coordenação com ligantes orgânicos contendo potenciais espaços vazios”, enquanto que os polímeros de coordenação são definidos como “um composto coordenado com entidades de coordenação repetitivas que se estendem em 1,2 ou 3 dimensões”. Por isso, polímero de coordenação é um termo mais amplo para a categoria desses materiais discutidos (Batten et al., 2013).

Quanto à classificação das MOFs, podem ser categorizadas dependendo de sua estrutura. São elas: IRMOF (*Isorecticular MOFs*) (Zuhra et al., 2019); ZIFs (*Zeolitic Imidazolate Frameworks*) (Y. Zhang et al., 2023); MMOFs (*Microporous MOFs*) (Xiang et al., 2012); PCNs (*Porous Coordination Networks*); LMOFs (*Luminescent MOFs*) (Xue et al., 2023); PCPs (*Porous Coordination Polymers*); Bio-MOFs (*Biological MOFs*) (Nabipour et al., 2020); MIL MOFs (*Materials Institute Lavoisier MOFs*); UIO-MOFs (*University of Oslo MOFs*) (Lázaro et al., 2020). Com base nas classificações acima, inúmeras MOFs, como as HKUST (*Hong Kong University of Science and Technology*) (Rodríguez-Hermida et al., 2022) e as MOFs da CAU (*Christian-Albrechts-University*) (Gumber et al., 2022), dentre outras, emergiram ao longo dos anos.

Os componentes orgânicos e inorgânicos presentes na estrutura das MOFs tornam-nas aplicáveis em diversas áreas, como armazenamento de gás (Hong et al., 2022), separação de pequenas moléculas (Lu et al., 2019), catálise (M. Guo et al., 2022), sensores (Sohrabi et al., 2022), entrega de fármacos (*Drug Delivery*) (Ding et al., 2022), dentre muitas outras (Kaur & Kaur, 2021).

3.3.2 MOFs como precursores para obtenção de óxidos metálicos

As MOFs são materiais singulares com grande área de superfície e volume de poros, com íons metálicos bem dispersos em sua estrutura. Pequenas modificações nos parâmetros de síntese tornam-se suficientes para uma alteração significativa em sua estrutura. Essa versatilidade estrutural permite seu uso para aplicação de diversas áreas, principalmente a catálise (Y. Li et al., 2018). No entanto, a principal restrição para a aplicação desses materiais na catálise é sua estabilidade térmica e química, quando comparados a outros tipos de sólidos porosos (Oar-Arteta et al., 2017). Outro ponto negativo encontra-se na capacidade de prever a estabilidade de qualquer rede

metalorgânica no momento da reação catalítica, mesmo que sua estabilidade térmica seja considerada alta (W. Zhou et al., 2023).

Dessa forma, as MOFs começaram a ser utilizadas como precursores para o desenvolvimento de materiais altamente estáveis com propriedades catalíticas semelhantes ou melhores. A rota de síntese desses materiais, em sua maioria, ocorre por uma determinada atmosfera e alta temperatura. Nessas condições, a estrutura entra em colapso, o ligante orgânico é degradado, transformando-se em matriz carbonácea ou óxido, na qual os aglomerados metálicos podem evaporar ou se dispersar uniformemente no material (W. Zhou et al., 2023). Recentemente, as MOFs têm sido usadas como precursores para obtenção de sulfetos metálicos (Shi et al., 2022), óxidos metálicos (S. Wang et al., 2020), materiais carbonáceos (C. Wang et al., 2020) e seus híbridos (Y. Zhang et al., 2016). Dentre esses materiais, os mais comumente explorados são os óxidos metálicos monometálicos ou mistos.

A síntese de óxidos metálicos nanoestruturados a partir de MOFs como precursores ganhou destaque pela facilidade de preparação e obtenção de um material de alta estabilidade térmica e química. As MOFs utilizadas como precursores para síntese desses óxidos incluem estruturas mono ou multimetálicas, de metais encapsulados ou metais dopados com heteroátomos (nitrogênio, carbono, enxofre e fósforo), sendo inseridos na síntese ou na modificação pós-síntese por impregnação e troca de íon ou ligante (Hussain et al., 2021). Essas MOFs devem ser racionalmente projetadas. Por calcinação (método mais comum de preparação), esses óxidos podem ter diferentes morfologias quando submetidos a diferentes temperaturas, mesmo que a MOF precursora seja a mesma. Esse tipo de abordagem proporcionou um maior número de materiais em diferentes áreas de aplicação, como na fotocatalise (Hussain et al., 2021), desidrogenação (Sarazen & Jones, 2018), eletrocatalise (L. Wang et al., 2020) e outros (Yap et al., 2017).

Corroborando essa afirmativa, Doustkhah e colaboradores conseguiram sintetizar um óxido de zinco (ZnO) derivado da MOF MOF-5 metaestável, formado por ligante BDC e íons metálicos de Zn (Doustkhah et al., 2022). Por síntese solvotérmica, ao colocar a MOF precursora dispersa em solvente que atua como direcionador de estrutura (hidróxido de tetralquilamônio) em diferentes temperaturas, foi possível modificar a orientação cristalina termodinamicamente preferível de nanocristais de

ZnO. O material mostrou-se promissor para a degradação de azul de metileno por fotocatalise.

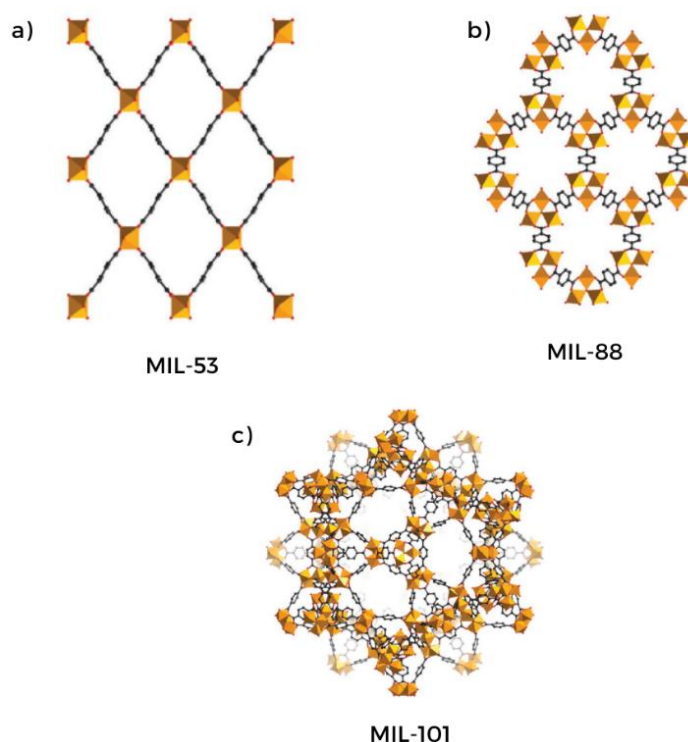
As MOFs não são restritas apenas a formar óxidos monometálicos, mas também a preparar diversos compósitos de óxidos metálicos com um ou mais íons metálicos em sua composição. Khan et al. preparam um óxido de níquel e cobalto por meio da degradação térmica em ar por intermédio de uma MOF precursora de Ni-Co-BTC (Khan et al., 2021). O óxido misto de Ni-Co reduziu com eficiência 4-nitrofenol. Semelhantemente, Wang et al. demonstraram a aplicação de uma MOF de metal e ligantes mistos MnCo-BDC-DABCO (MOF composto de íons metálicos de magnésio e cobalto coordenados aos ligantes trietilenodiamina e ácido tereftálico) para formação de um óxido metálico misto de Mn/Co com suporte carbonáceo com ligantes nitrogenados (X. Wang et al., 2019).

Portanto, as exemplificações discutidas são apenas algumas de inúmeras que demonstram a versatilidade do uso de redes metalorgânicas como materiais de sacrifício ou molde (*template*) para a obtenção de nanoestruturas hierárquicas com morfologias bem definidas.

3.3.2.1 MOFs como precursores para formação de hematita

De fato, óxidos metálicos são interessantes por serem de baixo custo, quimicamente estáveis e apresentarem uma superfície de fácil modificação. Dentre estes óxidos, os óxidos de ferro III (Fe_2O_3) convertidos a partir de MOFs começaram a ser fortemente empregados devido à melhor porosidade quando comparados a óxidos obtidos por métodos convencionais (Hashemzadeh et al., 2021; Mishra & Chun, 2015; Song et al., 2017). Das inúmeras MOFs reportadas na literatura, as MOFs de ferro do tipo MIL-MOFs (MIL = Materials Of Institute Lavoisier) podem ser usadas para essa conversão, como MIL-53 (Fan et al., 2021), MIL-88 (M.-L. Xu et al., 2022) e MIL-101 (K. Wang et al., 2018) (figura 6).

Figura 6 - Estruturas das MOFs a) MIL-53, b) MIL-88 e c) MIL-101



Fonte: Adaptado de S. Yuan et al., (2018).

Após a mudança da MOF para Fe_2O_3 , quatro fases cristalinas podem ser sintetizadas dependendo das condições, que são: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, conhecida como hematita, possui a estrutura cristalina bastante estável (M. Wang et al., 2019). Dessa forma, a hematita pode ser utilizada como um suporte estável, com propriedades adicionais proporcionadas pela sua estrutura, seja ela obtida ou não por precursor de rede metalorgânica. Corroborando essa afirmação, Jung e Lee desenvolveram um catalisador com nanopartículas de paládio e cobre suportadas em hematita para a redução seletiva de nitrato (Jung et al., 2014). A hematita forneceu locais apropriados para deposição dos presentes metais, melhorando a atividade catalítica do material. Por outro lado, Fan et al. produziram uma heterojunção por meio da deposição de nanopartículas de tungstato de cobalto em $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ derivado de MOF para detecção de acetato de etila (Fan et al., 2021).

De semelhante modo, Xu et al. comprovaram a excelente atividade fotocatalítica de uma heteroestrutura formada por $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com TpPa-1 (estrutura covalente orgânica construída a partir de triformilfloroglucinol – Tp e p-fenilenodiamina – Pa-1) (G. Li et al., 2022; M.-L. Xu et al., 2022). Neste material, a hematita promove a cinética de evolução de oxigênio por meio dos sítios de oxidação presentes no material. Logo, observa-se que suportes de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ podem realizar diversas funções dependendo da área empregada.

3.3.3 Óxidos e nanopartículas de valência zero (nVZ) para degradação sonocatalítica e Fenton

Nos processos oxidativos avançados, as reações Fenton heterogêneas e suas variações, apesar de diversas vantagens (processo de baixo custo, ser relativamente seguro etc.), exigem condições ácidas, dosagem considerável de H_2O_2 e uso de catalisador para intensificar a degradação do poluente. Dessa forma, nanopartículas de valência zero surgiram como opção de catalisadores para esse tipo de processo, considerando a redução da produção de lodo e por serem de fácil separação para reuso e reciclo (Yehia et al., 2016). Além disso, aliar o uso de nVZ com ultrassom é uma alternativa adequada devido à sinergia obtida pelo sistema combinado (US/nVZ) (Ziylan et al., 2013).

Diversas nVZ, como magnésio, cobre, alumínio, titânio, ferro e zinco, desempenharam de forma significativa na mineralização de poluentes orgânicos e inorgânicos (Yehia et al., 2016). Pesquisadores como Bremner et al. e Chakinala et al. relataram a remoção de poluentes orgânicos combinando irradiação ultrassônica com sistema de nanopartículas de valência zero de ferro e H_2O_2 (Bremner et al., 2006; Chakinala et al., 2009). Yuan et al. realizaram a degradação do corante alaranjado de metila (93% de eficiência de degradação em 20 minutos) e do fármaco metronidazol (99% de eficiência de degradação em 20 minutos) com assistência de ultrassom a partir de nanopartícula nVZ de ferro suportada em reitoita (mineral formado por silicato) (N. Yuan et al., 2016).

O mecanismo de degradação de nanopartículas difere de outros materiais, pois nVZ não gera pares elétron-lacuna devido à ausência de separação de cargas. O mecanismo envolve a adsorção de O_2 na superfície da nanopartícula, que, em contato

com o poluente, degrada-o. Óxidos da camada de passivação na presença do agente oxidante podem gerar radicais $\cdot\text{OH}$, ajudando no processo de degradação (Dinesh et al., 2020a).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes e solventes utilizados na síntese do precursor, catalisador e nos testes de degradação estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2 - Reagentes e solventes utilizados

Reagente	Fórmula química	Pureza	Fornecedor
Nitrato de ferro nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98%	Sigma Aldrich
ácido tereftálico, 1,4- H_2BDC	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$	98%	Sigma Aldrich
N,N-dimetilformamida, DMF	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	P.A.	Dinâmica
Metanol, MeOH	CH_3OH	P.A.	Neon
Peróxido de hidrogênio	H_2O_2	35%	Dinâmica
Azul de metileno	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$	P.A.	Vetec
Alaranjado de metila	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$	P.A.	Vetec
Ácido L-Ascórbico, L-AA	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	99,5%	Neon
Álcool terc-butílico	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	99%	Dinâmica
Ácido etilenodiaminotetracetato dissódico, Na_2EDTA	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99%	Cromato Produtos Químicos - CRQ
Ácido clorídrico	HCl	37%	Química Moderna
Hidróxido de sódio	NaOH	97%	Dinâmica

Fonte: O autor (2024).

4.1 Síntese do precursor $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53 (Fe)}$

O compósito precursor $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53 (Fe)}$ foi sintetizado por método solvotérmico, descrito pelo procedimento de Alaide de Oliveira e colaboradores (Alaide de Oliveira et al., 2023b). Em um béquer, nitrato de ferro nonohidratado (3,92 mmol;

1,5837 g) e DMF (17 mL) foram adicionados e homogeneizados. Após dissolução do íon metálico, foi adicionado o ácido tereftálico (3,92 mmol; 0,6512 g). A solução obtida foi transferida para um reator de teflon, mantendo sobre agitação durante 10 min. Em seguida, o reator foi levado à autoclave e permaneceu por 15 h sob temperatura de 150 °C. Após esse tempo, o reator foi resfriado em temperatura ambiente. O sólido obtido foi lavado por DMF e metanol, respectivamente. O material foi seco à vácuo sob temperatura de 60 °C por 6h. Depois de seco, foi obtido um pó de coloração vermelho-tijolo. O rendimento da síntese foi de 53,4%. A figura 7 apresenta a representação esquemática da síntese do compósito $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53 (Fe)}$.

Figura 7 – Esquema de síntese para o precursor $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53 (Fe)}$



Fonte: O autor (2024).

4.2 Caracterizações

4.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A análise por espectroscopia na região do infravermelho foi realizada com o espectrômetro Bruker IFS 66 na faixa de 4000 – 400 cm⁻¹, à temperatura ambiente em pastilha de KBr. O equipamento utilizado foi disponibilizado pela Central Analítica do departamento de Química Fundamental da UFPE – dQF

4.2.2 Difração de raios-X (DRX)

A análise por difração de raios-X pelo método de pó foi realizada em um difratômetro Rigaku Smartlab, utilizando radiação CuK α ($\lambda=1,5406$ Å) com filtro de Níquel, com passo de 0,02°, corrente de 30 mA e voltagem de 30kV, velocidade de varredura de 2°/min e faixa de 5-60°. O equipamento se encontra no Departamento de Física da UFPE – DF. A identificação das fases cristalinas foi realizada a partir das bases de dados CSD (Cambridge Structural Database) e COD (Crystallography Open Database). Os padrões simulados foram gerados com auxílio do *software* Mercury 2022.3.0. A visualização, análise e preparação das imagens das estruturas foram executadas com os *softwares* VESTA 3.5.8 e Blender 3.6. A análise dos difratogramas foi realizada com o auxílio do *software* Match! 3.6.2.121.

O tamanho do cristalito foi calculado utilizando a equação de Scherrer (Scherrer & Debye, 1918). A equação relaciona o tamanho de cristalito (D), com a largura a meia altura (FWHM – *Full Width at Half Maximum*) do pico mais intenso expressa em radianos (β), comprimento de onda da radiação incidente utilizada (λ), fator de forma do cristalito (K) e o ângulo de difração ou de Bragg (θ_β), por meio da seguinte equação:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos \theta_\beta} \quad (8)$$

A largura do pico de difração é formada majoritariamente pela difração dos planos da amostra. No entanto, também deve ser considerado o alargamento do pico por contribuição instrumental. Assim, o cálculo do tamanho do cristalito foi baseado de acordo com o padrão de difração do monocristal de referência do equipamento,

apresentado na equação 19.

$$t = k \cdot \frac{\lambda}{\sqrt{\beta_{amostra}^2 - \beta_{amostra}^2 \cdot \cos \theta}} \quad (9)$$

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS)

As análises foram realizadas no equipamento no microscópio eletrônico de varredura de alta resolução Tescan Mira3, com tensão de aceleração de 15 kV. A análise microelementar foi avaliada por espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDS) acoplado ao microscópio. As amostras foram cobertas por um filme fino de carbono e metalizadas com o pulverizador de ouro Quorum Q300T T Plus. Para aquisição dos dados, os programas utilizados foram o MiraTC e Aztec, para o MEV e o EDS, respectivamente. A metalizadora foi disponibilizada pelo DF-UFPE e o equipamento para análise de MEV-EDS pelo programa de pós-graduação em Ciência dos Materiais – PGMTR. O tratamento das microscopias foram realizadas com auxílio do programa ImageJ 1.52a.

4.2.4 Análise termogravimétrica (TGA)

O termograma foi obtido utilizando uma termo-balança modelo TGA 50 Shimadzu DTG-60H, na faixa de temperatura de 30-900°C, em taxa de aquecimento de 10°C/min com ar comprimido de fluxo 100 mL/min. O equipamento utilizado foi disponibilizado pelo Laboratório de Terras Raras – BSTR do dQF.

4.2.5 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

A análise de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) deu-se por uso de um espectrômetro Thermo Fisher Scientific (Bremen, Alemanha), modelo ICAP 6300 Duo, de visão radial e axial e detector

simultâneo CID (Charge Injection Device). Os parâmetros foram de potência da fonte de radiofrequência de 1150 W, número de réplicas igual 3, nebulizador e fluxo de gás auxiliar ($0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$). O comprimento de onda para análise de Fe foi de 259,8 nm.

4.2.6 Análise de área superficial e porosidade

A determinação da área superficial específica da MOF foi feita pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) a partir de isothermas de adsorção-dessorção N_2 sob temperatura controlada a 77,3 K. A determinação da distribuição de tamanho dos poros foi realizada pelo método de Barret Joyner e Halenda (BJH). Para obtenção desses parâmetros, utilizou-se um analisador de superfície ASAP 2000 da Micromeritics. Previamente, as amostras foram desgaseificadas a 100°C por 3h para remoção de contaminantes fisissorvidos na superfície do material. Com auxílio do software Quantachrome Nova Win 2, os gráficos foram obtidos e analisados.

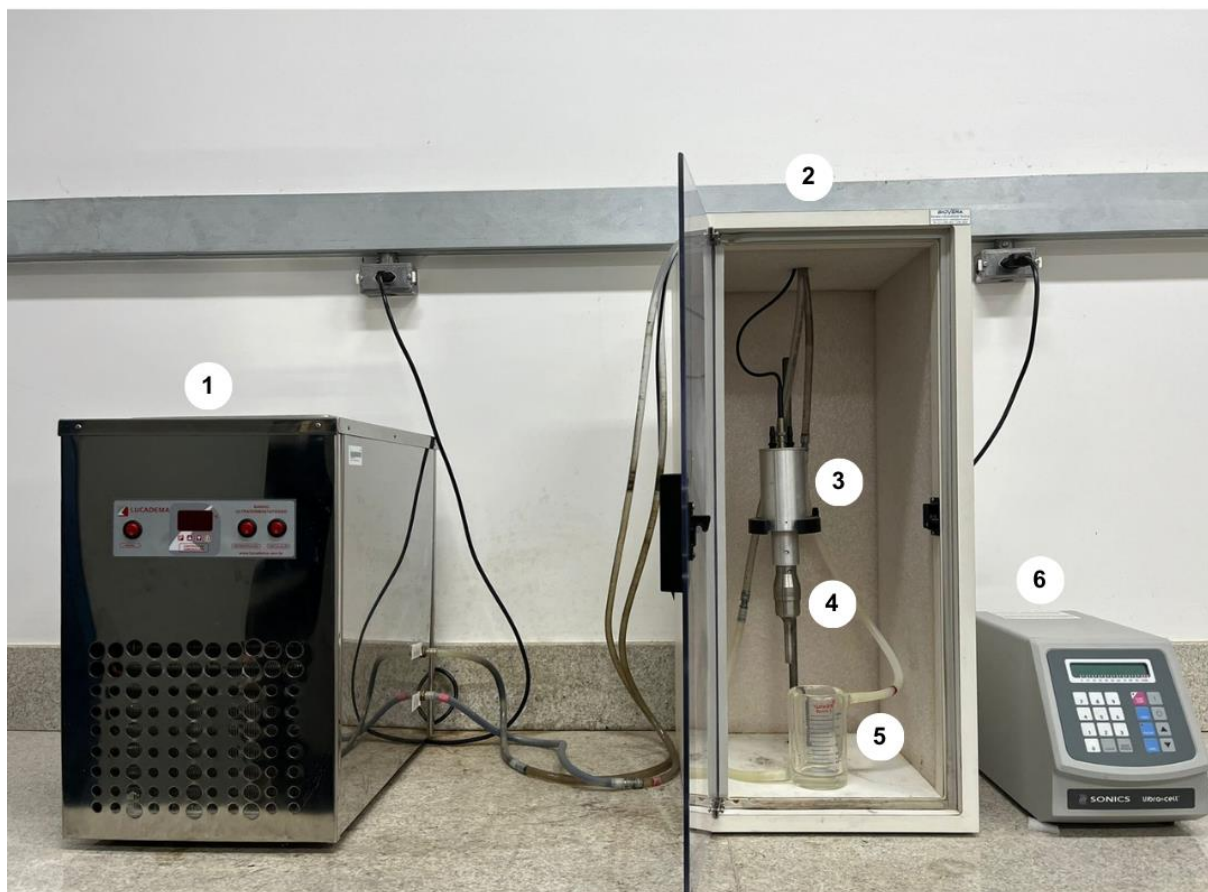
4.3 Síntese do catalisador $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$ e testes de degradação

O desempenho catalítico do catalisador $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$ para degradação dos corantes MO e MB foi investigado via reação sono-Fenton-*like*. A síntese do catalisador utilizado ocorreu *in situ*, ou seja, em meio reacional, nas mesmas condições que ocorreram os testes de degradação dos corantes orgânicos. As condições experimentais foram: 20 mg do precursor $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@MIL-53 (Fe)}$; solução do corante a 25 mg/L (100 mL); pH 7; 0,6 mL de H_2O_2 (35%); amplitude de 60% e temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$. O processador ultrassônico utilizado para síntese e testes de degradação foi da marca Sonics modelo VC505, com sonda de liga de titânio de 13 mm, operando na frequência de 20 kHz. As partículas metálicas de titânio foram disponibilizadas por corrosão química na sonda do processador ultrassônico.

Em um procedimento típico, 20 mg do precursor $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@MIL-53 (Fe)}$ foi adicionado a uma solução aquosa do corante (25 mg/L, 100 mL) em pH 7, e em seguida a solução obtida foi agitada por 30 minutos, para obter um equilíbrio adsorção/dessorção entre as moléculas do corante e superfície do material. Posteriormente, foi adicionada uma alíquota de 0,6 mL de H_2O_2 (35%) à solução suspensa, depois, essa mesma solução foi submetida a irradiação ultrassônica

(amplitude de 60%) por 45 min. A solução foi resfriada constantemente por água circulante a 25 ± 1 °C operada por um banho ultratermostático (Lucadema, modelo 152/10, 220 V, 1700 W). O sistema experimental utilizado pode ser visualizado na figura 8.

Figura 8 – Sistema adotado para degradação de corantes por reação sono-Fenton-like



Os números na figura representam, respectivamente: 1) banho ultratermostático (Lucadema, modelo 152/10); 2) caixa acústica; 3) transdutor; 4) sonda de liga de titânio de 13 mm; 5) béquer encamisado; 6) processador ultrassônico (Sonics VC505)

Fonte: O autor (2024).

A concentração dos corantes foi monitorada nos intervalos de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 e 45 min. Em todos os casos, os dados foram obtidos com a retirada de 1 mL, na condição de diluição de 1:4, devido a absorvitude dos corantes. Para determinar a concentração do corante degradado, o sobrenadante foi avaliado utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (modelo UV-M51 da BEL Engineering), em λ_{max} de 466 e 663 nm para MO e MB, respectivamente.

Vários parâmetros foram examinados nas reações de degradação dos corantes, como a amplitude da irradiação (20, 40 e 60%), concentração inicial do corante (25, 35, 45 e 55 mg/L), dosagem do catalisador (10, 20, 30, 40 e 50 mg), quantidade de H₂O₂ (0,4; 0,6 e 0,8 mL) e pH (4, 5, 6, 7 e 8). O pH foi ajustado usando soluções de 0,1 mol/L de hidróxido de sódio e 0,1 mol/L de ácido clorídrico. O percentual de eficiência de remoção do corante na solução foi medido usando a equação 10.

$$Eficiência \% = \left[1 - \frac{C_t}{C_0} \right] \times 100 \quad (10)$$

C₀ e C_t (mg/L) representa a concentração inicial da solução do corante antes da degradação e após um determinado tempo de reação t (min), respectivamente.

As amplitudes de 20, 40 e 60% foram correspondentes a uma potência acústica de 7,18, 27,86 e 34,94 W, respectivamente. A potência acústica (P_{acústica}) foi determinada a partir de um procedimento calorimétrico, analisando o aumento da temperatura do líquido sob irradiação ultrassônica (Contamine et al., 1995). O procedimento metodológico consistiu na irradiação por ultrassom em 100 mL de água durante 8 minutos. A temperatura foi medida a cada 10 segundos e plotado em função do tempo. A inclinação da curva gerada foi usada na equação 11 para calcular a potência acústica em Watts para as amplitudes aplicadas.

$$P_{acústica} = m \cdot Cp \cdot \left(\frac{dT}{dt} \right) \quad (11)$$

Onde m é a massa do líquido (g), Cp é a capacidade térmica específica do meio (J/g.°C) e dT/dt é a inclinação da curva criada de temperatura vs. tempo (°C.s⁻¹).

Os testes de interferentes de radicais gerados na reação catalítica de degradação foram realizados utilizando soluções de 35% de ácido L-ascórbico (AA), álcool butílico terciário (t-BuOH) e ácido etilenodiaminotetracetato dissódico (Na₂EDTA). Para avaliação do radical predominante no sistema, adicionou-se 0,6 mL da solução do interferente em solução após período de equilíbrio adsorção-sorção e

antes da reação de degradação.

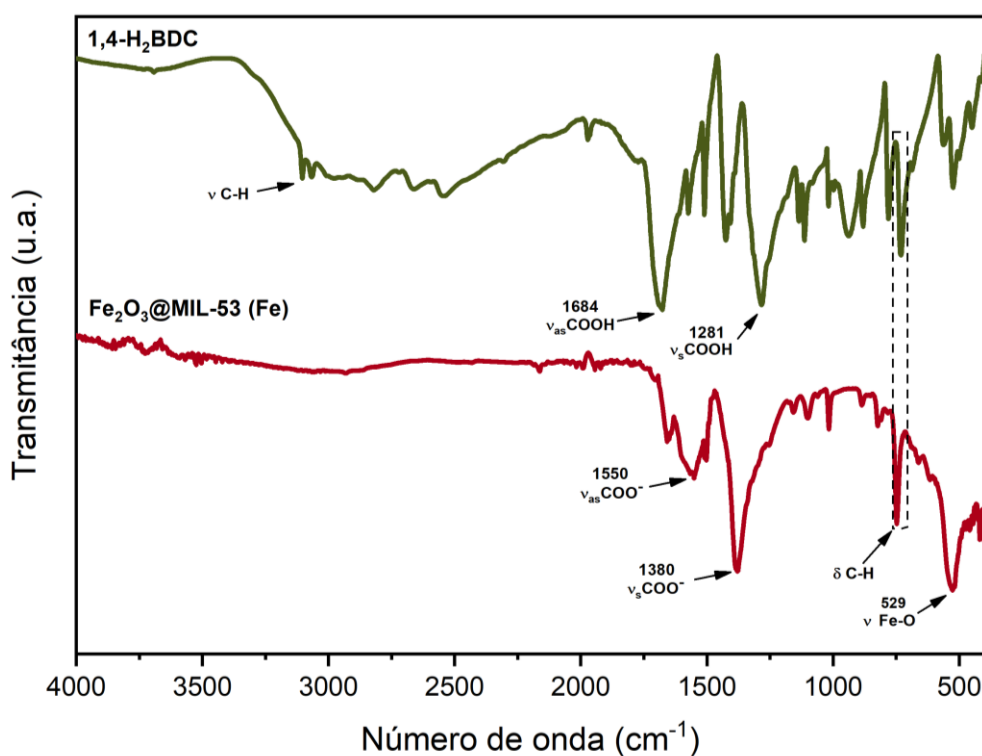
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterizações dos materiais sintetizados

5.1.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Uma das formas de evidenciar a construção da rede metalorgânica juntamente à formação de Fe_2O_3 na estrutura do composto precursor $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53}$ foi através do surgimento de bandas características no FTIR, indicando a coordenação do ligante orgânico com o centro metálico e formação de Fe_2O_3 . O espectro das amostras $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53}$ (Fe) e do precursor do ligante são apresentados na figura 9.

Figura 9 - Espectros de infravermelho do precursor $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53}$ (Fe) e do precursor do ligante, 1,2 - H_2BDC



Fonte: O autor (2024).

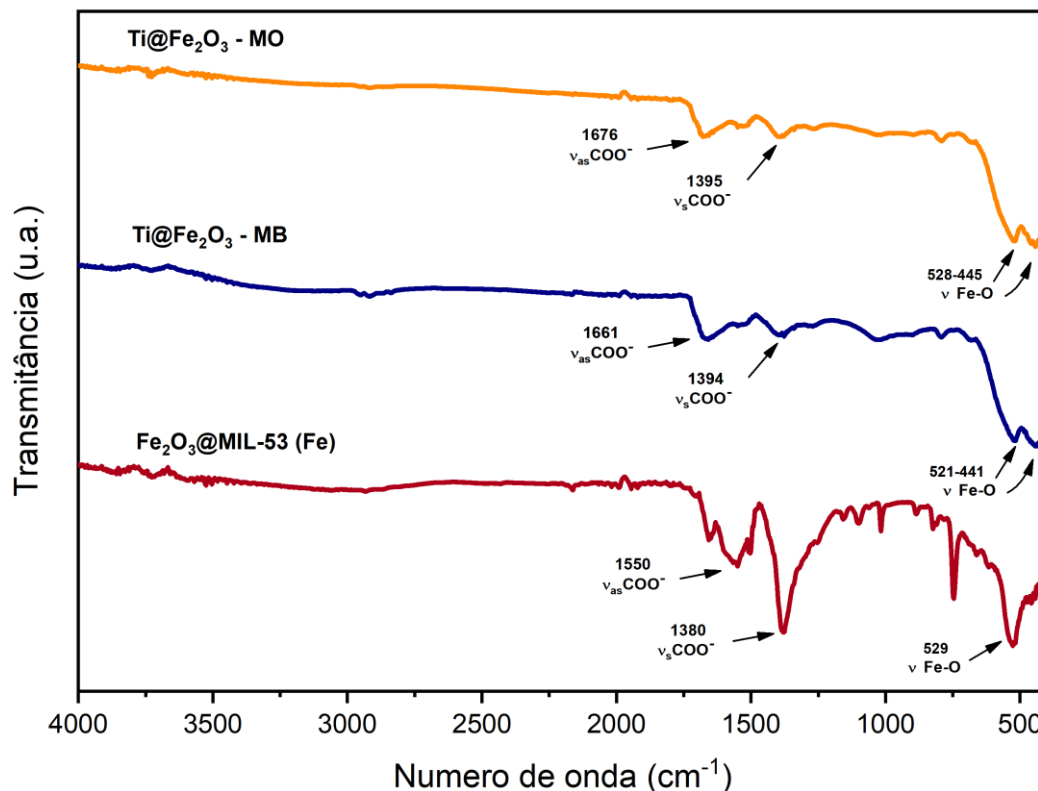
Pode-se observar que para o espectro do precursor do ligante, 1,4-H₂BDC, há uma banda larga entre 3000-3100 cm⁻¹ referente aos estiramentos ν O-H dos grupos carboxílicos. É possível visualizar bandas estreitas e pequenas na faixa de 3000-3087 cm⁻¹, correspondentes aos estiramentos ν C-H do anel aromático, confirmadas por outras bandas, referentes a deformação δ C-H (no plano) em 1112 cm⁻¹, dobramentos C-H (fora do plano) em 940 cm⁻¹, além de δ C-H do anel aromático em 747 cm⁻¹. Outras bandas características desse ligante são os estiramentos assimétricos ν_{as} C=O (COOH) em 1684 cm⁻¹ e estiramentos simétricos em 1281 cm⁻¹, correspondente a ν_s C=O (COOH) (Téllez S. et al., 2001).

O desaparecimento das bandas em 1684 cm⁻¹ e 1281 cm⁻¹ dos grupos COOH e seu surgimento em 1550 e 1380 cm⁻¹, referentes ao estiramento assimétrico e simétrico dos grupos COO⁻, respectivamente, evidenciam a coordenação dos grupos carboxilatos aos centros metálicos (Nakamoto, 2008). A presença de ligação metal-oxo (ν Fe-O) em 529 cm⁻¹ sugere a provável formação de sítios octaédricos. A presença dessa banda pode ser atribuída a coordenação dos clusters metálicos com os ligantes, bem como à presença da fase de hematita na amostra (Pangestu et al., 2022).

A partir da diferença entre a média dos estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos carboxilatos (COO⁻), foi possível indicar um possível modo de coordenação presente na estrutura do compósito Fe₂O₃@MIL-53. Com um valor de $\Delta\nu = 170$ cm⁻¹ supõe-se uma coordenação bidentado em modo de ponte, na qual os dois oxigênios do grupo carboxilato do ligante coordenam-se a átomos metálicos diferentes (Martínez et al., 2010; Nakamoto, 2008).

O catalisador Ti@Fe₂O₃ obtido *in situ* pelas degradações de MB e MO, denominados Ti@Fe₂O₃-MB e Ti@Fe₂O₃-MO, respectivamente, apresenta modificações na estrutura quando comparado com o seu precursor Fe₂O₃@MIL-53, como pode ser visualizado na figura 10.

Figura 10 - Espectros de infravermelho das amostras $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53 (Fe)}$ e $\text{Ti}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ obtido nas degradações de MB e MO



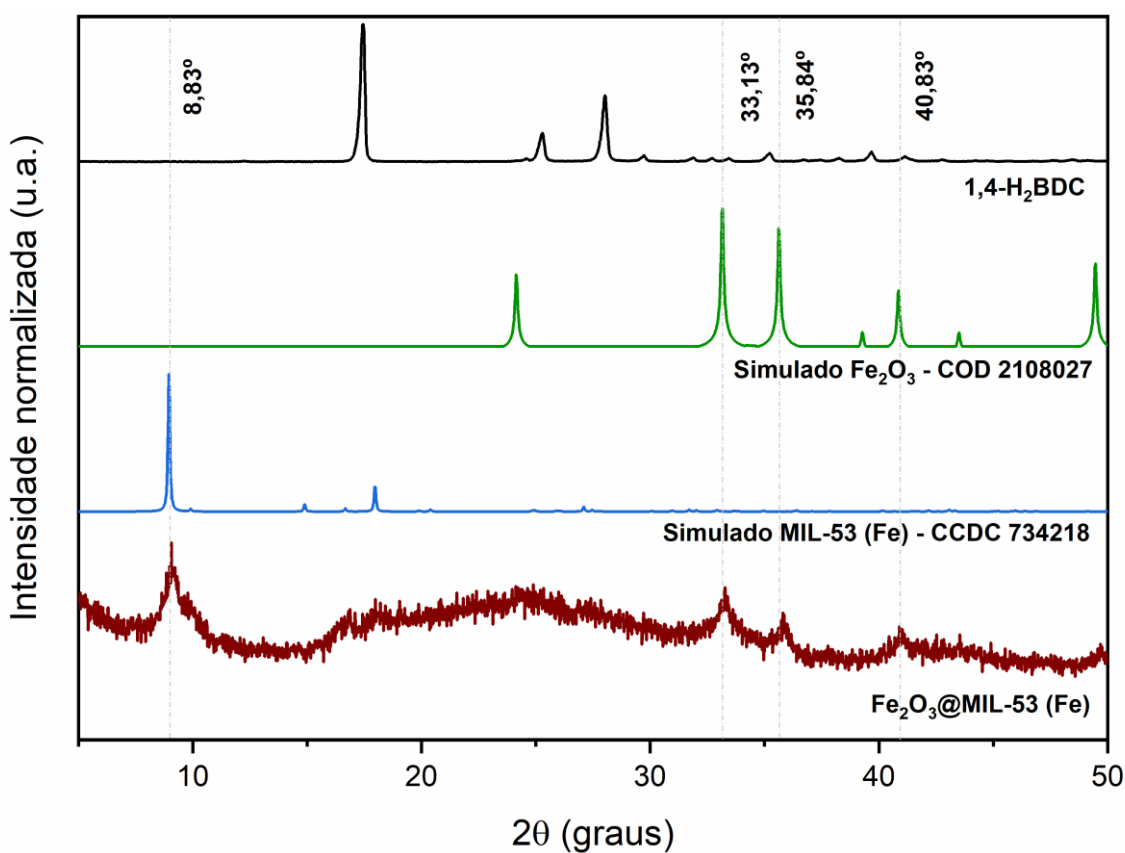
Fonte: O autor (2024).

As amostras de $\text{Ti}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ sintetizadas em meio reacional apresentaram forte diminuição nas bandas de $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ e $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ e um leve deslocamento dessas bandas para 1661 e 1394 cm^{-1} no caso da amostra $\text{Ti}@\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MB}$, e 1676 e 1395 cm^{-1} para $\text{Ti}@\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MO}$. Essas mudanças indicam a degradação dos sítios de coordenação da rede metalorgânica presente na amostra $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53 (Fe)}$, restando predominantemente a fase da hematita. O surgimento de outra banda em referência $\nu\text{ Fe-O}$ é bem evidenciada em 441 e 445 cm^{-1} nas amostras $\text{Ti}@\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MB}$ e $\text{Ti}@\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MO}$, respectivamente. As novas bandas $\nu\text{ Fe-O}$ podem indicar a formação de sítios octaédricos em referência à estrutura da hematita (Maccario et al., 2008).

5.1.2 Difração de raios-X (DRX)

Na figura 11, são apresentados os difratogramas do precursor do ligante puro, do compósito precursor $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53 (Fe)}$ e simulados.

Figura 11 - Difratograma da amostra preparada junto dos padrões simulados e difratograma do precursor do ligante orgânico, 1,4- H_2BDC



Fonte: O autor (2024).

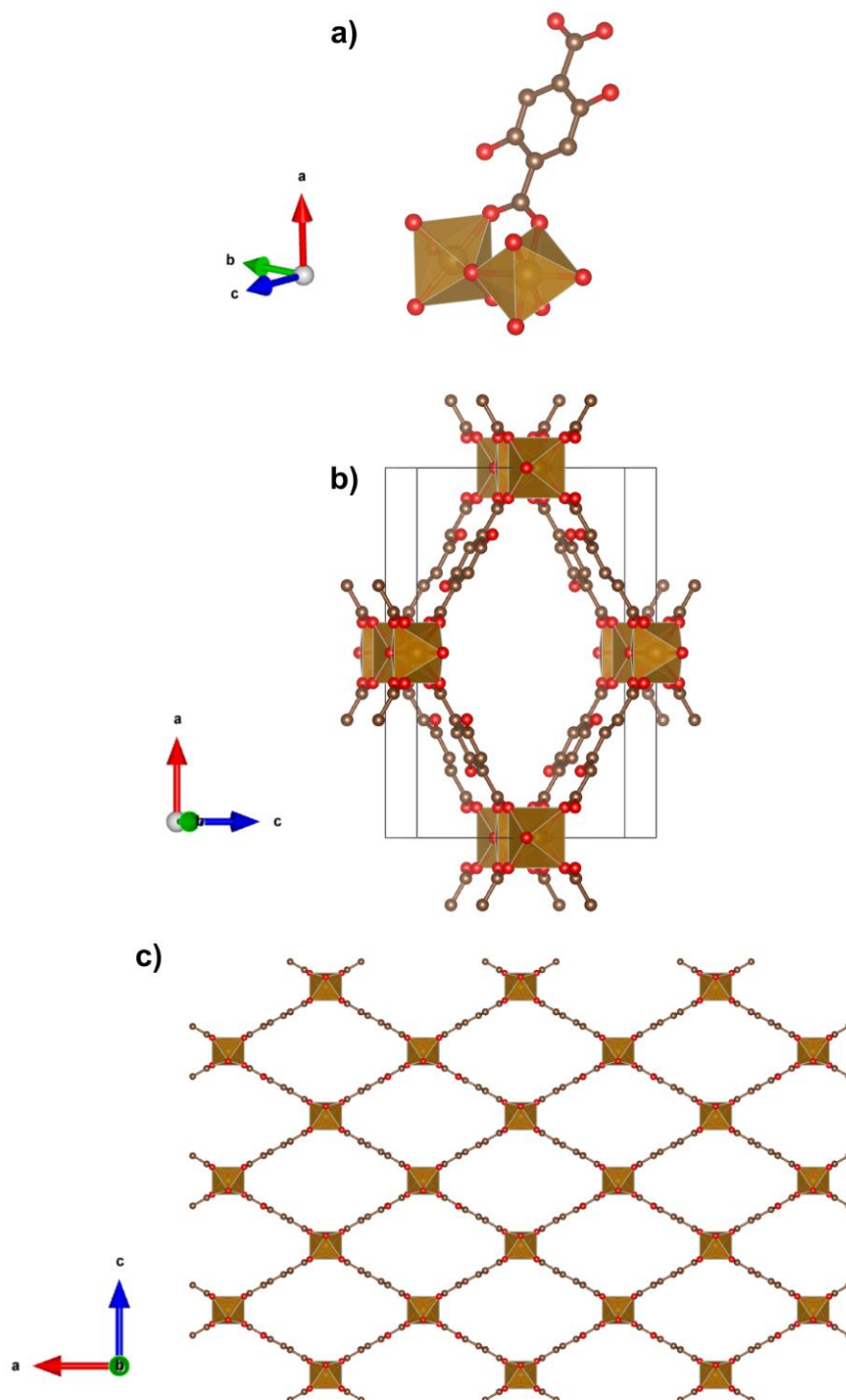
O padrão de difração experimental mostrou concordância com o padrão MIL-53 (Fe) – $(\text{OH})_2$, com base na ficha cristalográfica CCDC nº 734218 (Devic et al., 2010). Pode-se observar que o difratograma da amostra sintetizada não apresenta alta cristalinidade. Isso deve-se ao fenômeno “*breathing*”, ocorrido comumente em redes metalorgânicas formadas de íons de ferro com ligantes carboxilatos, como 1,4- H_2BDC . Este efeito acontece pelas diversas mudanças estruturais que podem ocorrer após adsorção-dessorção de moléculas hóspedes, principalmente do solvente e pelas

diferentes condições de síntese ao qual são submetidas (polaridade de solvente, temperatura, tempo etc.) (Alhamami et al., 2014; Formalik et al., 2020).

A presença de picos de difração em torno de $33,13^\circ$, $35,84^\circ$ e $40,83^\circ$ são atribuídos à hematita, de acordo com o padrão simulado Fe_2O_3 (hematita) de ficha cristalográfica COD nº 2108027 (Fabrykiewicz et al., 2017; Oliveira et al., 2023a). Assim, confirma-se a obtenção de um compósito $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53 (Fe)}$ pela presença das fases de hematita e da rede metalorgânica (pico de difração em $8,83^\circ$). Pelo método de Scherrer, o tamanho médio do cristalito para a amostra $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53 (Fe)}$, com base nos ângulos $8,83^\circ$, $33,13^\circ$ e $35,84^\circ$ foi de 68,6 nm.

A estrutura MIL-53 (Fe)-(OH)₂ é de retículo ortorrômbico, com grupo espacial Imma (74), com volume calculado de $1452,69 \text{ \AA}^3$. Outros valores dos componentes cristalográficos para essa célula unitária são: $a = 17,84100 \text{ \AA}$, $b = 6,87290 \text{ \AA}$, $c = 11,83900 \text{ \AA}$; ângulos nos valores de $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. A estrutura é caracterizada pela formação de clusters do tipo octaédricos através da coordenação dos grupos carboxilatos do ligante aos átomos de ferro, que se encontram em modo de coordenação bidentado em ponte, em conformidade com o trabalho de Devic e colaboradores (Devic et al., 2010). Na figura 12 podem ser visualizados o cluster de ferro coordenado à molécula do ligante (figura 12a), a célula unitária (figura 12b) e sua estrutura tridimensional no eixo b (figura 12c).

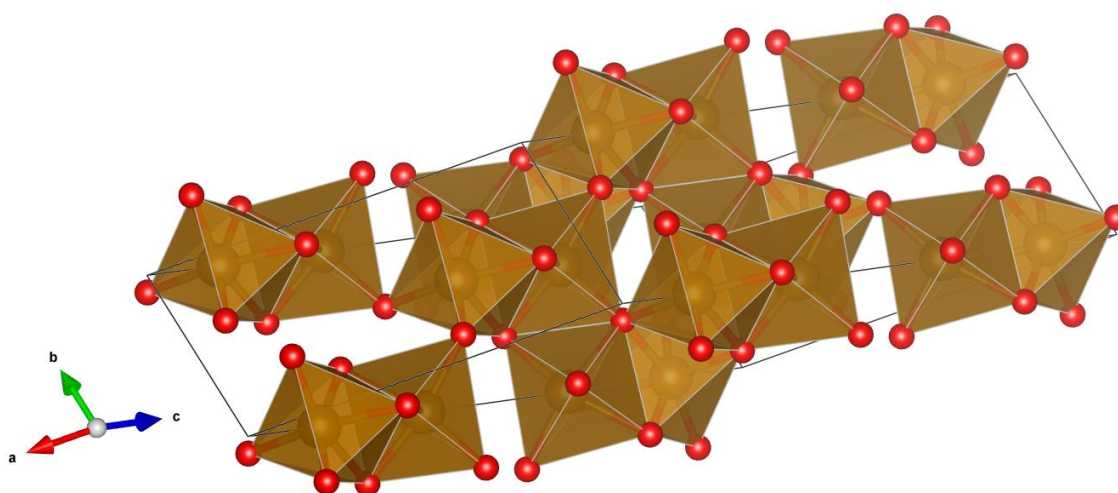
Figura 12 - Representação da a) coordenação do cluster de ferro com ligante orgânico, b) célula unitária ortorrômbica e c) rede de coordenação parcialmente estendida no eixo b



Fonte: O autor (2024).

O padrão simulado Fe_2O_3 (figura 13) possui estrutura octaédrica, de retículo monoclinico, com grupo espacial $C2/c$, parâmetros da célula unitária de $a = 9,61865 \text{ \AA}$, $b = 5,03554 \text{ \AA}$ e $c = 13,75158 \text{ \AA}$, volume de $201,348623 \text{ \AA}^3$, e ângulos nos valores de $\alpha = \gamma = 90^\circ$ e $\beta = 162,4043^\circ$.

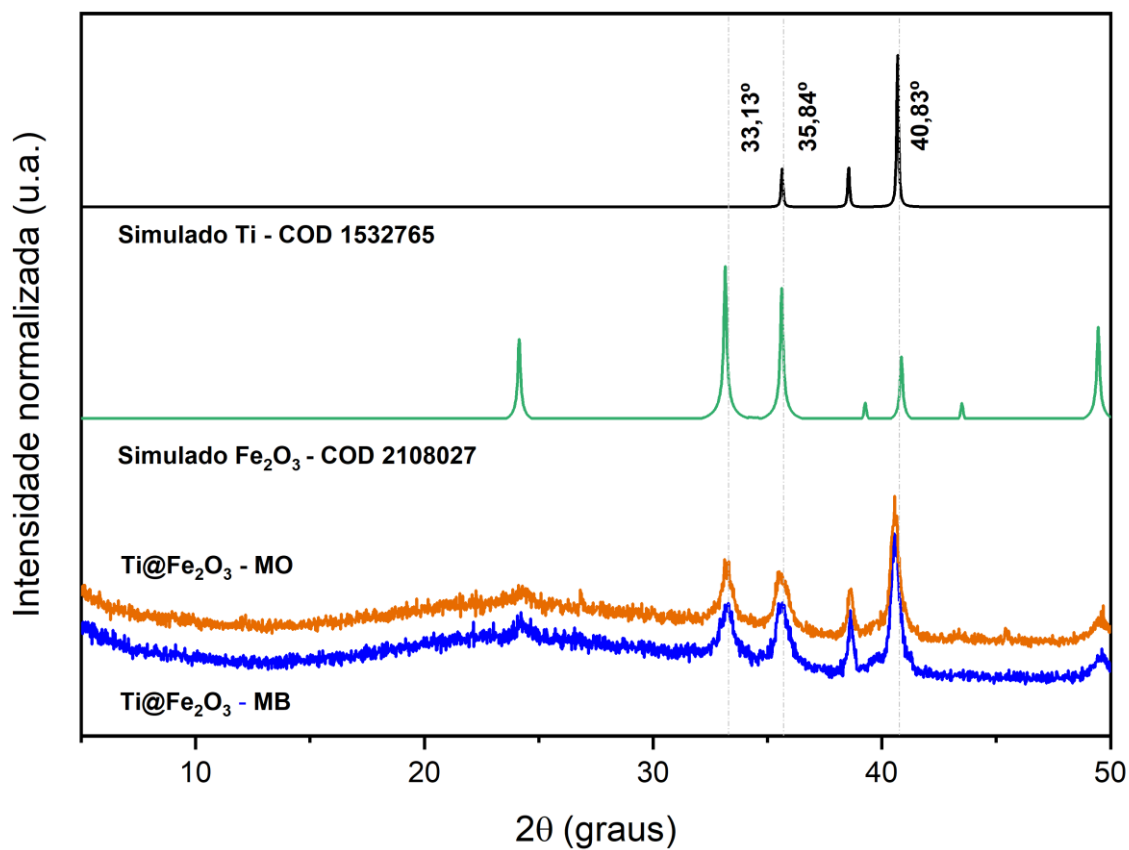
Figura 13 - Representação da estrutura Fe_2O_3



Fonte: O autor (2024).

Os difratogramas para as amostras de $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$, formadas *in situ* durante a degradação de MB e MO via reação sono-Fenton-like e seu padrão simulado, são apresentados na figura 14.

Figura 14 – Difrátogramas das amostras Ti@Fe₂O₃-MB e Ti@Fe₂O₃-MO e seus padrões simulados



Fonte: O autor (2024).

Os difratogramas das amostras Ti@Fe₂O₃-MB e Ti@Fe₂O₃-MO apresentam concordância com o padrão simulado para hematita da ficha cristalográfica COD nº 2108027 (Fabrykiewicz et al., 2017).

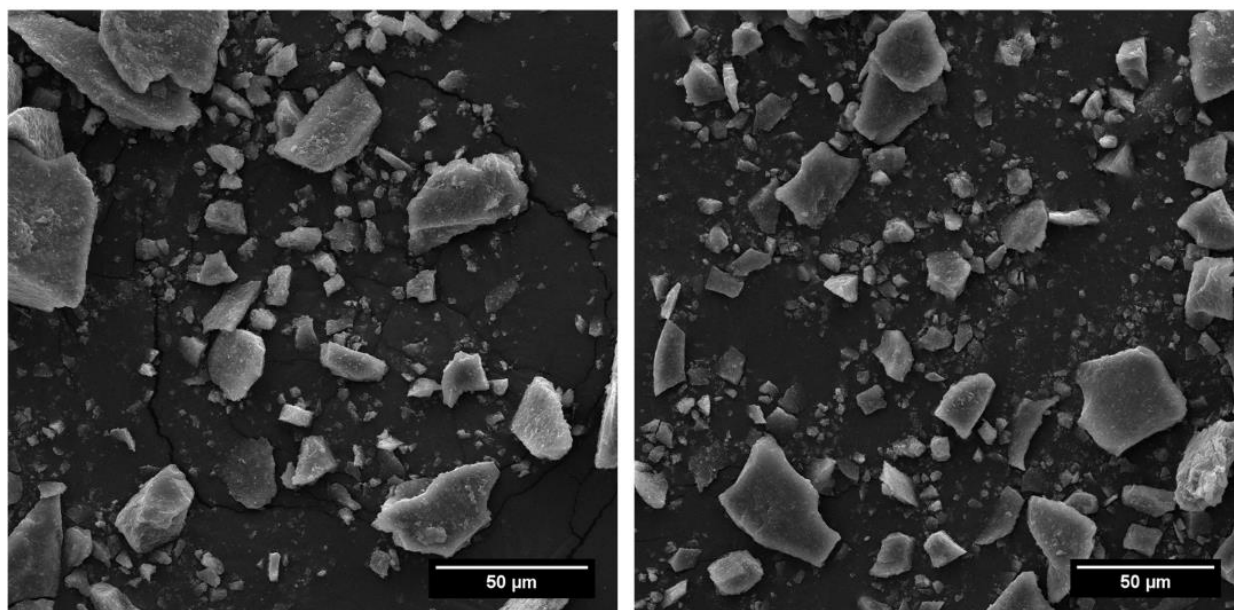
As amostras $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$ obtidas demonstraram a degradação do pico de baixo ângulo em $8,83^\circ$, alusivo a fase da MOF do precursor utilizado, preservando-se apenas os picos referente a hematita em $33,13^\circ$ e $35,84^\circ$. Outro pico associado à hematita, em $40,83^\circ$ do precursor, observou-se um leve deslocamento para $40,54^\circ$, passando a ter maior intensidade no difratograma das amostras de $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$. O pico em $38,61^\circ$ confirma a presença de titânio metálico na estrutura (Novoselova et al., 2004). Essas mudanças observadas nos difratogramas das amostras de $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3\text{-MB}$ e $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3\text{-MO}$ indicam a formação de um suporte de Fe_2O_3 com deposição partículas de Ti^0 em sua superfície.

O tamanho médio do cristalito para a amostra $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3\text{-MB}$, seguindo o método de Scherrer, foi de 25,9 nm com base nos ângulos $33,17^\circ$, $35,69^\circ$ e $40,58^\circ$. Para amostra $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3\text{-MO}$, foi de 26,1 nm com base nos ângulos $33,17^\circ$, $35,53^\circ$ e $40,52^\circ$.

5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS)

A figura 15 apresenta as micrografias da amostra $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@MIL-53 (Fe)}$. A partir das micrografias obtidas, determinou-se o tamanho médio das partículas. O mapeamento realizado por EDS e a distribuição das partículas desta e das próximas amostras discutidas nesta seção podem ser visualizados no apêndice A.

Figura 15 - Micrografias do precursor $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53 (Fe)}$

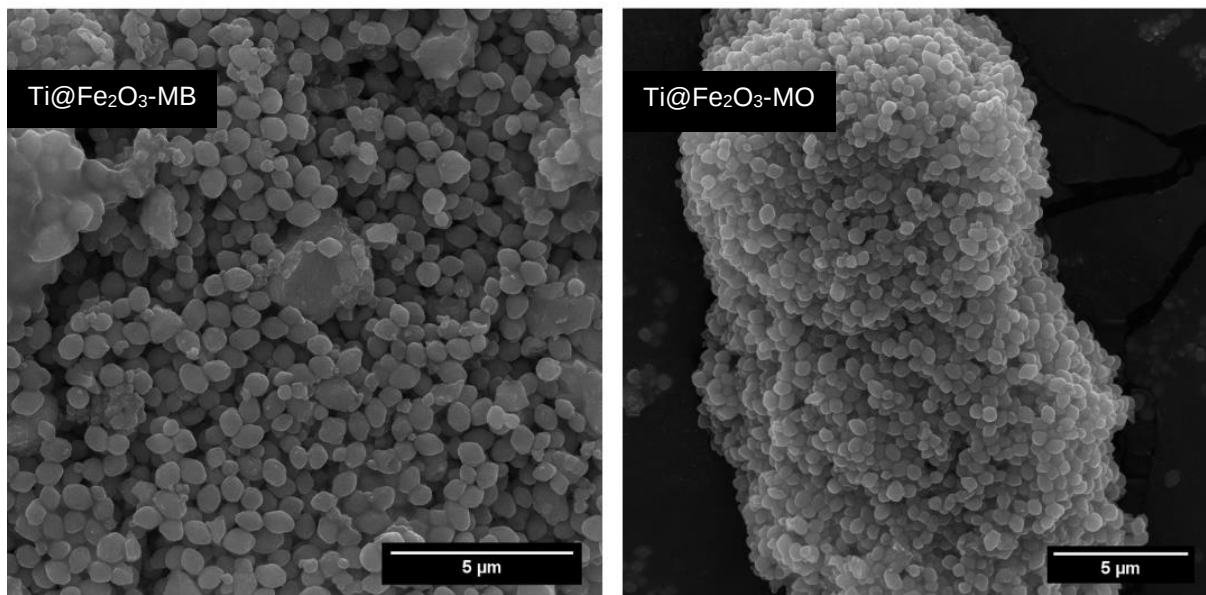


Fonte: O autor (2024).

A micrografia da amostra de $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53 (Fe)}$ exibe aglomerados irregulares, com 0,8 a 50 μm de comprimento e tamanho médio de $13,85 \pm 9,60 \mu\text{m}$. As imagens de EDS demonstraram a presença de carbono, oxigênio e ferro, com suas representações em porcentagem em massa de 62%, 28,9% e 8,7%, respectivamente.

As micrografias das amostras de $\text{Ti}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ sintetizadas in situ foram identificadas como $\text{Ti}@\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MB}$ e $\text{Ti}@\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MO}$ (figura 16) para os materiais obtidos durante a degradação de MB e MO, nesta ordem.

Figura 16 - Micrografias das amostras $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3\text{-MB}$ e $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3\text{-MO}$



Fonte: O autor (2024).

As duas micrografias demonstraram uma mudança de morfologia quando comparadas com o precursor utilizado para síntese em meio reacional. A morfologia é bem definida, identificando-se o surgimento de partículas em formato de elipse na superfície do material. Essas partículas possuem tamanho entre 0,45-1 µm de comprimento e tamanho médio de $0,752 \pm 0,096$ µm para $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3\text{-MB}$ e tamanho entre 0,4-0,85 µm de comprimento e tamanho médio de $0,624 \pm 0,14$ µm para $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3\text{-MO}$. A tabela 3 mostra as porcentagens em massa para os elementos identificados no mapeamento por EDS das amostras $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3\text{-MB}$ e $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3\text{-MO}$.

Tabela 3 - Resultados do EDS das amostras sintetizadas *in situ*

Catalisadores	Ti@Fe ₂ O ₃ – MB	Ti@Fe ₂ O ₃ – MO
C (%)	50,2	44,3
O (%)	24,6	31,8
Fe (%)	16,6	15,5
Ti (%)	8,6	8,4

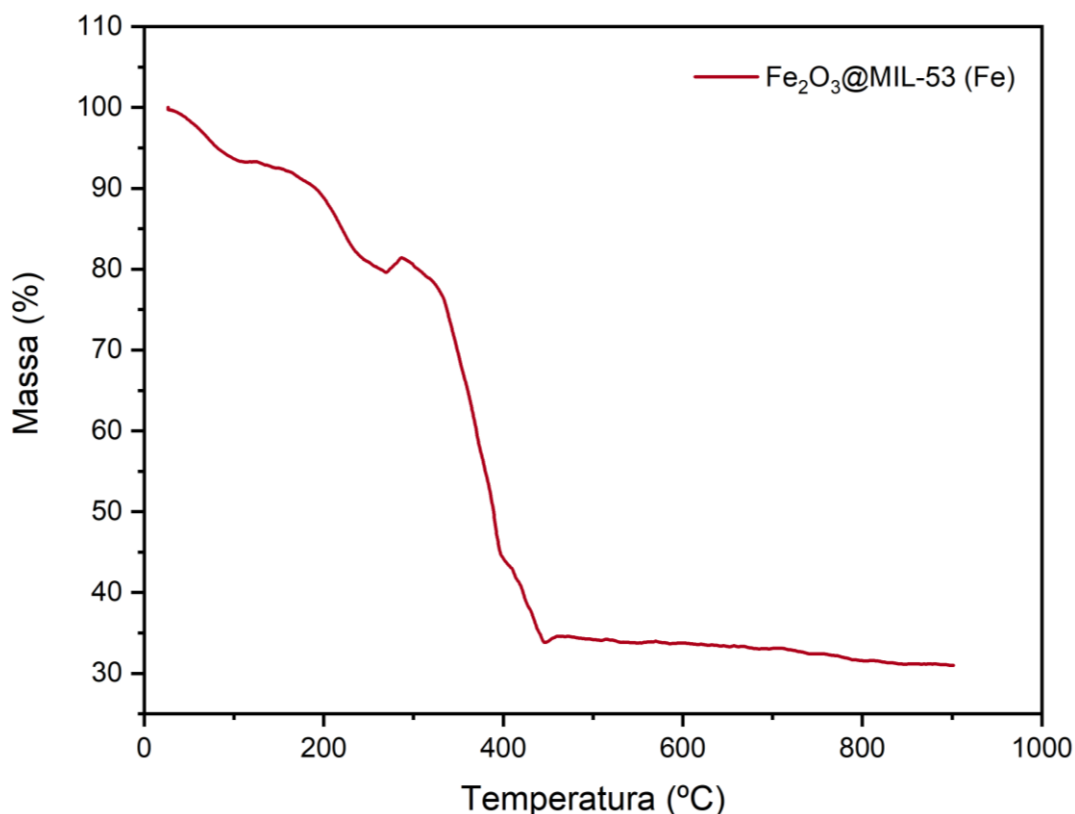
Fonte: O autor (2024).

Por meio do mapeamento MEV-EDS percebeu-se uma uniformidade na distribuição dos elementos para as duas amostras. A presença de titânio pode ser visualizada em toda a extensão das micrografias, diferentemente das micrografias do precursor Fe₂O₃@MIL-53 (Fe), nas quais não se apresenta titânio (apêndice A). Portanto, as micrografias e os dados por EDS exibem uma padronização para a amostra Ti@Fe₂O₃, mesmo que a síntese ocorra na presença de diferentes corantes.

5.1.4 Análise termogravimétrica (TGA)

O termograma obtido para amostra de Fe₂O₃@MIL-53 (Fe) está representado na figura 17.

Figura 17 - Análise termogravimétrica para a amostra Fe₂O₃@MIL-53 (Fe)



Fonte: O autor (2024).

A curva de TGA da amostra apresenta perda de massa de 6,34% até 100 °C, provavelmente indicando evaporação de água (Oliveira et al., 2023a). A perda de massa de 13,7% entre 108 e 270 °C pode corresponder a remoção de DMF na estrutura (Ghasemzadeh et al., 2019). A perda mais significativa inicia-se em 300 °C, em decorrência da degradação térmica do ligante orgânico (46,6%), resultando em formação de óxidos de ferro (Navarathna et al., 2020). A massa restante (33,8%) pode ser do óxido de ferro (Fe₂O₃), formado pelo tratamento térmico.

5.1.5 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

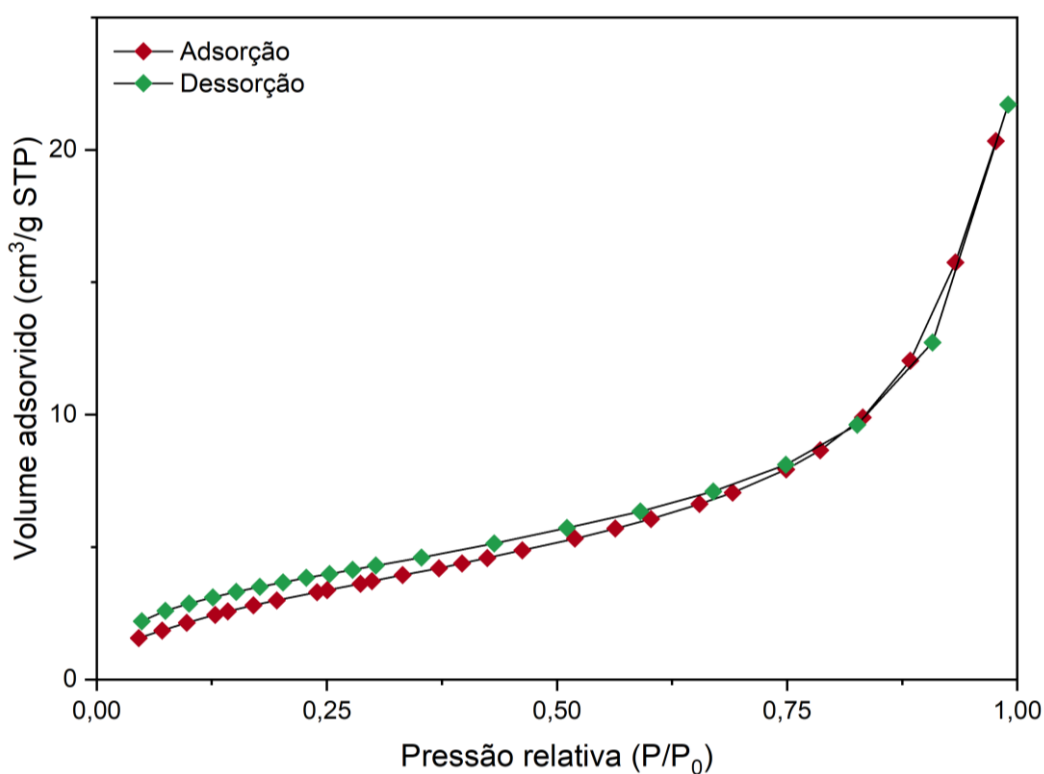
ICP-OES é uma técnica comumente usada para mensurar teor de metais em catalisadores. De acordo com os resultados obtidos, o teor de ferro para uma massa

de 20 mg do precursor $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53 (Fe)}$ é de $4,44 \times 10^{-5}$ mol, com peso (%) de 12,40. Logo, pelos valores obtidos, indica-se que grande parte do material é composto por parte orgânica, proveniente dos ligantes orgânicos.

5.1.6 Análise da área de superfície e porosidade

A isoterma de BET construída a partir de adsorção e dessorção de N_2 para $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53 (Fe)}$ (figura 18) são consideradas quase reversíveis, assemelhando-se a isotermas do tipo II, segundo a classificação da IUPAC (Thommes et al., 2015).

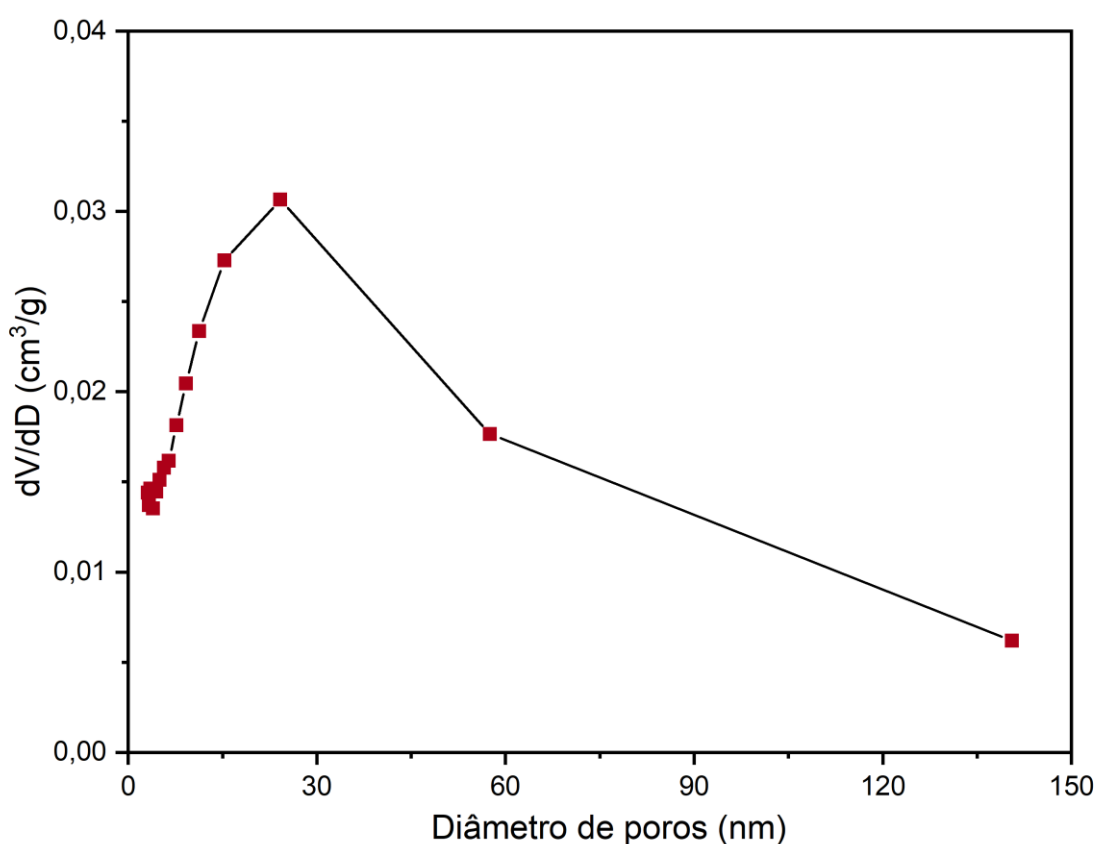
Figura 18 - Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para a amostra $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53 (Fe)}$



Fonte: O autor (2024).

A área superficial determinada pelo modelo BET (Brunauer et al., 1940) para o precursor $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53 (Fe)}$ foi de $13,03 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. A distribuição de poros do material obtido foi analisada pelo método BJH (Barrett et al., 1951). A distribuição porosa apresentou predominante poros mesoporosos, que é de 2 a 50 nm de acordo com a IUPAC (Sing et al., 1985). O tamanho de poro para a amostra $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53 (Fe)}$ é de 10,31 nm, com volume de $0,031 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. A figura 19 apresenta a distribuição de tamanho de poro.

Figura 19 - Distribuição de tamanho de poro para $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53 (Fe)}$



Fonte: O autor (2024).

5.2 Mecanismo de formação do catalisador Ti@Fe₂O₃

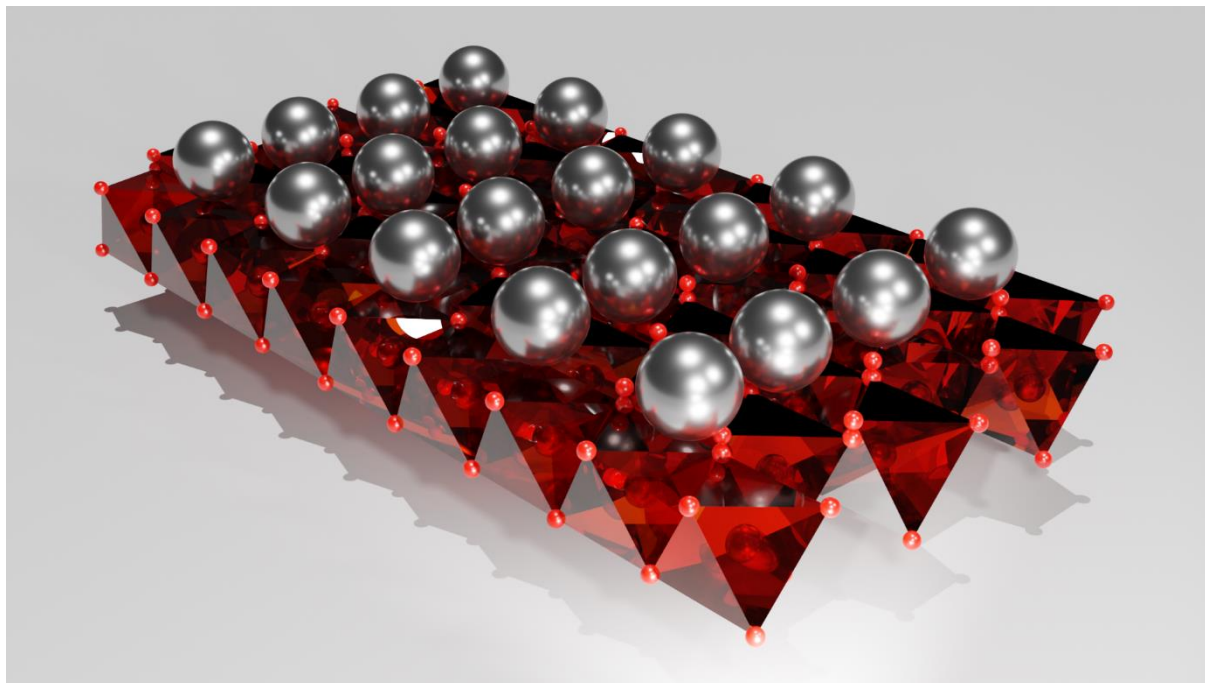
A formação do catalisador Ti@Fe₂O₃ sustenta-se em dois processos diferentes ocorrendo no meio reacional: (I) degradação dos ligantes orgânicos e colapso da estrutura metalorgânica; (II) deposição de partículas de titânio.

O tratamento de redes metalorgânicas por agentes oxidantes como H₂O₂ permite a purificação da estrutura quando o material é imerso em baixa concentração do agente oxidante, ou a decomposição parcial e total da parte orgânica da MOF, por meio de concentrações mais altas (Nguyen & Nguyen, 2014; Quang et al., 2020). Durante a degradação dos corantes, os radicais [•]OH gerados por reação sono-Fenton-like heterogênea e sonocatalítica decompõem os ligantes orgânicos do compósito Fe₂O₃@MIL-53 (Fe), ocasionando o colapso da rede metalorgânica, restando predominantemente a fase de Fe₂O₃ do material, na qual foi confirmado por FTIR e DRX.

O H₂O₂ em contato com metais pode causar uma corrosão química, principalmente em titânio metálico (Savino et al., 2022; Tengvau et al., 1989; van den Meerakker et al., 2002). Logo, supõe-se que, por meio da corrosão química proporcionada por H₂O₂ na sonda do sonicador, há uma liberação de partículas de titânio na solução. Essas partículas possuem uma fina camada oxidada em sua superfície, na qual é chamada de camada de passivação. Essa camada de passivação é formada por TiO₂, sendo facilmente formada na superfície da partícula por apresentar maior estabilidade do que Ti⁰ (Sato et al., 2023). No entanto, pesquisadores da área alegam que, por sonicação, a camada de passivação é removida das superfícies metálicas (Alkire & Perusich, 1983; R. Wang & Kido, 2008). Dessa forma, as ondas ultrassônicas retiram a camada oxidada da partícula, expondo a superfície de Ti⁰. Essas partículas são finalmente depositadas na superfície da hematita, obtendo-se assim o catalisador Ti@Fe₂O₃.

O MEV evidenciou uma mudança de morfologia e o surgimento dessas novas partículas na superfície dos aglomerados. O mapeamento por EDS indica a presença de titânio nessas partículas, corroborando o mecanismo proposto para a formação do material. A figura 20 ilustra uma representação tridimensional do catalisador formado.

Figura 20 - Representação 3D do catalisador $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$



Fonte: O autor (2024).

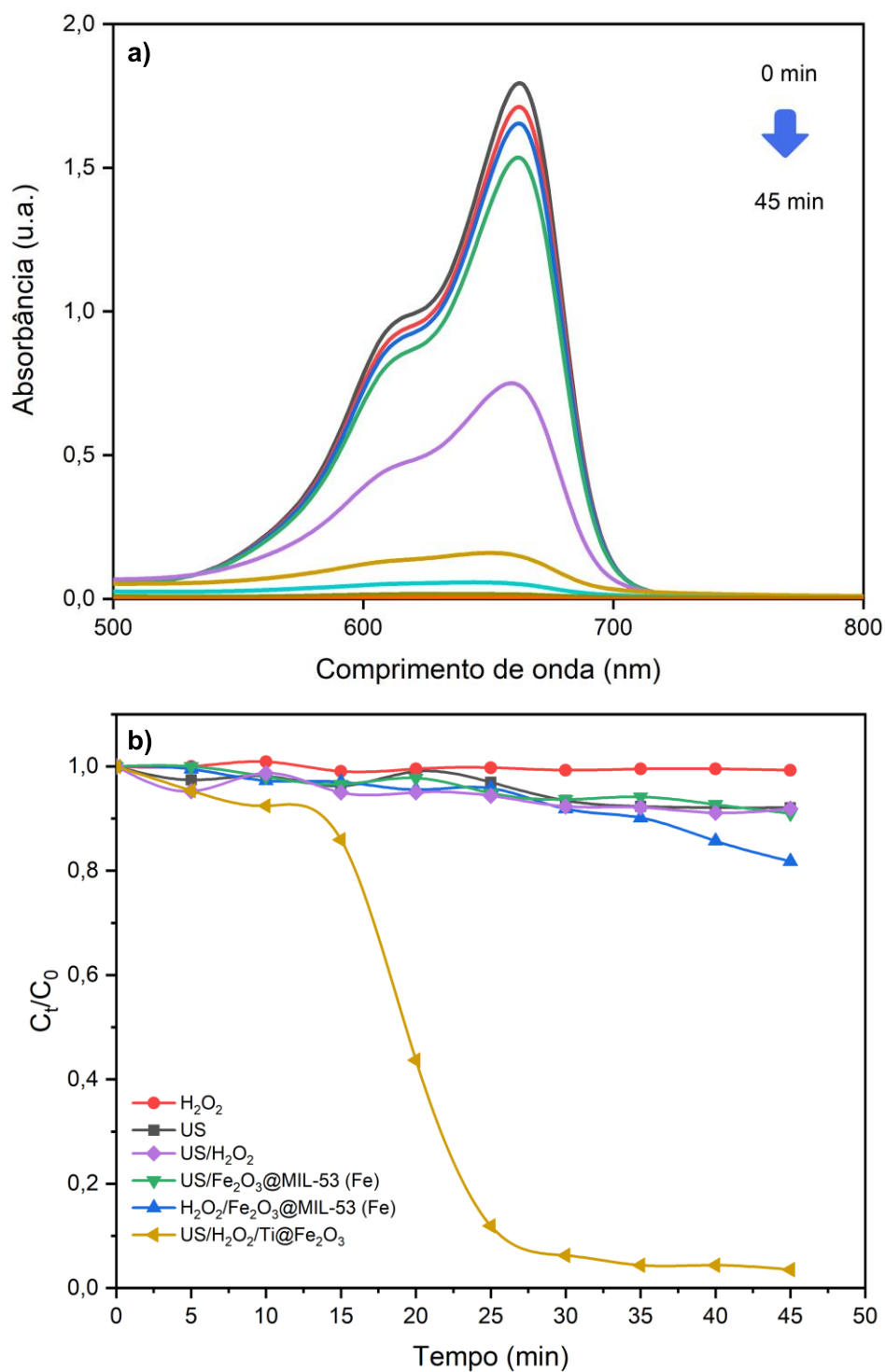
5.3 Avaliação da degradação dos corantes orgânicos MB e MO com uso do catalisador $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$

O compósito precursor $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53 (Fe)}$ e o catalisador $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$ obtido *in situ* foram avaliados para degradação de MB e MO em diferentes parâmetros. Considerando que a formação do catalisador $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$ foi realizada em meio reacional, especificamente com presença de US e H_2O_2 , sua atividade foi testada apenas para esse sistema. Para confirmar a obtenção de um material ativo e obtido *in situ* via reação sono-Fenton-like, o compósito $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53 (Fe)}$ foi testado em sistemas que não dispunham de uma combinação de US com H_2O_2 , ou seja, apenas US ou H_2O_2 , considerando que a formação do catalisador $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$ ocorre na presença do precursor em US e H_2O_2 . O comportamento da degradação dos corantes aniônico e catiônico sem a presença do compósito precursor e do catalisador

Ti@Fe₂O₃ também foi investigado.

Nos estudos da degradação de MB, a adsorção no período de 30 min na superfície do precursor Fe₂O₃@MIL-53 (Fe) foi de 1,4%. Sob irradiação ultrassônica 45 min juntamente à presença de H₂O₂, o catalisador Ti@Fe₂O₃ foi formado, obtendo-se uma eficiência de 96% na degradação de MB. O monitoramento da diminuição da banda em $\lambda_{\text{max}} = 663 \text{ nm}$ confirmou a eficácia do processo (figura 21a). A eficiência para a degradação de MB para os sistemas com o precursor Fe₂O₃@MIL-53 (Fe) é relativamente baixa, sendo 9% e 18% para US/Fe₂O₃@MIL-53 (Fe) e H₂O₂/Fe₂O₃@MIL-53 (Fe), respectivamente. A degradação de MB sob H₂O₂, US e US/H₂O₂ foi de 1%, 8% e 8%, especificamente nesta ordem. A diferença na eficiência de degradação entre os sistemas mencionados no intervalo de 45 min pode ser observada na figura 21b.

Figura 21 - a) Espectro de absorção de UV-Vis do corante e b) curva de eficiência de degradação (C_t/C_0) de MB em diferentes sistemas. (Condições experimentais: [MB] = 25 mg/L (100 mL), 0,6 mL H_2O_2 35%, $[Fe_2O_3@MIL-53 (Fe)]$ = 20 mg, amplitude = 60%, $T = 25 \pm 1^\circ C$ e $pH = 7$)

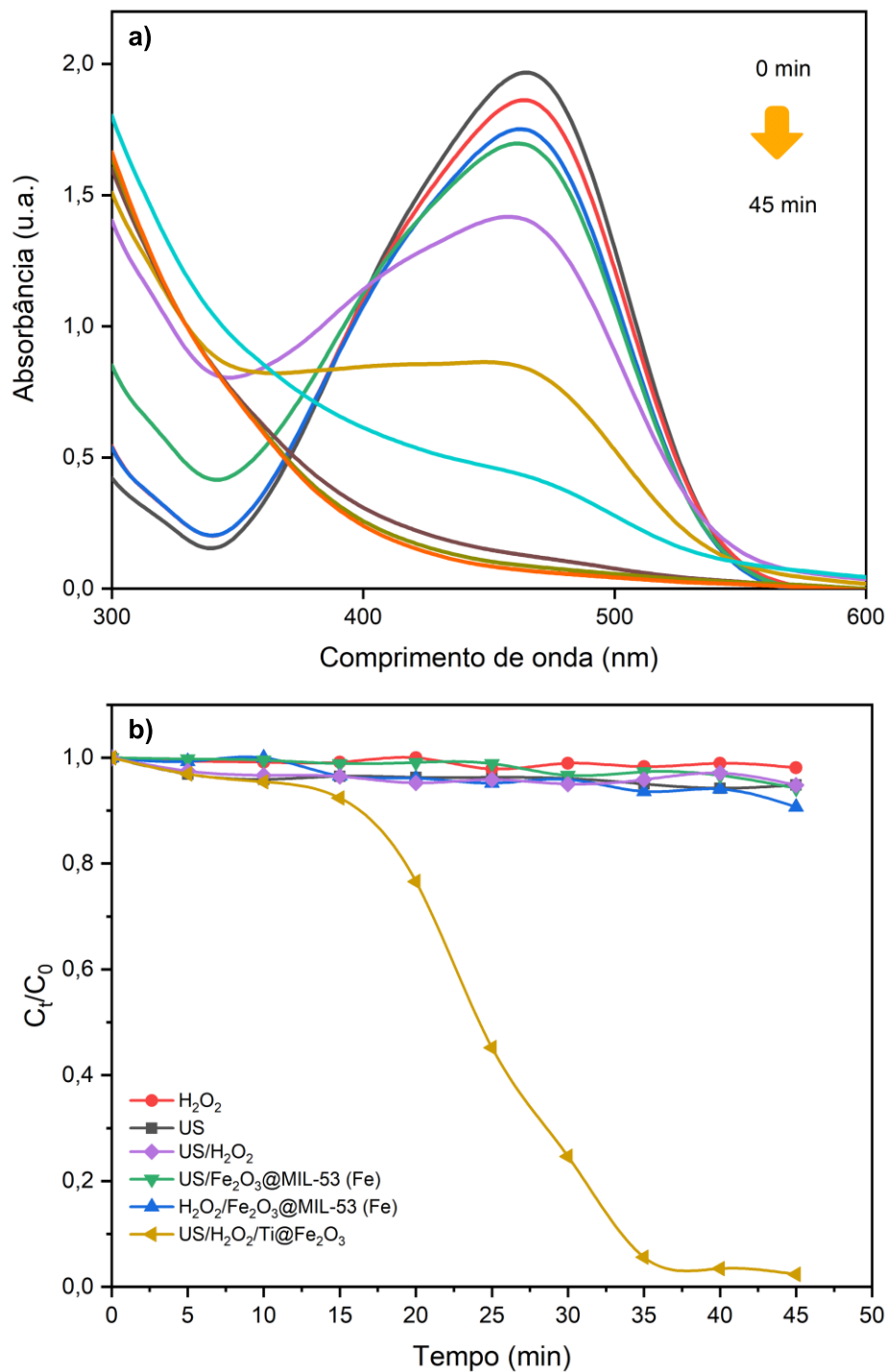


Fonte: O autor (2024).

Para análise do corante MO, a adsorção no período de equilíbrio adsorção/sorção foi de 7% na superfície do precursor $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53 (Fe)}$. A maior quantidade de corante aniônico adsorvida no material justifica-se em função de duas possíveis vias: (I) pela atração eletrostática, na qual o corante aniônico interage com os clusters metálicos; (II) por interação ácido-base de Lewis, na qual a base de Lewis ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$) interage com os sítios de Fe no precursor $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53 (Fe)}$ (Ghosh & Das, 2020). Além desses fatores, a interação π - π entre os anéis de benzeno dos corantes orgânicos e do ligante carboxilato da rede metalorgânica presente no composto precursor pode ser um fator significativo para adsorção, como relatado em outros trabalhos (Haque et al., 2011; Shahnawaz Khan et al., 2020).

Com o fornecimento de radiação ultrassônica, a adição de H_2O_2 e o uso do catalisador $\text{Ti}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ formado em meio reacional, a intensidade da banda em $\lambda_{\text{max}} = 466 \text{ nm}$ diminuiu semelhantemente ao corante catiônico, com degradação de 98% (figura 22a). Os sistemas com o precursor $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53 (Fe)}$ foram de 6% ($\text{US}/\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53 (Fe)}$) e 9% ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53 (Fe)}$). A degradação do corante MO em H_2O_2 e US sem a presença do precursor e do catalisador $\text{Ti}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ é baixa, com porcentagem de remoção de corante de apenas 2% na presença de H_2O_2 e 5% com inserção de ondas ultrassônicas na solução aquosa. No sistema $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$ apresentou a eficiência foi de 5%. A diferença da degradação entre os diferentes sistemas mencionados para o corante MO podem ser observados na figura 22b.

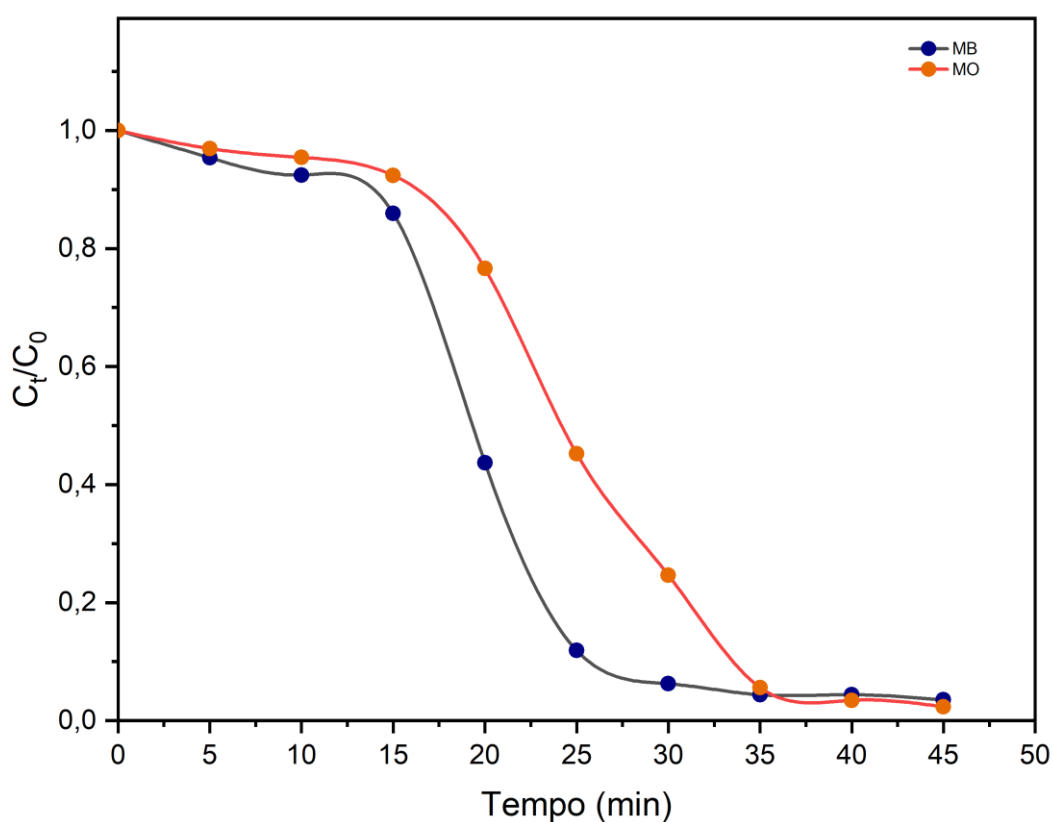
Figura 22 - a) Espectro de absorção de UV-Vis do corante e b) curva de eficiência de degradação (C_t/C_0) de MB em diferentes sistemas. (Condições experimentais: $[MO] = 25 \text{ mg/L}$ (100 mL), 0,6 mL H_2O_2 35%, $[\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53 (Fe)}] = 20 \text{ mg}$, amplitude = 60%, $T = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 7$)



Fonte: O autor (2024).

O catalisador $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$ apresentou alta capacidade para remoção do corante orgânico catiônico (azul de metileno) e aniônico (alaranjado de metila) (figura 23), mesmos com as diferenças dos corantes em relação ao tamanho da molécula, composição estrutural e cargas elétricas do corante (Kamal et al., 2020). A diferença das soluções antes e depois de degradadas pode ser visualizada no apêndice B.

Figura 23 - Comparação das mudanças de concentração (C_0/C_t) de MB e MO com uso do sistema $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$



Fonte: O autor (2024).

5.3.1 Estudo dos parâmetros cinéticos

Os parâmetros cinéticos para reações de degradação via sono-Fenton-like foram estudados para todos os sistemas de degradação do azul de metileno e do alaranjado de metila. Os dados obtidos foram testados para os principais modelos utilizados para estudos cinéticos de degradação, que são os modelos de ordem zero e pseudo-primeira ordem (Feng et al., 2004; Laipan et al., 2016; Lin & Gurol, 1998; Son et al., 2009), expressos na eq. (12) e eq. (13).

$$C_0 - C_t = kt \quad (12)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = kt \quad (13)$$

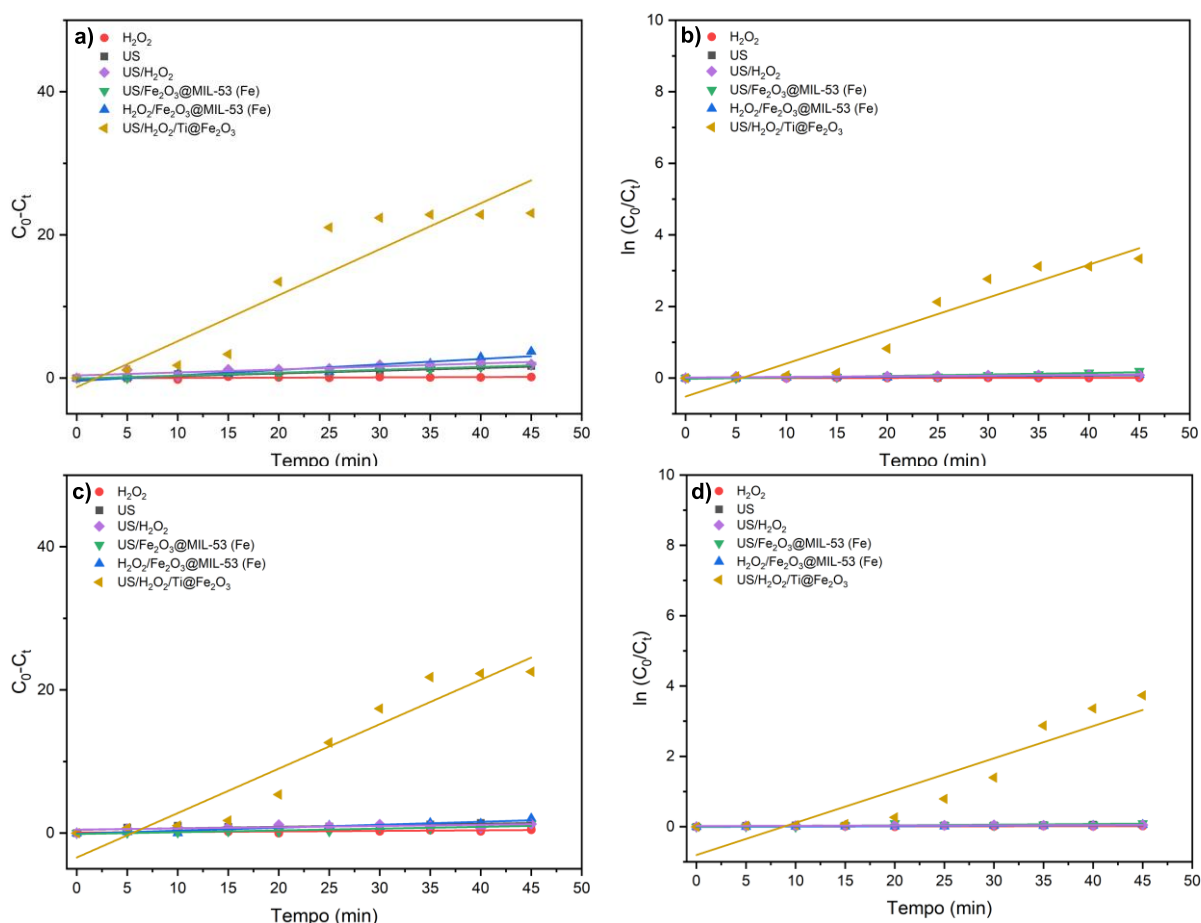
onde C_0 e C_t é a concentração inicial e a concentração em determinado tempo durante a remoção do corante no processo de degradação. O termo k é a constante de velocidade, e t é o tempo da reação. O tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) (tempo necessário para a concentração do reagente diminuir até a metade do seu valor inicial) dos modelos de ordem zero e pseudo-primeira ordem foi estimado pelas seguintes equações:

$$t_{1/2} = \frac{C_0}{2k} \quad (14)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (15)$$

Utilizando gráficos de $C_0 - C_t$ (ordem zero) e $\ln(C_0/C_t)$ (pseudo-primeira ordem) em relação ao tempo de degradação (min) (figura 24), foi possível obter os valores de k e $t_{1/2}$ para todos os sistemas a partir de uma regressão linear dos dados experimentais.

Figura 24 - Curva cinética da ordem zero e pseudo-primeira ordem para degradação de (a,b) MB e (c,d) MO. (Condições experimentais: [Corante] = 25 mg/L (100 mL), 0,6 mL H₂O₂ 35%, [Fe₂O₃@MIL-53 (Fe)] = 20 mg, T = 25 ± 1 °C e pH = 7)



Fonte: O autor (2024).

Os ajustes dos dados experimentais para a degradação do azul de metileno obtiveram melhor representatividade no modelo de pseudo-primeira ordem, com coeficiente de correlação (r) de 0,95239, enquanto o alaranjado de metila adequou-se ao modelo de ordem zero, com r de 0,95989, para o sistema de maior eficiência de degradação (US/H₂O₂/Ti@Fe₂O₃). O valor limite aceitável de r encontra-se nos intervalos de 0,8 a 1, sendo mais relevante quando se aproxima de 1 (Liang et al., 2019; Tetteh et al., 2021). Logo, os valores encontram-se de acordo com a literatura (Chaker et al., 2021; Garg et al., 2020).

O estudo cinético de degradação forneceu uma visão mais ampla da

capacidade e confiabilidade dos componentes da reação. Dessa forma, pelos testes realizados, as constantes de velocidade seguiram a ordem: H_2O_2 ($0,0002 \text{ min}^{-1}$) < US ($0,0018 \text{ min}^{-1}$) < US/ H_2O_2 ($0,0019 \text{ min}^{-1}$) < US/ Fe_2O_3 @MIL-53 (Fe) ($0,0037 \text{ min}^{-1}$) < $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ @MIL-53 ($0,00446 \text{ min}^{-1}$) < US/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$ ($0,07414 \text{ min}^{-1}$). Os dados cinéticos completos, incluindo o $t_{1/2}$, são apresentados na tabela 4.

Tabela 4 - Dados cinéticos obtidos para reações de degradação de MB sob diferentes sistemas

Tipo de processo	Constante de Velocidade (k, min^{-1})	Tempo de meia vida ($t_{1/2}$, min)
Apenas US	0,0018	378,7
H_2O_2	0,0002	4507,2
US/H_2O_2	0,0019	371,3
US/Fe_2O_3@MIL-53 (Fe)	0,0037	187,2
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$@MIL-53 (Fe)	0,00446	155,4
US/$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$	0,07414	9,35

Fonte: O autor (2024).

As constantes de velocidade de ordem zero para a degradação de alaranjado de metila apresentaram os seguintes valores: H_2O_2 ($0,01 \text{ min}^{-1}$) < US ($0,0278 \text{ min}^{-1}$) < US/ H_2O_2 ($0,0278 \text{ min}^{-1}$) < US/ Fe_2O_3 @MIL-53 (Fe) ($0,0289 \text{ min}^{-1}$) < $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ @MIL-53 ($0,0456 \text{ min}^{-1}$) < US/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$ ($0,5011 \text{ min}^{-1}$). Os parâmetros cinéticos adquiridos estão disponíveis na tabela 5.

Tabela 5 - Dados cinéticos obtidos para reações de degradação de MO sob diferentes sistemas

Tipo de processo	Constante de Velocidade (k, mg.L⁻¹.min⁻¹)	Tempo de meia vida (t_{1/2}, min)
Apenas US	0,0278	439,2
H₂O₂	0,01	1192,5
US/H₂O₂	0,0278	436,5
US/Fe₂O₃@MIL-53 (Fe)	0,0289	392,1
H₂O₂/Fe₂O₃@MIL-53 (Fe)	0,0456	242,01
US/H₂O₂/Ti@Fe₂O₃	0,5011	23,1

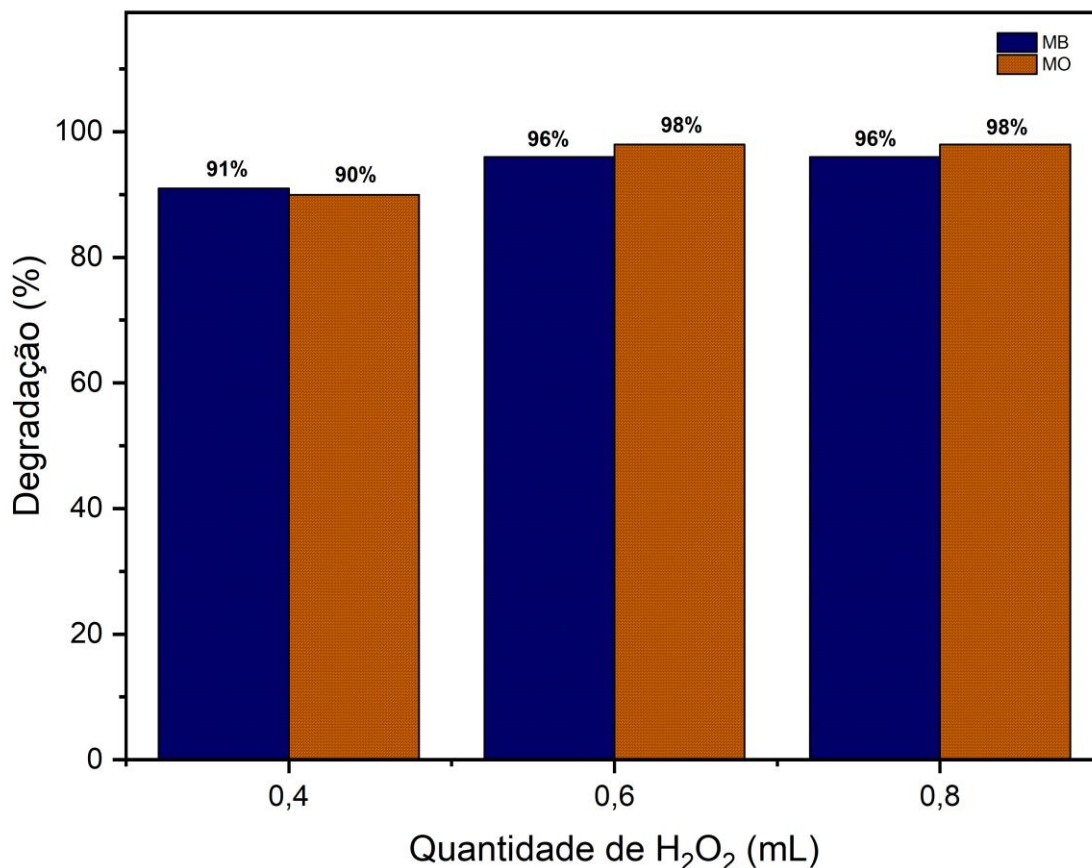
Fonte: O autor (2024).

Com base nas informações fornecidas pelos modelos cinéticos, é notório que a combinação entre os sistemas US/H₂O₂/Ti@Fe₂O₃ para degradação de MB e MO apresentou maior efeito sinérgico. A combinação de US juntamente ao H₂O₂ aumenta a geração de radicais reativos. Quanto maior o número de espécies oxidativas liberadas em solução, maior será a eficiência de degradação do sistema; consequentemente, maior será a mineralização do poluente.

5.3.2 Efeito da quantidade de H₂O₂

A produção de radicais oxidantes altamente reativos é de grande importância, visto que desempenham funções importantes no processo de degradação (C. Li et al., 2021; L. Xu et al., 2020b). A quantidade de H₂O₂ presente em solução determina como ocorre a remoção dos corantes em reações sono-Fenton-like. Dessa forma, foi avaliado o efeito da quantidade de H₂O₂ nas faixas de 0,4-0,8 mL para degradação de MB e MO no sistema US/H₂O₂/Ti@Fe₂O₃. Os resultados podem ser observados na figura 25.

Figura 25 - Efeito da quantidade de H_2O_2 na remoção de MB e MO. (Condições experimentais: [Corante] = 25 mg/L (100 mL), 0,6 mL H_2O_2 35%, $[\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53 (Fe)}] = 20$ mg, amplitude = 60%, $T = 25 \pm 1$ °C, pH = 7).



Fonte: O autor (2024).

Analizando a degradação do azul de metileno, à medida que a quantidade de H_2O_2 aumentou de 0,4 para 0,6 mL, a eficiência partiu de 91% para 96%. Ao aumentar o valor para 0,8 mL, não foi observado progresso de remoção dos corantes. Similarmente, para o MO, houve um acréscimo na remoção do corante em solução de 90% para 98% quando aumentou a quantidade de H_2O_2 de 0,4 para 0,6 mL.

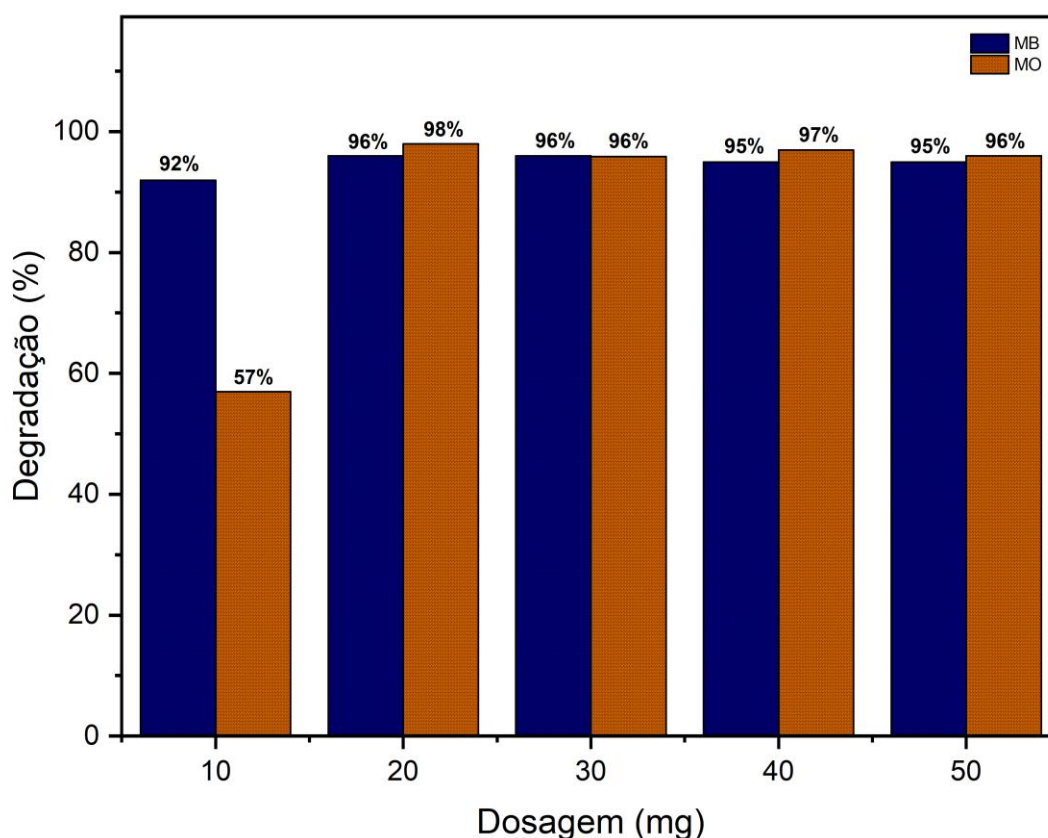
Maiores quantidades de H_2O_2 não ocasionaram o aumento na eficiência de degradação. Sugere-se que, com o aumento da concentração, um maior número de moléculas de H_2O_2 é adsorvido na superfície do catalisador $\text{Ti}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ de maneira excessiva, sendo desfavorável para o processo de degradação. O excesso de moléculas de H_2O_2 atua como eliminador de $\cdot\text{OH}$, gerando radicais perhidroxila ($\cdot\text{OOH}$), com menor potencial de oxidação, diminuindo a eficiência da remoção do

poluente (Farhadi et al., 2017; Ghobadifard et al., 2019; L. Guo et al., 2019).

5.3.3 Efeito da dosagem do catalisador

Para determinar a dosagem ideal e dependência da dosagem do catalisador para obtenção em relação a taxa de degradação, foram conduzidos testes de degradação para os corantes MB e MO, variando de 10-50 mg (0,1-0,5 g/L) do precursor $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53}$ (Fe) que em meio reacional converte-se em $\text{Ti}@\text{Fe}_2\text{O}_3$. Com o aumento da dosagem do precursor, teoricamente, temos maior quantidade de $\text{Ti}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ disponível em solução. A figura 26 apresenta as mudanças da taxa de degradação com o aumento das dosagens do precursor $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53}$ (Fe).

Figura 26 - Efeito da dosagem do precursor $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53}$ (Fe) na degradação dos corantes MB e MO. (Condições experimentais: [Corante] = 25 mg/L (100 mL), 0,6 mL H_2O_2 35%, [$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53}$ (Fe)] = 20 mg, amplitude = 60%, $T = 25 \pm 1$ °C, pH = 7)



Fonte: O autor (2024).

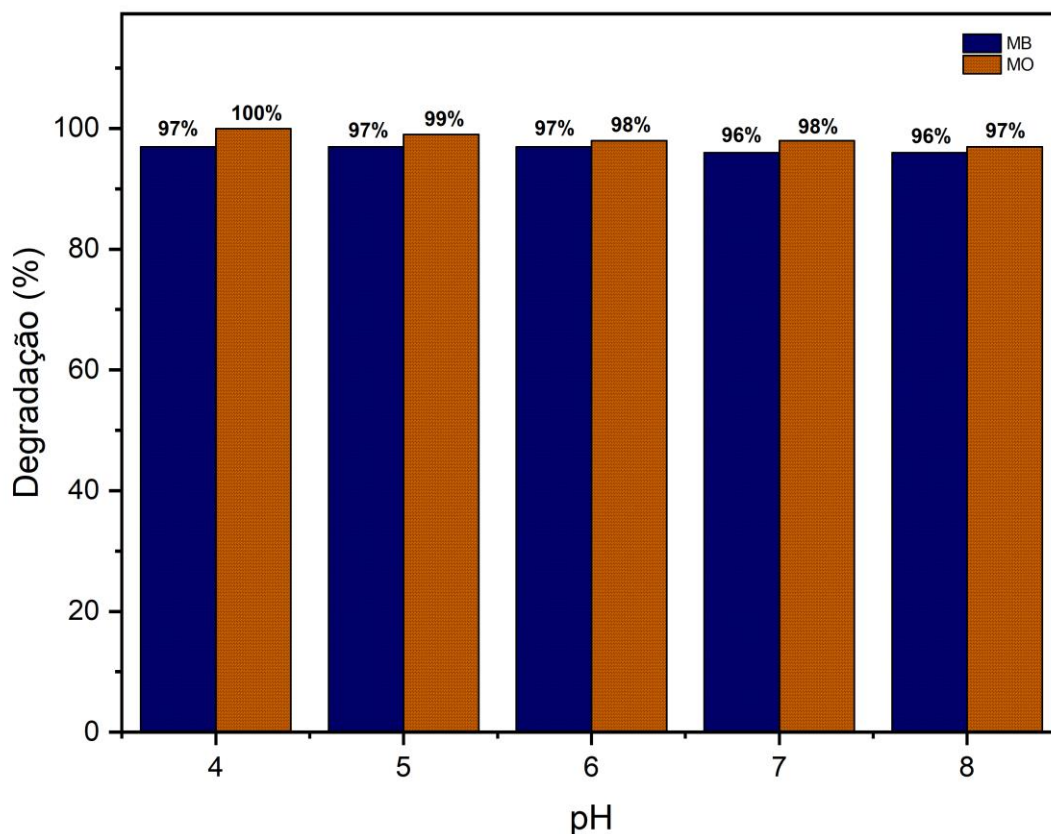
Observa-se um aumento na eficiência de degradação, que passou de 92% para 96% no caso do MB e de 57% para 98% no caso do MO com a mudança de dosagem de 10 mg para 20 mg. Isso se deve a duas razões: primeiro, quanto mais catalisador disponível em solução, mais sítios reativos são fornecidos, gerando mais radicais oxidativos e secundariamente, com o aumento do número de partículas do catalisador é criado núcleos adicionais para o fenômeno da cavitação, conseqüentemente, maior geração de calor e sonoluminescência, potencializando o processo de remoção (Darvishi Cheshmeh Soltani et al., 2016; S. Li et al., 2019).

O aumento da dosagem para 50 mg levou a uma redução da eficiência de degradação de MB e MO. Dosagens altas de catalisadores causam agregação de partículas na superfície do catalisador, além de dificultar a transmissão de ondas ultrassônicas em solução para criar bolhas de cavitação (Khataee et al., 2016; Sadeghi et al., 2020).

5.3.4 Efeito do pH

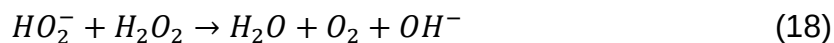
O pH da solução em reações Fenton-*like* heterogêneas e suas respectivas variações é considerado um parâmetro crítico na remoção de poluentes orgânicos persistentes em razão do controle de especiação de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e na produção de $\cdot\text{OH}$ ativo na solução (Jaafarzadeh et al., 2018). A figura 27 demonstra a taxa de degradação de MB e MO em diferentes pH (4-8) para o sistema $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$.

Figura 27 - Efeito do pH inicial em diferentes valores de pH. (Condições experimentais: [Corante] = 25 mg/L (100 mL), 0,6 mL H₂O₂ 35%, [Fe₂O₃@MIL-53 (Fe)] = 20 mg, amplitude = 60%, T = 25 ± 1 °C)



Fonte: O autor (2024).

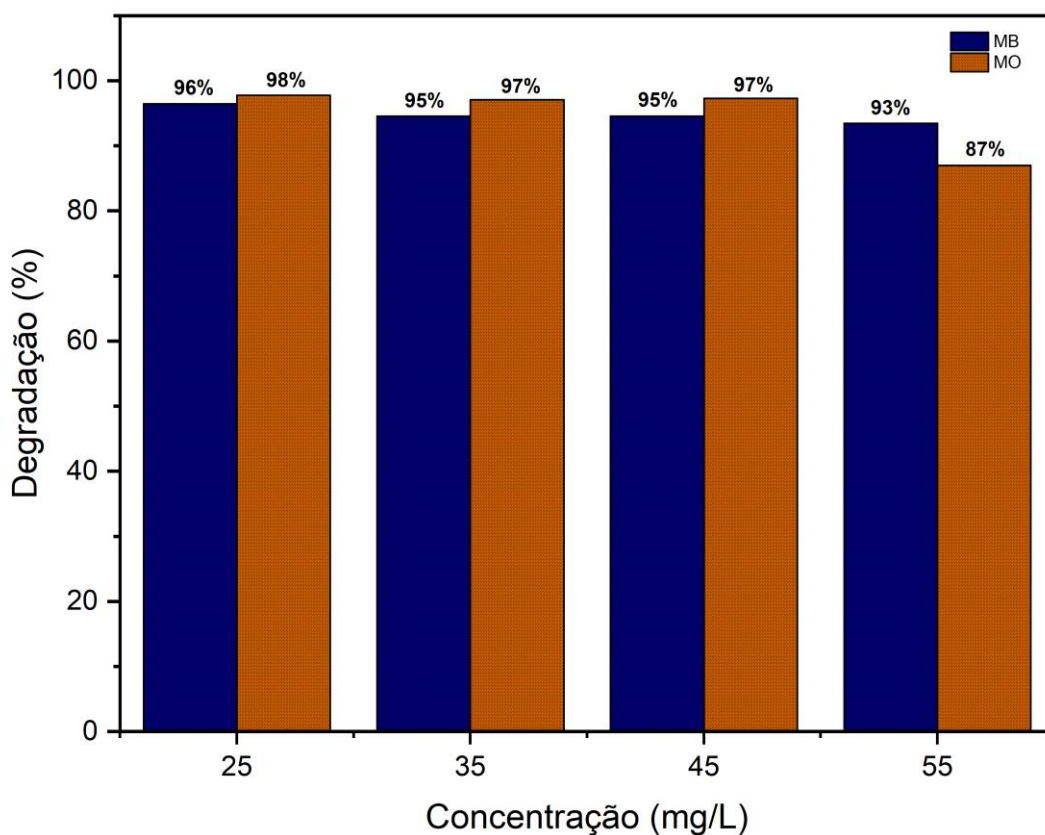
Os resultados mostram que o catalisador Ti@Fe₂O₃ é eficaz sob condições ligeiramente ácidas e básicas para remoção de MB e MO. A eficiência diminuiu de 97% para 96% à medida que o pH da solução aumentou de 4 para 8, no caso do MB. Para o corante MO, o comportamento foi semelhante, na qual a eficiência diminuiu de 100% para 97%. As razões para a diminuição da eficiência com o aumento do pH em processos Fenton são justificadas pela diminuição da solubilidade de ferro e intensificação da autodecomposição de H₂O₂ em O₂ e H₂O (eq.16-19), resultando na produção de ânions superóxido com menor potencial redox em comparação com [•]OH (eq. 17) (Chu et al., 2020; Wei et al., 2015). Por uma questão de mudanças não significativas na degradação de diferentes pH, os testes foram conduzidos em meio neutro para melhor controle reacional.



5.3.5 Efeito da concentração inicial do corante orgânico

O efeito da concentração inicial dos corantes MB e MO na faixa de 25-55 mg/L foi estudado sob o sistema US/H₂O₂/Ti@Fe₂O₃ (figura 28).

Figura 28 - Efeito da concentração inicial de corante na degradação os corantes MB e MO. ([Corante] = 25 mg/L (100 mL), 0,6 mL H₂O₂ 35%, [Fe₂O₃@MIL-53 (Fe)] = 20 mg, amplitude = 60%, T = 25 ± 1 °C)



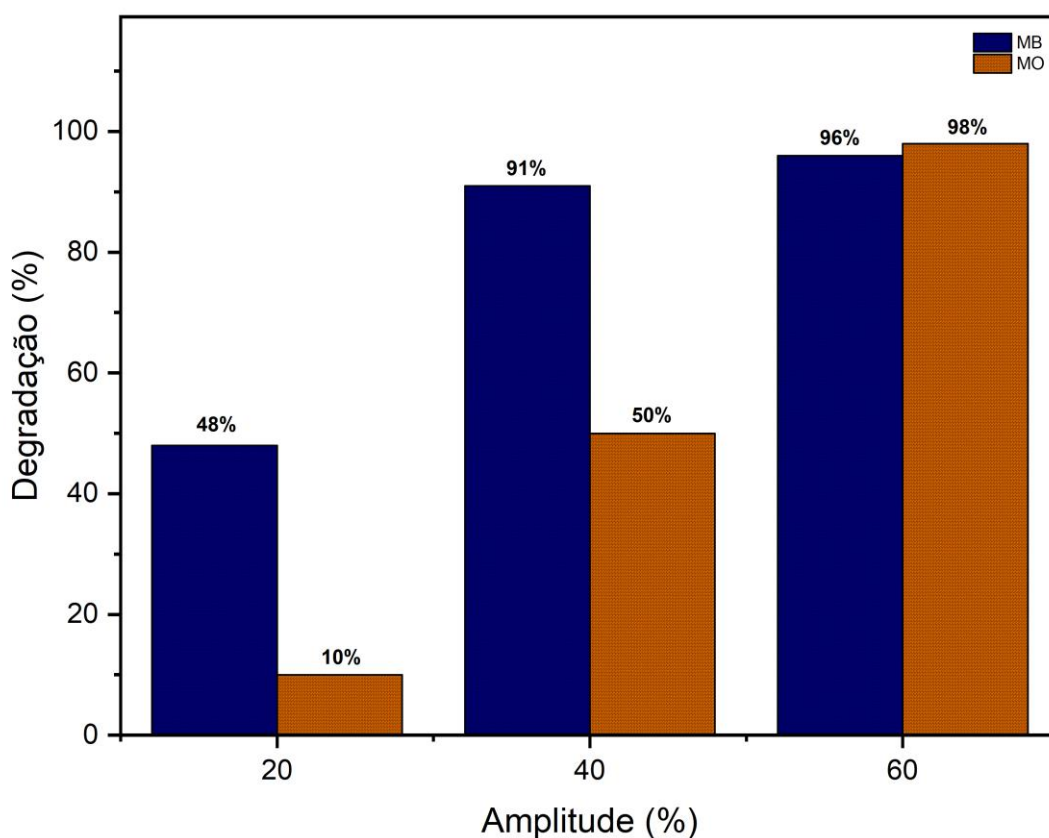
Fonte: O autor (2024).

O aumento da concentração inicial resultou em uma diminuição gradual na eficiência de degradação dos corantes MB e MO. Com a alteração da concentração inicial da solução de 25 para 55 mg/L, a taxa de degradação reduziu-se de 96% para 93% na degradação de MB e 98% para 87% na degradação de MO. Essa diminuição era esperada, considerando que o aumento da concentração inicial aumenta a quantidade de moléculas do corante orgânico em solução. Dessa forma, os radicais gerados não são suficientes para permanecer com a mesma eficiência degradativa (Harichandran & Prasad, 2016).

5.3.6 Efeito da amplitude

A potência dos processadores ultrassônicos é um fator importante em sistemas de reação sonocatalítica e sono-Fenton-*like*. Nesse sentido, a influência da variação da amplitude para um sistema sono-Fenton-*like* heterogêneo na degradação dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila foi estudada variando as amplitudes em 20, 40 e 60% (figura 29), na qual correspondem a $P_{acústica}$ de 7,18; 27,86 e 34,94 W, respectivamente.

Figura 29 - Efeito da variação de amplitude na degradação dos corantes MB e MO. (Condições experimentais: [Corante] = 25 mg/L (100 mL), 0,6 mL H₂O₂ 35%, [Fe₂O₃@MIL-53 (Fe)] = 20 mg, amplitude = 60%, T= 25 ± 1 °C e pH = 7)



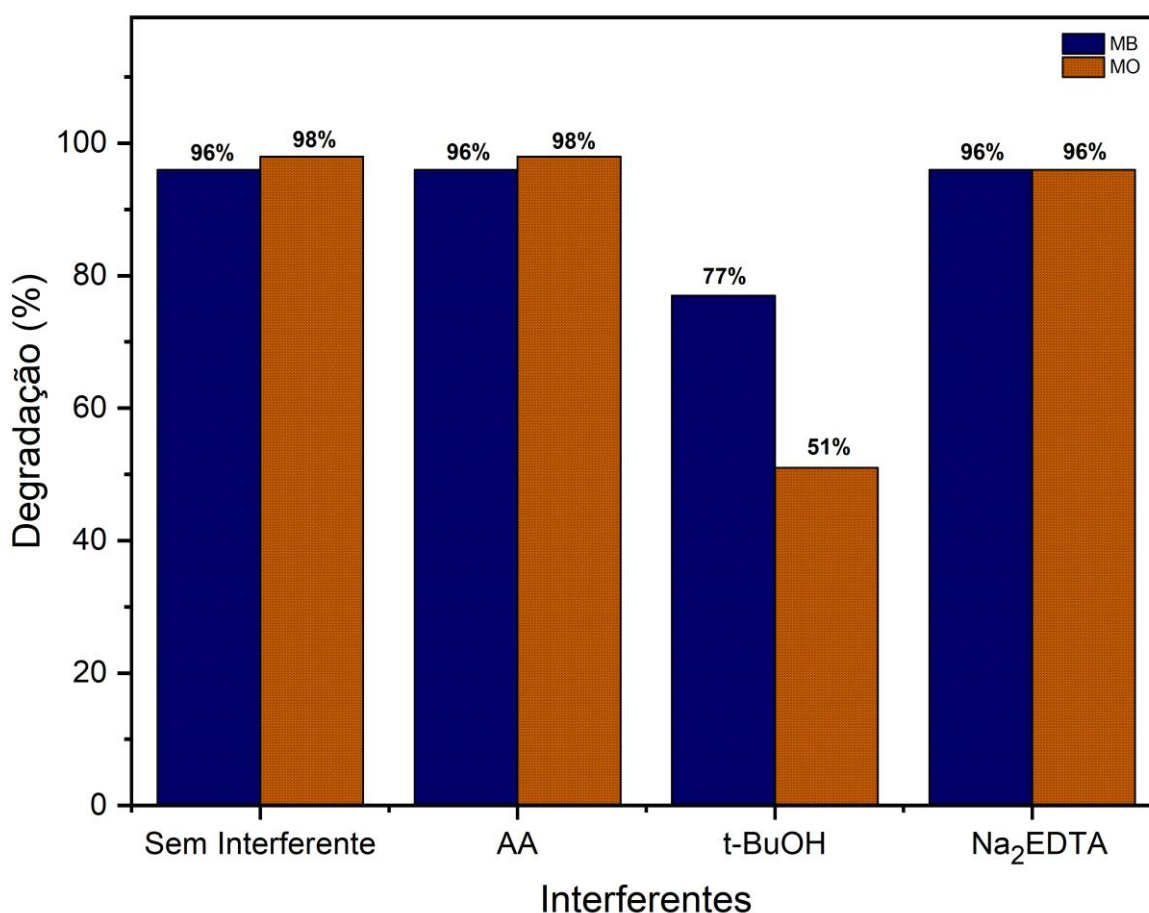
Fonte: O autor (2024).

Os resultados apresentaram melhor eficiência de degradação de MB conforme a amplitude se intensificou. Sob irradiação ultrassônica por 45 min, a eficiência de degradação de MB foi de 48%, 91% e 96% para amplitude de ultrassom utilizadas de 20%, 40% e 60%, respectivamente. Em idênticas condições, a porcentagem de degradação de MO foi de 10% para 20% de amplitude, 50% para 40% de amplitude e 98% para 60% de amplitude. Estas observações condizem que com o aumento da potência ultrassônica em decorrência do aumento de amplitude, a degradação é intensificada. A maior potência ultrassônica amplifica a ação cavitacional, acelerando a decomposição de H₂O₂ em solução e produzindo mais radicais oxidativos ativos (Ayanda et al., 2021; M. Li et al., 2020).

5.3.7 Estudo do mecanismo de degradação dos corantes orgânicos pelo sistema US/H₂O₂/Ti@Fe₂O₃

Em reações sono-Fenton-*like*, juntamente com o uso de catalisadores heterogêneos, vários tipos de radicais podem ser gerados. Para confirmar as vias e mecanismos de degradação dos corantes, foi avaliado as possíveis espécies ativas neste processo. Neste estudo, AA, t-BuOH e Na₂EDTA foram usados como sequestradores de radicais $^{\bullet}\text{O}_2^-$, $^{\bullet}\text{OH}$ e h^+ , respectivamente (figura 30).

Figura 30 - Efeitos de diferentes tipos de sequestrados na degradação dos corantes MB e MO. (Condições experimentais: [Corante] = 25 mg/L (100 mL), 0,6 mL H₂O₂ 35%, [Fe₂O₃@MIL-53 (Fe)] = 20 mg, amplitude = 60%, T = 25 ± 1 °C e pH = 7)

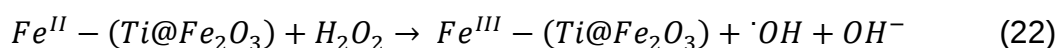
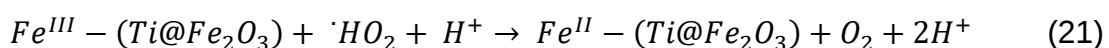
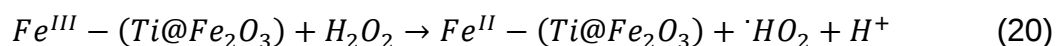


Fonte: O autor (2024).

Como demonstrado na figura 30, a eficiência da remoção dos corantes diminuiu consideravelmente na presença de t-BuOH, interferente na geração de radicais $\cdot\text{OH}$. No entanto, na adição de Na_2EDTA e AA, não foi observado mudanças, indicando a predominância de radicais $\cdot\text{OH}$ neste processo de degradação.

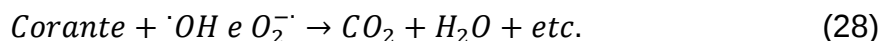
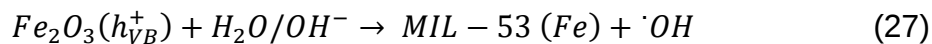
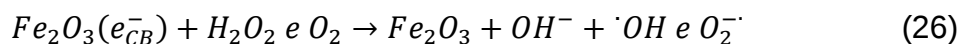
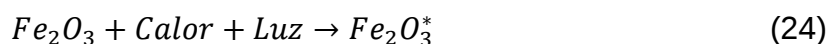
Com os resultados acima, podemos propor um mecanismo plausível para a degradação dos corantes orgânicos com uso do catalisador $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$ via processo sono-Fenton-*like* heterogêneo. Sugere-se que os radicais oxidativos são gerados com auxílio do suporte (Fe_2O_3) e das partículas de Ti^0 .

No suporte de hematita, presume-se a ocorrência de mecanismos relacionados as reações Fenton-*like* heterogêneas e sonocatalítica. No mecanismo do sistema Fenton-*like* heterogêneo com a combinação de ultrassom, há uma redução de espécies Fe^{3+} em Fe^{2+} com decomposição de H_2O_2 na superfície do catalisador $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$, produzindo $\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{HO}_2$ (Mahmoudi et al., 2022). Essa sistematização de degradação pode ser descrita por equações de uma típica reação Fenton-*like* heterogêneo (equações 20-22).



No mecanismo sonocatalítico, há a liberação de calor e luz por intermédio do colapso das bolhas em solução. O aumento do calor leva a produção de espécies $\cdot\text{OH}$ na superfície do Fe_2O_3 a partir da pirolise do H_2O_2 (P. Liu et al., 2021; F. Yang et al., 2023). Por outro lado, a liberação de luz na solução produz o fenômeno da sonoluminescência, interagindo com o suporte Fe_2O_3 (Nirumand et al., 2018). Acredita-se que pares elétron-buraco (e^-/h^+) sejam produzidos no suporte Fe_2O_3 quando excitados pela luz gerada. Uma vez que as partículas de Ti^0 não apresentam separação de cargas na superfície, não participam desse mecanismo. Como resultado, os e^- e h^+ sonogerados no suporte se movem em diversas direções, aumentando a taxa de separação de carga e área de superfície disponível, criando

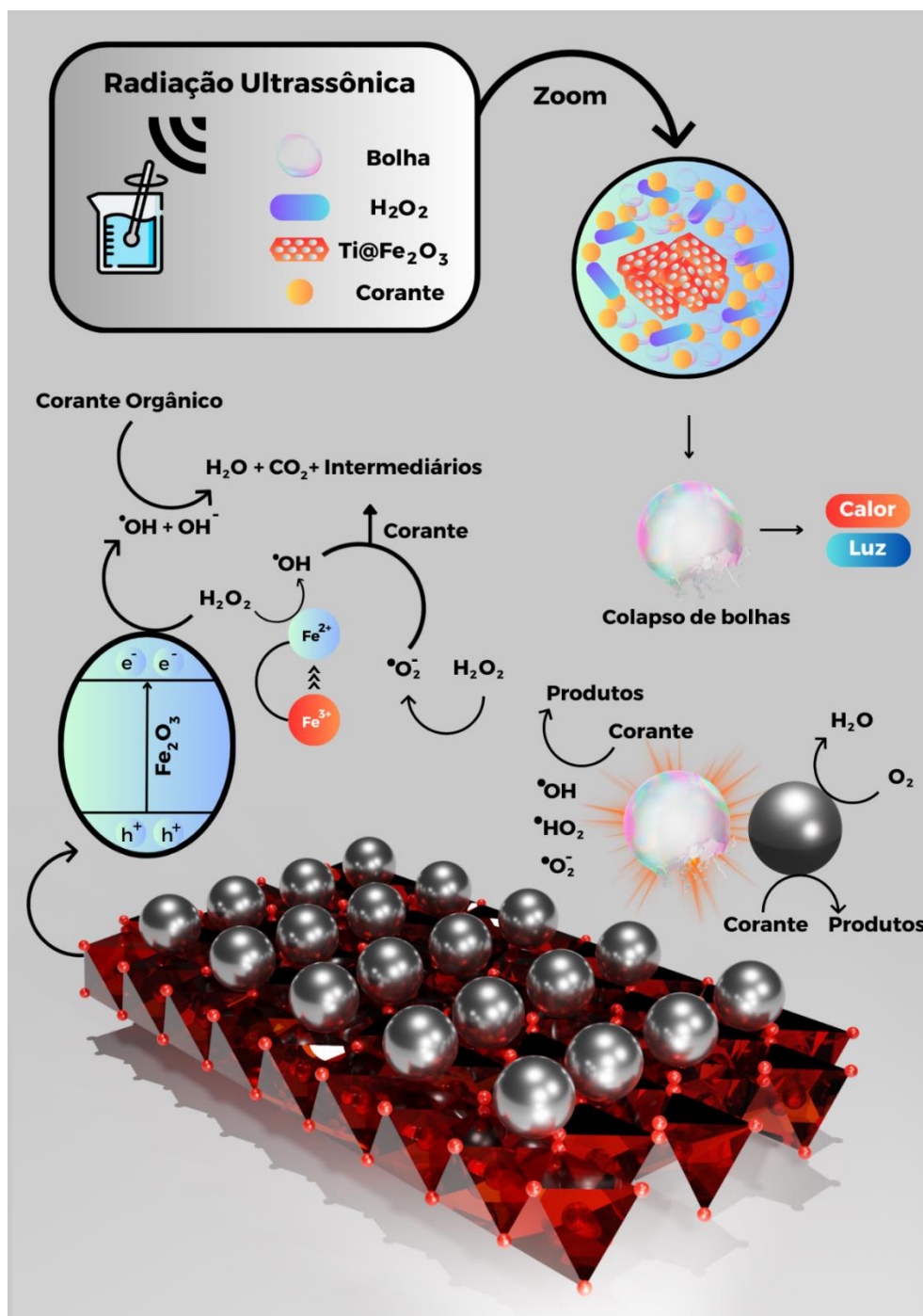
um gradiente de potencial elétrico capaz de estimular reações entre os reagentes (Sadeghi et al., 2020; Siadatnasab et al., 2020). Além disso, os e^- sonogerados são depositados na superfície do Fe_2O_3 , onde reagem com H_2O_2 na solução para disponibilizar $\cdot OH$ e $\cdot O_2^-$ (Keyikoglu et al., 2022). Por outro lado, h^+ gerados tanto em processos sonoluminescentes ou fotocatalíticos podem interagir com moléculas de água e OH^- para gerar mais espécies oxidantes (Choi et al., 2022; Ichipi et al., 2023; Yu et al., 2023). Por fim, o corante orgânico é degradado, transformando-se em produtos como CO_2 , H_2O e subprodutos. As equações 23-28 descrevem todo o mecanismo sonocatalítico mencionado:



O mecanismo de degradação dos corantes orgânicos na presença das partículas de Ti^0 resume-se no processo sonocatalítico. Além da degradação dos corantes MB e MO pelos radicais $\cdot OH$, $\cdot OH_2$ e do ânion superóxido $\cdot O_2^-$, formados pelo processo de cavitação, as partículas de Ti^0 participam da degradação catalítica por adsorção de oxigênio ativo por ultrassom (equação 5), que se adere a superfície das partículas de Ti^0 (El Hakim et al., 2021). A alta finidade entre titânio e oxigênio sustenta essa afirmação (CHA et al., 2006; Fu et al., 2007; Školáková et al., 2016). Esta via de degradação acontece também em nanopartículas de valência zero de cobre (Dinesh et al., 2020b) e alumínio (Ileri & Dogu, 2022). A figura 31 apresenta o mecanismo global para degradação via sono-Fenton-like para o catalisador

Ti@Fe₂O₃.

Figura 31 - Mecanismo global de degradação de corantes orgânicos para o catalisador Ti@Fe₂O₃ via sono-Fenton-like



Fonte: O autor (2024).

5.3.8 Comparação do catalisador Ti@Fe₂O₃ com catalisadores reportados na literatura

Para demonstrar a vantagem da metodologia de degradação presente neste estudo, os resultados de degradação dos corantes orgânicos MB e MO com uso do catalisador Ti@Fe₂O₃ foram comparados com alguns catalisadores reportados na literatura. A tabela 6 compara a performance do catalisador baseado nos parâmetros como porcentagem de eficiência, tempo de degradação, concentração inicial do corante e dosagem de catalisador e tipo de método catalítico utilizado para degradação do corante orgânico.

Tabela 6 - Comparação de atividade catalítica do catalisador Ti@Fe₂O₃ com outros catalisadores reportados na literatura

Catalisador	Método Catalítico	Corante	Degradação (%)	Tempo (min)	[Corante] (mg/L)	[Catalisador] (g/L)
TiO ₂ -1CNT ¹	Sonocatálise	MB	90	120	10	0,25
Biochar magnético (MC) ²	Sono-Fenton-like	MO	95	180	50	2
Fe-C ₆₀ /TiO ₂ ³	Sonocatálise	MB	95	150	3	1
CdS/MWCNT-TiO ₂ ⁴	Foto-Fenton	MB	100	120	0,05	0,75
Fe ₃ O ₄ @rGO@TiO ₂ ⁵	Foto-Fenton	MB	100	120	10	1,5
ZnFe ₂ O ₄ /ZnO/Grafeno ⁶	Fotocatálise por Luz solar	MB	98	100	10	0,7
MnFe ₂ O ₄ @CPB ⁷	Foto-Fenton	MO	99,5	150	10	0,25
MIL-100/GO ⁸	Fenton	MO	98	240	50	0,5
Ti@Fe ₂ O ₃	Sono-Fenton-like	MB	96%	45	25	0,2
Ti@Fe ₂ O ₃	Sono-Fenton-like	MO	98%	45	25	0,2

Referências: 1) K. Zhang et al., (2011); 2) Chu et al., (2020); 3) Meng & Oh, (2011); 4) Kim & Kan, (2015); 5) X. Yang et al., (2015) ; 6) Sun et al., (2013) ; 7) Z. Wang et al., (2021); 8) Tang & Wang, (2017)

Fonte: O autor (2024).

As metodologias de degradação, juntamente com seus respectivos catalisadores utilizados, mencionados na tabela 6, apresentaram a necessidade de um tempo maior de reação, além de uma maior dosagem de catalisador para o processo de degradação do poluente. O sistema US/H₂O₂/Ti@Fe₂O₃ apresentou um rendimento comparável com outros sistemas modelos reportados na literatura.

6 PERSPECTIVAS

- Realizar análise de espectroscopia de reflectância difusa para verificar o valor de band-gap do catalisador $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$;
- Quantificar o teor de Fe presente no catalisador $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$ após reação de degradação por ICP-OES;
- Efetuar análises de Carbono Orgânico Total (TOC) para compreender a quantidade de subprodutos orgânicos restantes após o processo degradativo;
- Realizar testes de reuso e reciclo do catalisador $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$;

7 CONCLUSÃO

Os estudos realizados neste trabalho comprovam a atividade catalítica do catalisador $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$, sintetizado *in situ*, para degradação dos corantes orgânicos azul de metileno e alaranjado de metila via sono-Fenton-like. Essa metodologia de síntese *in situ* seguida do emprego da degradação de corantes orgânicos não foi reportada ainda na literatura.

A partir dos resultados de DRX, FTIR e MEV-EDS, foi possível elucidar a formação do catalisador $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$ em meio reacional com uso do precursor $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@MIL-53 (Fe)}$, tratando-se de partículas de Ti^0 suportadas em hematita. O precursor $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@MIL-53 (Fe)}$, utilizado para produção do catalisador em meio reacional foi caracterizado por DRX, FTIR, MEV-EDS, ICP-OES e BET, a fim de compreender como a sua estrutura disponibilizava a transformação *in situ* do suporte de hematita.

Os resultados catalíticos demonstraram alta eficiência para a degradação de azul de metileno (96%) e alaranjado de metila (98%). Os estudos cinéticos para as degradações desses corantes orgânicos adequaram-se para modelo de ordem zero e pseudo-primeira ordem para MO e MB, respectivamente. Os valores de k e $t_{1/2}$ foram $0,5422 \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ e 23,008 min na reação de ordem zero, e $0,0715 \text{ min}^{-1}$ e 9,69732 min para reação de ordem zero e pseudo-primeira ordem na degradação de MO e MB, pelo sistema $\text{US/H}_2\text{O}_2/\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$. Os resultados cinéticos demonstraram uma melhor sinergia para o sistema $\text{US/H}_2\text{O}_2/\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$.

Além disso, os testes para a otimização dos parâmetros catalíticos pelo estudo do efeito das variações de H_2O_2 , dosagem de catalisador, concentração inicial, pH, amplitude de ultrassom e tipo de radical predominante no processo de degradação foram examinados por diversos experimentos.

REFERÊNCIAS

- Bíblia. Português. Bíblia de Estudo do Expositor. Ed. Ministério Jimmy Swaggart, Luisiana: Baton Rouge, 2012.
- Alaide de Oliveira, M., Silva Souza, E., de Jesus Santana, J., Łukasik, N., Stefany Lima da Silva, B., Silva Barros, B., & Kulesza, J. (2023b). M-BDC (M = Co and/or Fe) MOFs as effective catalysts for hydrogen generation via hydrolysis of sodium borohydride. *Applied Surface Science*, 628. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157361>
- Alhamami, M., Doan, H., & Cheng, C. H. (2014). A review on breathing behaviors of metal-organic-frameworks (MOFs) for gas adsorption. In *Materials* (Vol. 7, Issue 4, pp. 3198–3250). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/ma7043198>
- Alkire, R. C., & Perusich, S. (1983). The effect of focused ultrasound on the electrochemical passivity of iron in sulfuric acid. *Corrosion Science*, 23(10), 1121–1132. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0010-938X\(83\)90093-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0010-938X(83)90093-8)
- Ayanda, O. S., Aremu, O. H., Akintayo, C. O., Sodeinde, K. O., Igboama, W. N., Oseghe, E. O., & Nelana, S. M. (2021). Sonocatalytic degradation of amoxicillin from aquaculture effluent by zinc oxide nanoparticles. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 16. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100513>
- Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557–572. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>
- Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1), 373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
- Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X. M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., O’Keeffe, M., Suh, M. P., & Reedijk, J. (2013). Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry*, 85(8), 1715–1724. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-11-20>
- Bhargava, N., Mor, R. S., Kumar, K., & Sharanagat, V. S. (2021). Advances in application of ultrasound in food processing: A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 70. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105293>
- Bremner, D. H., Burgess, A. E., Houllémare, D., & Namkung, K.-C. (2006). Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 63(1), 15–19. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.09.005>

- Brillas, E., Sirés, I., & Oturan, M. A. (2009). Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*, 109(12), 6570–6631. <https://doi.org/10.1021/cr900136g>
- Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., & Teller, E. (1940). On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62(7), 1723–1732. <https://doi.org/10.1021/ja01864a025>
- Carovac, A., Smajlovic, F., & Junuzovic, D. (2011). Application of Ultrasound in Medicine. *Acta Informatica Medica*, 19(3), 168. <https://doi.org/10.5455/aim.2011.19.168-171>
- CHA, W.-Y., NAGASAKA, T., MIKI, T., SASAKI, Y., & HINO, M. (2006). Equilibrium between Titanium and Oxygen in Liquid Fe–Ti Alloy Coexisted with Titanium Oxides at 1 873 K. *ISIJ International*, 46(7), 996–1005.
- Chaker, H., Ameer, N., Saidi-Bendahou, K., Djennas, M., & Fourmentin, S. (2021). Modeling and Box-Behnken design optimization of photocatalytic parameters for efficient removal of dye by lanthanum-doped mesoporous TiO₂. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104584>
- Chakinala, A. G., Gogate, P. R., Burgess, A. E., & Bremner, D. H. (2009). Industrial wastewater treatment using hydrodynamic cavitation and heterogeneous advanced Fenton processing. *Chemical Engineering Journal*, 152(2), 498–502. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.05.018>
- Chakma, S., & Moholkar, V. S. (2013). Physical mechanism of sono-fenton process. *AIChE Journal*, 59(11), 4303–4313. <https://doi.org/10.1002/aic.14150>
- Choi, J., Kim, H., Lee, K., Chen, N., Kim, M. S., Seo, J., Lee, D., Cho, H., Kim, H., Lee, J., Lee, H., & Lee, C. (2022). Bicarbonate-enhanced generation of hydroxyl radical by visible light-induced photocatalysis of H₂O₂ over WO₃: Alteration of electron transfer mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 432, 134401. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134401>
- Chu, J. H., Kang, J. K., Park, S. J., & Lee, C. G. (2020). Application of magnetic biochar derived from food waste in heterogeneous sono-Fenton-like process for removal of organic dyes from aqueous solution. *Journal of Water Process Engineering*, 37. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101455>
- Contamine, R. F., Wilhelm, A. M., Berlan, J., & Delmas, H. (1995). Power measurement in sonochemistry. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2(1), S43–S47. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/1350-4177\(94\)00010-P](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/1350-4177(94)00010-P)
- Dafale, N., Rao, N. N., Meshram, S. U., & Wate, S. R. (2008). Decolorization of azo dyes and simulated dye bath wastewater using acclimatized microbial consortium – Biostimulation and halo tolerance. *Bioresource Technology*, 99(7), 2552–2558. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.044>
- Dapaah, M. F., Niu, Q., Yu, Y. Y., You, T., Liu, B., & Cheng, L. (2022). Efficient persistent organic pollutant removal in water using MIL-metal–organic framework

- driven Fenton-like reactions: A critical review. *Chemical Engineering Journal*, 431, 134182. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.134182>
- Darvishi Cheshmeh Soltani, R., Safari, M., & Mashayekhi, M. (2016). Sonocatalyzed decolorization of synthetic textile wastewater using sonochemically synthesized MgO nanostructures. *Ultrasonics Sonochemistry*, 30, 123–131. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.11.018>
- Deng, Y., & Zhao, R. (2015). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports*, 1(3), 167–176. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>
- Devic, T., Horcajada, P., Serre, C., Salles, F., Maurin, G., Moulin, B., Heurtaux, D., Clet, G., Vimont, A., Grenèche, J.-M., Ouay, B. Le, Moreau, F., Magnier, E., Filinchuk, Y., Marrot, J., Lavalley, J.-C., Daturi, M., & Férey, G. (2010). Functionalization in Flexible Porous Solids: Effects on the Pore Opening and the Host–Guest Interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 132(3), 1127–1136. <https://doi.org/10.1021/ja9092715>
- Dinesh, G. K., Pramod, M., & Chakma, S. (2020a). Sonochemical synthesis of amphoteric CuO-Nanoparticles using Hibiscus rosa-sinensis extract and their applications for degradation of 5-fluorouracil and lovastatin drugs. *Journal of Hazardous Materials*, 399, 123035. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123035>
- Dinesh, G. K., Pramod, M., & Chakma, S. (2020b). Sonochemical synthesis of amphoteric CuO-Nanoparticles using Hibiscus rosa-sinensis extract and their applications for degradation of 5-fluorouracil and lovastatin drugs. *Journal of Hazardous Materials*, 399, 123035. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123035>
- Ding, M., Liu, W., & Gref, R. (2022). Nanoscale MOFs: From synthesis to drug delivery and theranostics applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 190, 114496. <https://doi.org/10.1016/J.ADDR.2022.114496>
- Doustkhah, E., Esmat, M., Fukata, N., Ide, Y., Hanaor, D. A. H., & Assadi, M. H. N. (2022). MOF-derived nanocrystalline ZnO with controlled orientation and photocatalytic activity. *Chemosphere*, 303. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134932>
- Du, C., Zhang, Y., Zhang, Z., Zhou, L., Yu, G., Wen, X., Chi, T., Wang, G., Su, Y., Deng, F., Lv, Y., & Zhu, H. (2022). Fe-based metal organic frameworks (Fe-MOFs) for organic pollutants removal via photo-Fenton: A review. *Chemical Engineering Journal*, 431. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133932>
- El Hakim, S., Chave, T., & Nikitenko, S. I. (2021). Sonocatalytic degradation of EDTA in the presence of Ti and Ti@TiO₂ nanoparticles. *Ultrasonics Sonochemistry*, 70. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105336>
- Fabrykiewicz, P., Stekiel, M., Sosnowska, I., & Przeniosło, R. (2017). Deformations of the α -Fe₂O₃ rhombohedral lattice across the Néel temperature. *Acta*

- Crystallographica Section B*, 73(1), 27–32.
<https://doi.org/10.1107/S2052520616017935>
- Fan, Y., Wang, W., Zhang, J., Lu, Y., Liu, C., Adimi, S., Zhou, J., Ruan, S., & Chen, Y. (2021). Construction of p-n heterojunctions by modifying MOF-derived α -Fe₂O₃ with partially covered cobalt tungstate for high-performance ethyl acetate detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 344, 130129.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130129>
- Farhadi, S., Siadatnasab, F., & Khataee, A. (2017). Ultrasound-assisted degradation of organic dyes over magnetic CoFe₂O₄@ZnS core-shell nanocomposite. *Ultrasonics Sonochemistry*, 37, 298–309.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.01.019>
- Farhan Hanafi, M., & Sapawe, N. (2020). A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes. *Materials Today: Proceedings*, 31, A141–A150.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.258>
- Fattahi, M., Niazi, Z., Esmaeili, F., Mohammadi, A. A., Shams, M., & Nguyen Le, B. (2023). Boosting the adsorptive and photocatalytic performance of MIL-101(Fe) against methylene blue dye through a thermal post-synthesis modification. *Scientific Reports*, 13(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-023-41451-4>
- Feng, J., Hu, X., & Yue, P. L. (2004). Discoloration and Mineralization of Orange II Using Different Heterogeneous Catalysts Containing Fe: A Comparative Study. *Environmental Science & Technology*, 38(21), 5773–5778.
<https://doi.org/10.1021/es049811j>
- Ferreira Pereira, L., de Oliveira Frós, A. C., Kowalczuk Manosso Amorim, M., Hallwass, F., Costa Almeida, L., Silva Barros, B., & Kulesza, J. (2020). Ultrasound irradiation effect on morphological and adsorptive properties of a nanoscale 3D Zn-coordination polymer and derived oxide. *Ultrasonics Sonochemistry*, 69. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105275>
- Formalik, F., Neimark, A. V, Rogacka, J., Firlej, L., & Kuchta, B. (2020). Pore opening and breathing transitions in metal-organic frameworks: Coupling adsorption and deformation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 578, 77–88.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.05.105>
- Fu, C. L., Krčmar, M., Painter, G. S., & Chen, X. Q. (2007). Vacancy mechanism of high oxygen solubility and nucleation of stable oxygen-enriched clusters in Fe. *Physical Review Letters*, 99(22). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.225502>
- Garg, A., Kaur, G., Sangal, V. K., Bajpai, P. K., & Upadhyay, S. (2020). Optimization methodology based on neural networks and box-behnken design applied to photocatalysis of acid red 114 dye. *Environmental Engineering Research*, 25(5), 753–762. <https://doi.org/10.4491/eer.2019.246>
- Geng, N., Chen, W., Xu, H., Ding, M., Lin, T., Wu, Q., & Zhang, L. (2021). Insights into the novel application of Fe-MOFs in ultrasound-assisted heterogeneous

- Fenton system: Efficiency, kinetics and mechanism. *Ultrasonics Sonochemistry*, 72. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105411>
- Ghasemzadeh, M. A., Mirhosseini-Eshkevari, B., & Abdollahi-Basir, M. H. (2019). MIL-53(Fe) Metal–Organic Frameworks (MOFs) as an Efficient and Reusable Catalyst for the One-Pot Four-Component Synthesis of Pyrano[2,3-c]-pyrazoles. *Applied Organometallic Chemistry*, 33(1). <https://doi.org/10.1002/aoc.4679>
- Ghobadifard, M., Farhadi, S., & Mohebbi, S. (2019). Catalytic performance of ZnFe₂O₄ nanoparticles prepared from the [ZnFe₂O(CH₃COO)₆(H₂O)₃]·2H₂O complex under microwave irradiation. *Research on Chemical Intermediates*, 45(2), 379–400. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3607-6>
- Ghosh, A., & Das, G. (2020). Green synthesis of Sn(II)-BDC MOF: Preferential and efficient adsorption of anionic dyes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 297. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110039>
- Gumber, N., Pai, R. V., Bahadur, J., Sengupta, S., Das, D., & Goutam, U. K. (2022). γ-Resistant Microporous CAU-1 MOF for Selective Remediation of Thorium. *ACS Omega*, 8, 12268–12282. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.2C08274/ASSET/IMAGES/LARGE/AO2C08274_0015.JPEG
- Guo, L., Zhang, K., Han, X., Zhao, Q., Wang, D., & Fu, F. (2019). 2D in-plane *cus/bi2wo6* p-n heterostructures with promoted visible-light-driven photo-fenton degradation performance. *Nanomaterials*, 9(8). <https://doi.org/10.3390/nano9081151>
- Guo, M., Zhang, M., Liu, R., Zhang, X., & Li, G. (2022). State-of-the-Art Advancements in Photocatalytic Hydrogenation: Reaction Mechanism and Recent Progress in Metal-Organic Framework (MOF)-Based Catalysts. *Advanced Science*, 9(1), 2103361. <https://doi.org/10.1002/ADVS.202103361>
- Haque, E., Jun, J. W., & Jhung, S. H. (2011). Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235). *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 507–511. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.035>
- Harichandran, G., & Prasad, S. (2016). SonoFenton degradation of an azo dye, Direct Red. *Ultrasonics Sonochemistry*, 29, 178–185. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.09.005>
- Hashemzadeh, B., Alamgholiloo, H., Noroozi Pesyan, N., Asgari, E., Sheikhmohammadi, A., Yeganeh, J., & Hashemzadeh, H. (2021). Degradation of ciprofloxacin using hematite/MOF nanocomposite as a heterogeneous Fenton-like catalyst: A comparison of composite and core–shell structures. *Chemosphere*, 281, 130970. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130970>

- Hassaan, M. A., & Nemr, A. El. (2017). Health and Environmental Impacts of Dyes: Mini Review. *American Journal of Environmental Science and Engineering*, 1(3), 64–67. <https://doi.org/10.11648/j.ajese.20170103.11>
- He, H., Li, R., Yang, Z., Chai, L., Jin, L., Alhassan, S. I., Ren, L., Wang, H., & Huang, L. (2021). Preparation of MOFs and MOFs derived materials and their catalytic application in air pollution: A review. *Catalysis Today*, 375, 10–29. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.02.033>
- He, J., Yang, X., Men, B., & Wang, D. (2016). Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 39, 97–109. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.12.003>
- Hong, A. N., Yang, H., Bu, X., & Feng, P. (2022). Pore space partition of metal-organic frameworks for gas storage and separation. *EnergyChem*, 4(4), 100080. <https://doi.org/10.1016/J.ENCHEM.2022.100080>
- Hoskins, B. F., & Robson, R. (1989). Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments. *Journal of the American Chemical Society*, 111(15), 5962–5964. <https://doi.org/10.1021/ja00197a079>
- Hussain, M. Z., Yang, Z., Huang, Z., Jia, Q., Zhu, Y., & Xia, Y. (2021). Recent Advances in Metal–Organic Frameworks Derived Nanocomposites for Photocatalytic Applications in Energy and Environment. In *Advanced Science* (Vol. 8, Issue 14). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/advs.202100625>
- Ichipi, E. O., Mapossa, A. B., Costa, A. C. F. M., Chirwa, E. M. N., & Tichapondwa, S. M. (2023). Fabrication and characterization of recyclable, magnetic (CoFe₂O₄)x/Ag₂S-ZnO composites for visible-light-induced photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Journal of Water Process Engineering*, 54. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104040>
- Ileri, B., & Dogu, I. (2022). Sono–degradation of Reactive Blue 19 in aqueous solution and synthetic textile industry wastewater by nanoscale zero–valent aluminum. *Journal of Environmental Management*, 303, 114200. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114200>
- Ismail, G. A., & Sakai, H. (2022). Review on effect of different type of dyes on advanced oxidation processes (AOPs) for textile color removal. *Chemosphere*, 291, 132906. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.132906>
- Izadifar, Z., Izadifar, Z., Chapman, D., & Babyn, P. (2020). An introduction to high intensity focused ultrasound: Systematic review on principles, devices, and clinical applications. In *Journal of Clinical Medicine* (Vol. 9, Issue 2). MDPI. <https://doi.org/10.3390/jcm9020460>
- Jaafarzadeh, N., Takdastan, A., Jorfi, S., Ghanbari, F., Ahmadi, M., & Barzegar, G. (2018). The performance study on ultrasonic/Fe₃O₄/H₂O₂ for degradation of

- azo dye and real textile wastewater treatment. *Journal of Molecular Liquids*, 256, 462–470. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.047>
- Jain, B., Singh, A. K., Kim, H., Lichtfouse, E., & Sharma, V. K. (2018). Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes. *Environmental Chemistry Letters*, 16(3), 947–967. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0738-3>
- Jung, S., Bae, S., & Lee, W. (2014). Development of Pd–Cu/Hematite Catalyst for Selective Nitrate Reduction. *Environmental Science & Technology*, 48(16), 9651–9658. <https://doi.org/10.1021/es502263p>
- Kamal, S., Pan, G. T., Chong, S., & Yang, T. C. K. (2020). Ultrasonically induced sulfur-doped carbon nitride/cobalt ferrite nanocomposite for efficient sonocatalytic removal of organic dyes. *Processes*, 8(1). <https://doi.org/10.3390/pr8010104>
- Kaur, J., & Kaur, G. (2021). Review on Flexible Metal-Organic Frameworks. In *ChemistrySelect* (Vol. 6, Issue 32, pp. 8227–8243). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/slct.202101524>
- Keyikoglu, R., Khataee, A., Lin, H., & Orooji, Y. (2022). Vanadium (V)-doped ZnFe layered double hydroxide for enhanced sonocatalytic degradation of pymetrozine. *Chemical Engineering Journal*, 434. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134730>
- Khan, A., Wei, D., Wang, Z., Su, X., Wang, J., Alam, S., Wang, L., Wu, R., Maloletnev, A. S., & Yang, C. (2021). MOF-derived nickel–cobalt bimetal oxide nanostructures as a cooperative catalyst for the reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 96(3), 697–703. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jctb.6582>
- Khataee, A., Saadi, S., Vahid, B., Joo, S. W., & Min, B. K. (2016). Sonocatalytic degradation of Acid Blue 92 using sonochemically prepared samarium doped zinc oxide nanostructures. *Ultrasonics Sonochemistry*, 29, 27–38. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.07.026>
- Khataee, A., Soltani, R. D. C., Karimi, A., & Joo, S. W. (2015). Sonocatalytic degradation of a textile dye over Gd-doped ZnO nanoparticles synthesized through sonochemical process. *Ultrasonics Sonochemistry*, 23, 219–230. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.08.023>
- Kim, J. R., & Kan, E. (2015). Heterogeneous photo-Fenton oxidation of methylene blue using CdS-carbon nanotube/TiO₂ under visible light. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 644–652. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.032>
- Laipan, M., Zhu, R., Zhu, J., & He, H. (2016). Visible light assisted Fenton-like degradation of Orange II on Ni₃Fe/Fe₃O₄ magnetic catalyst prepared from spent FeNi layered double hydroxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 415, 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.01.022>

- Lázaro, I. A., Wells, C. J. R., & Forgan, R. S. (2020). Multivariate Modulation of the Zr MOF UiO-66 for Defect-Controlled Combination Anticancer Drug Delivery. *Angewandte Chemie*, 132(13), 5249–5255. <https://doi.org/10.1002/ANGE.201915848>
- Leong, T., & Kentish, S. (2011). THE FUNDAMENTALS OF POWER ULTRASOUND-A REVIEW. *Acoustics Australia*, 39(2), 54–63.
- Li, C., Tan, X., & Ma, J. (2021). Concerted high innergenerated-H₂O₂ photocatalysis and Photo-Fenton degradation of organic pollutants over SCNO@CdS. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 420. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113477>
- Li, G., Yuan, B., Chen, S., Gan, L., & Xu, C. (2022). Covalent Organic Frameworks-TpPa-1 as an Emerging Platform for Electrochemical Sensing. *Nanomaterials*, 12(17). <https://doi.org/10.3390/nano12172953>
- Li, M., Ma, F., Li, R., Ren, G., Yan, D., Zhang, H., Zhu, X., Wu, R., & Wu, J. (2020). Degradation of Tremella fuciformis polysaccharide by a combined ultrasound and hydrogen peroxide treatment: Process parameters, structural characteristics, and antioxidant activities. *International Journal of Biological Macromolecules*, 160, 979–990. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.216>
- Li, S., Zhang, M., Ma, X., Qiao, J., Zhang, H., Wang, J., & Song, Y. (2019). Preparation of ortho-symmetric double (OSD) Z-scheme SnO₂/CdSe/Bi₂O₃ sonocatalyst by ultrasonic-assisted isoelectric point method for effective degradation of organic pollutants. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 72, 157–169. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.12.015>
- Li, Y., Xu, Y., Yang, W., Shen, W., Xue, H., & Pang, H. (2018). MOF-Derived Metal Oxide Composites for Advanced Electrochemical Energy Storage. In *Small* (Vol. 14, Issue 25). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/smll.201704435>
- Liang, Y., Abbott, D., Howard, N., Lim, K., Ward, R., & Elgendi, M. (2019). How Effective is Pulse Arrival time for Evaluating Blood Pressure? Challenges and Recommendations from a study using the MIMIC Database. *Journal of Clinical Medicine*, 8(3). <https://doi.org/10.3390/jcm8030337>
- Liao, P. Q., Shen, J. Q., & Zhang, J. P. (2018). Metal–organic frameworks for electrocatalysis. In *Coordination Chemistry Reviews* (Vol. 373, pp. 22–48). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.09.001>
- Lin, S.-S., & Gurol, M. D. (1998). Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications. *Environmental Science & Technology*, 32(10), 1417–1423. <https://doi.org/10.1021/es970648k>
- Liu, L., Chen, Z., Zhang, J., Shan, D., Wu, Y., Bai, L., & Wang, B. (2021a). Treatment of industrial dye wastewater and pharmaceutical residue wastewater by advanced oxidation processes and its combination with nanocatalysts: A review.

- Journal of Water Process Engineering*, 42, 102122.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102122>
- Liu, L., Chen, Z., Zhang, J., Shan, D., Wu, Y., Bai, L., & Wang, B. (2021b). Treatment of industrial dye wastewater and pharmaceutical residue wastewater by advanced oxidation processes and its combination with nanocatalysts: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 42.
<https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2021.102122>
- Liu, P., Wu, Z., Abramova, A. V., & Cravotto, G. (2021). Sonochemical processes for the degradation of antibiotics in aqueous solutions: A review. In *Ultrasonics Sonochemistry* (Vol. 74). Elsevier B.V.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105566>
- Liu, X., Zhang, L., & Wang, J. (2021). Design strategies for MOF-derived porous functional materials: Preserving surfaces and nurturing pores. *Journal of Materiomics*, 7(3), 440–459.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmat.2020.10.008>
- Lu, Y., Zhang, H., Chan, J. Y., Ou, R., Zhu, H., Forsyth, M., Marijanovic, E. M., Doherty, C. M., Marriott, P. J., Holl, M. M. B., & Wang, H. (2019). Homochiral MOF–Polymer Mixed Matrix Membranes for Efficient Separation of Chiral Molecules. *Angewandte Chemie*, 131(47), 17084–17091.
<https://doi.org/10.1002/ANGE.201910408>
- Maccario, M., Croguennec, L., Desbat, B., Couzi, M., Le Cras, F., & Servant, L. (2008). Raman and FTIR Spectroscopy Investigations of Carbon-Coated Lix FePO₄ Materials. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(12), A879.
<https://doi.org/10.1149/1.2977961>
- Maheshwari, K., Agrawal, M., & Gupta, A. B. (2021). Dye pollution in water and wastewater. In S. S. Muthu & A. Khadir (Eds.), *Novel Materials for Dye-containing Wastewater Treatment* (Springer, pp. 1–25).
<http://www.springer.com/series/16490>
- Mahmoudi, F., Park, C. M., & Shim, J.-J. (2022). Ultrasound-assisted heterogeneous Fenton-like process for efficient degradation of tetracycline over SmFeO₃/Ti₃C₂Tx catalyst. *Journal of Water Process Engineering*, 50, 103235.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103235>
- Malakootian, M., Shahesmaeili, A., Faraji, M., Amiri, H., & Silva Martinez, S. (2020). Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides in aqueous matrices: A systematic review and meta-analysis. *Process Safety and Environmental Protection*, 134, 292–307.
<https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2019.12.004>
- Martínez, D., Motevalli, M., & Watkinson, M. (2010). Is there really a diagnostically useful relationship between the carbon–oxygen stretching frequencies in metal carboxylate complexes and their coordination mode? *Dalton Trans.*, 39(2), 446–455. <https://doi.org/10.1039/B913865J>

- Meng, Z.-D., & Oh, W.-C. (2011). Sonocatalytic degradation and catalytic activities for MB solution of Fe treated fullerene/TiO₂ composite with different ultrasonic intensity. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(3), 757–764.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.10.008>
- Mishra, M., & Chun, D.-M. (2015). α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review. *Applied Catalysis A: General*, 498, 126–141.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.023>
- Moradi, M., Elahinia, A., Vasseghian, Y., Dragoi, E.-N., Omid, F., & Mousavi Khaneghah, A. (2020). A review on pollutants removal by Sono-photo -Fenton processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104330.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104330>
- Nabipour, H., Mozafari, M., & Hu, Y. (2020). BioMOFs. *Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications*, 321–345. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816984-1.00017-2>
- Nakamoto, K. (2008). Applications in Coordination Chemistry. In *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (pp. 1–273).
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9780470405888.ch1>
- Narayan, R. B., Goutham, R., Srikanth, B., & Gopinath, K. P. (2018). A novel nano-sized calcium hydroxide catalyst prepared from clam shells for the photodegradation of methyl red dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(3), 3640–3647. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.004>
- Navarathna, C. M., Dewage, N. B., Karunanayake, A. G., Farmer, E. L., Perez, F., Hassan, E. B., Mlsna, T. E., & Pittman, C. U. (2020). Rhodamine B Adsorptive Removal and Photocatalytic Degradation on MIL-53-Fe MOF/Magnetic Magnetite/Biochar Composites. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(1), 214–229. <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01322-w>
- Nguyen, M. T. H., & Nguyen, Q. T. (2014). Efficient refinement of a metal-organic framework MIL-53(Fe) by UV-vis irradiation in aqueous hydrogen peroxide solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 288, 55–59.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.05.006>
- Nirumand, L., Farhadi, S., Zabardasti, A., & Khataee, A. (2018). Synthesis and sonocatalytic performance of a ternary magnetic MIL-101(Cr)/RGO/ZnFe₂O₄ nanocomposite for degradation of dye pollutants. *Ultrasonics Sonochemistry*, 42, 647–658. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.12.033>
- Novoselova, T., Malinov, S., Sha, W., & Zhecheva, A. (2004). High-temperature synchrotron X-ray diffraction study of phases in a gamma TiAl alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 371(1), 103–112.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.12.015>
- Oar-Arteta, L., Wezendonk, T., Sun, X., Kapteijn, F., & Gascon, J. (2017). Metal organic frameworks as precursors for the manufacture of advanced catalytic

- materials. In *Materials Chemistry Frontiers* (Vol. 1, Issue 9, pp. 1709–1745). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c7qm00007c>
- Pangestu, A., Lestari, W. W., Wibowo, F. R., & Larasati, L. (2022). Green Electro-Synthesized MIL-101(Fe) and Its Aspirin Detoxification Performance Compared to MOF-808. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 32(5), 1828–1839. <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02235-x>
- Pettinari, C., Marchetti, F., Mosca, N., Tosi, G., & Drozdov, A. (2017). Application of metal – organic frameworks. In *Polymer International* (Vol. 66, Issue 6, pp. 731–744). John Wiley and Sons Ltd. <https://doi.org/10.1002/pi.5315>
- Pignatello, J. J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2007). Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>, 36(1), 1–84. <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>
- Quang, T. T., Truong, N. X., Minh, T. H., Tue, N. N., & Ly, G. T. P. (2020). Enhanced Photocatalytic Degradation of MB Under Visible Light Using the Modified MIL-53(Fe). *Topics in Catalysis*, 63(11–14), 1227–1239. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01364-2>
- R Ananthashankar, A. G. (2013). Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 05(01). <https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000182>
- Raman, C. D., & Kanmani, S. (2016). Textile dye degradation using nano zero valent iron: A review. *Journal of Environmental Management*, 177, 341–355. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.034>
- Rodríguez-Hermida, S., Kravchenko, D. E., Wauteraerts, N., & Ameloot, R. (2022). Vapor-Assisted Powder Synthesis and Oriented MOF-CVD Thin Films of the Metal-Organic Framework HKUST-1. *Inorganic Chemistry*, 61(45), 17927–17931. https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.2C02490/SUPPL_FILE/IC2C02490_SI_001.PDF
- Sadeghi, M., Farhadi, S., & Zabardasti, A. (2020). Fabrication of a novel magnetic CdS nanorod/NiFe₂O₄/NaX zeolite nanocomposite with enhanced sonocatalytic performance in the degradation of organic dyes. *New Journal of Chemistry*, 44(20), 8386–8401. <https://doi.org/10.1039/d0nj01393e>
- Sadeghi Rad, T., Ansarian, Z., Khataee, A., Vahid, B., & Doustkhah, E. (2021). N-doped graphitic carbon as a nanoporous MOF-derived nanoarchitecture for the efficient sonocatalytic degradation process. *Separation and Purification Technology*, 256. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117811>
- Sarazen, M. L., & Jones, C. W. (2018). MOF-Derived Iron Catalysts for Nonoxidative Propane Dehydrogenation. *Journal of Physical Chemistry C*, 122(50), 28637–28644. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08066>

- Sato, S., Yonezawa, T., Yamauchi, N., Tada, S., & Kobayashi, Y. (2023). Synthesis of metallic titanium nanoparticles with a combination of ultrasonication and flowing of electric current. *Nano-Structures and Nano-Objects*, 34. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2023.100957>
- Savino, U., Eichhorn, J., Liu, G., Sacco, A., Laurenti, M., Chatterjee, R., Zeng, G., Castellino, M., Bejtka, K., Yano, J., Tresso, E. M., Chiodoni, A., & Toma, F. M. (2022). Characterization of Chemically Modified TiO₂ Synthesized via Sustainable Superoxidation of Ti. *The Journal of Physical Chemistry C*, 126(14), 6223–6230. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c00106>
- Savun-Hekimoğlu, B. (2020). A Review on Sonochemistry and Its Environmental Applications. *Acoustics*, 2(4), 766–775. <https://doi.org/10.3390/acoustics2040042>
- Scherrer, P., & Debye, P. (1918). Werk Übergeordnetes Werk. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math. Physik. Klasse*, 2, 101–120.
- Serna-Galvis, E. A., Silva-Agredo, J., Lee, J., Echavarría-Isaza, A., & Torres-Palma, R. A. (2023). Possibilities and Limitations of the Sono-Fenton Process Using Mid-High-Frequency Ultrasound for the Degradation of Organic Pollutants. *Molecules*, 28(3). <https://doi.org/10.3390/molecules28031113>
- Seth Wiggan. (2020, September). *Classifying metal-organic frameworks MOFs for search and screening*.
- Shahnawaz Khan, M., Khalid, M., & Shahid, M. (2020). What triggers dye adsorption by metal organic frameworks? The current perspectives. In *Materials Advances* (Vol. 1, Issue 6, pp. 1575–1601). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d0ma00291g>
- Shi, Y., Zhu, B., Guo, X., Li, W., Ma, W., Wu, X., & Pang, H. (2022). MOF-derived metal sulfides for electrochemical energy applications. In *Energy Storage Materials* (Vol. 51, pp. 840–872). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.07.027>
- Siadatnasab, F., Farhadi, S., Hoseini, A. A., & Sillanpää, M. (2020). Synthesis and characterization of a novel manganese ferrite-metal organic framework MIL-101(Cr) nanocomposite as an efficient and magnetically recyclable sonocatalyst. *New Journal of Chemistry*, 44(37), 16234–16245. <https://doi.org/10.1039/d0nj03441j>
- Sing, K. S. W., EVERETT, D. H., HAUL, R. A. W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R. A., ROUQUÉROL, J., & SIEMIENIEWSKA, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603–619. <https://doi.org/doi:10.1351/pac198557040603>
- Školáková, A., Novák, P., & Salvetr, P. (2016). Influence of Elements with High Affinity to Oxygen on Microstructure and Phase Composition of Ni-Ti Alloy.

- MANUFACTURING TECHNOLOGY*, 16(4), 47–48. Influence of Elements with High Affinity to Oxygen on Microstructure and Phase Composition of Ni-Ti Alloy
- Sohrabi, H., Salahshour Sani, P., Orooji, Y., Majidi, M. R., Yoon, Y., & Khataee, A. (2022). MOF-based sensor platforms for rapid detection of pesticides to maintain food quality and safety. *Food and Chemical Toxicology*, 165, 113176. <https://doi.org/10.1016/J.FCT.2022.113176>
- Son, H.-S., Im, J.-K., & Zoh, K.-D. (2009). A Fenton-like degradation mechanism for 1,4-dioxane using zero-valent iron (Fe⁰) and UV light. *Water Research*, 43(5), 1457–1463. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.029>
- Song, Y., Duan, F., Zhang, S., Tian, J. Y., Zhang, Z., Wang, Z. W., Liu, C. Sen, Xu, W. M., & Du, M. (2017). Iron oxide@mesoporous carbon architectures derived from an Fe(II)-based metal organic framework for highly sensitive oxytetracycline determination. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(36), 19378–19389. <https://doi.org/10.1039/c7ta03959j>
- Sun, L., Shao, R., Tang, L., & Chen, Z. (2013). Synthesis of ZnFe₂O₄/ZnO nanocomposites immobilized on graphene with enhanced photocatalytic activity under solar light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, 564, 55–62. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.02.147>
- Tang, J., & Wang, J. (2017). Fe-based metal organic framework/graphene oxide composite as an efficient catalyst for Fenton-like degradation of methyl orange. *RSC Advances*, 7(80), 50829–50837. <https://doi.org/10.1039/c7ra10145g>
- Téllez S., C. A., Hollauer, E., Mondragon, M. A., & Castaño, V. M. (2001). Fourier transform infrared and Raman spectra, vibrational assignment and ab initio calculations of terephthalic acid and related compounds. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 57(5), 993–1007. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(00\)00428-5](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(00)00428-5)
- Tengvau, P., Ebing, H., Sijqvist, L., Lundstriim, I., & Bjursten, L. M. (1989). Interaction between hydrogen peroxide and titanium: a possible role in the biocompatibility of titanium. *Biomaterials*, 10, 118–120.
- Tetteh, E. K., Ezugbe, E. O., Asante-Sackey, D., Armah, E. K., & Rathilal, S. (2021). Response surface methodology: Photocatalytic degradation kinetics of basic blue 41 dye using activated carbon with TiO₂. *Molecules*, 26(4). <https://doi.org/10.3390/molecules26041068>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Tufail, A., Price, W. E., Mohseni, M., Pramanik, B. K., & Hai, F. I. (2021). A critical review of advanced oxidation processes for emerging trace organic contaminant degradation: Mechanisms, factors, degradation products, and effluent toxicity.

- Journal of Water Process Engineering*, 40.
<https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2020.101778>
- van den Meerakker, J. E. A. M., Metsemakers, J. P., & Giesbers, J. B. (2002). The Etching of Ti Adhesion Layers in H₂O₂ Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(5), C256. <https://doi.org/10.1149/1.1466859>
- Wang, C., Kim, J., Tang, J., Kim, M., Lim, H., Malgras, V., You, J., Xu, Q., Li, J., & Yamauchi, Y. (2020). New Strategies for Novel MOF-Derived Carbon Materials Based on Nanoarchitectures. In *Chem* (Vol. 6, Issue 1, pp. 19–40). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.09.005>
- Wang, K., Wu, C., Wang, F., Liu, C., Yu, C., & Jiang, G. (2018). In-situ insertion of carbon nanotubes into metal-organic frameworks-derived α -Fe₂O₃ polyhedrons for highly sensitive electrochemical detection of nitrite. *Electrochimica Acta*, 285, 128–138. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.228>
- Wang, L., Zhu, Y., Du, C., Ma, X., & Cao, C. (2020). Advances and challenges in metal–organic framework derived porous materials for batteries and electrocatalysis. *J. Mater. Chem. A*, 8(47), 24895–24919. <https://doi.org/10.1039/D0TA08311A>
- Wang, M., Hou, T., Shen, Z., Zhao, X., & Ji, H. (2019). MOF-derived Fe₂O₃: Phase control and effects of phase composition on gas sensing performance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 292, 171–179. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.124>
- Wang, R., & Kido, M. (2008). Influence of ultrasound on corrosion behavior of SUS304 stainless steel with crevice. *Materials Transactions*, 49(8), 1806–1811. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MRA2008091>
- Wang, S., Gao, Z., Song, G., Yu, Y., He, W., Li, L., Wang, T., Fan, F., Li, Y., Zhang, L., Zhang, X., Fu, Y., & Qi, W. (2020). Copper oxide hierarchical morphology derived from MOF precursors for enhancing ethanol vapor sensing performance. *J. Mater. Chem. C*, 8(28), 9671–9677. <https://doi.org/10.1039/D0TC01425G>
- Wang, X., Ying, J., Mai, Y., Zhang, J., Chen, J., Wen, M., & Yu, L. (2019). MOF-derived metal oxide composite Mn₂Co₁O_x/CN for efficient formaldehyde oxidation at low temperature. *Catal. Sci. Technol.*, 9(20), 5845–5854. <https://doi.org/10.1039/C9CY01104H>
- Wang, Z., Li, Y., Xie, X., & Wang, Z. (2021). Bifunctional MnFe₂O₄/chitosan modified biochar composite for enhanced methyl orange removal based on adsorption and photo-Fenton process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 613, 126104. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.126104>
- Wei, H., Hu, D., Su, J., & Li, K. (2015). Intensification of levofloxacin sono-degradation in a US/H₂O₂ system with Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 23(1), 296–302. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2014.11.011>

- Xiang, S., He, Y., Zhang, Z., Wu, H., Zhou, W., Krishna, R., & Chen, B. (2012). Microporous metal-organic framework with potential for carbon dioxide capture at ambient conditions. *Nature Communications* 2012 3:1, 3(1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/ncomms1956>
- Xu, L., Zhang, X., Han, J., Gong, H., Meng, L., Mei, X., Sun, Y., Qi, L., & Gan, L. (2020a). Degradation of emerging contaminants by sono-Fenton process with in situ generated H₂O₂ and the improvement by P25-mediated visible light irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 391, 122229. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122229>
- Xu, L., Zhang, X., Han, J., Gong, H., Meng, L., Mei, X., Sun, Y., Qi, L., & Gan, L. (2020b). Degradation of emerging contaminants by sono-Fenton process with in situ generated H₂O₂ and the improvement by P25-mediated visible light irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 391. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122229>
- Xu, M.-L., Li, J.-R., Wu, X.-M., Yu, T., Qin, G.-Y., Wang, F.-J., Zhang, L.-N., Li, K., & Cheng, X. (2022). The excellent photocatalytic overall water splitting activity of TpPa-1-COF excited via MOF derived FeP-PC and α -Fe₂O₃ dual cocatalysts. *Applied Surface Science*, 602, 154371. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154371>
- Xue, J., Wang, Y., Yang, G., & Wang, Y. (2023). Energy transfer, anticounterfeiting, white light emission and sensing in fine-regulating series of lanthanide metal-organic frameworks. *Journal of Rare Earths*. <https://doi.org/10.1016/J.JRE.2023.02.016>
- Yaghi, . M, & Li, H. (1995). Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. In *J. Am. Chem. SOC* (Vol. 117).
- Yaghi, O. M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., & Kim, J. (2003). *Reticular synthesis and the design of new materials*. www.nature.com/nature
- Yaghi, O. M., O’Keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., & Kim, J. (2003). Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, 423(6941), 705–714. <https://doi.org/10.1038/nature01650>
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172–184. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>
- Yang, F., Dong, J., Chen, Y., Wang, H., Li, Z., & Wang, Z. (2023). Sonication to remove organic dyes with the aid of NH₂-MIL-125(Ti) and carbonization derivatives. *Journal of Water Process Engineering*, 55. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104182>
- Yang, X., Chen, W., Huang, J., Zhou, Y., Zhu, Y., & Li, C. (2015). Rapid degradation of methylene blue in a novel heterogeneous Fe₃O₄ @rGO@TiO₂-catalyzed photo-Fenton system. *Scientific Reports*, 5. <https://doi.org/10.1038/srep10632>

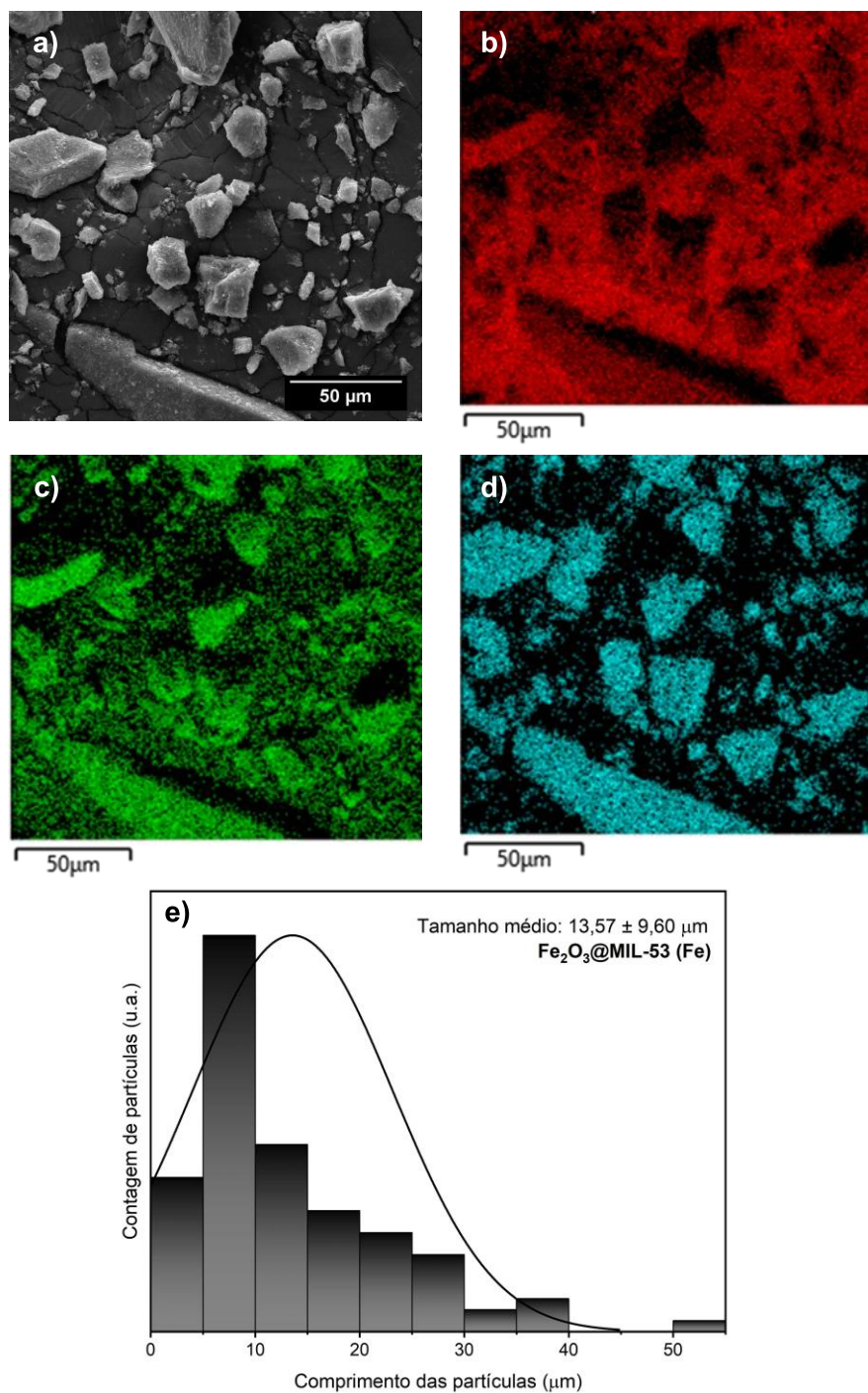
- Yap, M. H., Fow, K. L., & Chen, G. Z. (2017). Synthesis and applications of MOF-derived porous nanostructures. *Green Energy & Environment*, 2(3), 218–245. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.05.003>
- Yehia, F. Z., Eshaq, Gh., Rabie, A. M., Mady, A. H., & ElMetwally, A. E. (2016). Sonocatalytic degradation of phenol catalyzed by nano-sized zero valent Cu and Ni. *Desalination and Water Treatment*, 57(5), 2104–2112. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.982197>
- Yu, S., Zhang, H., & Li, C. (2023). Solvothermal In-Situ Synthesis of MIL-53(Fe)@Carbon Felt Photocatalytic Membrane for Rhodamine B Degradation. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 20(5). <https://doi.org/10.3390/ijerph20054571>
- Yuan, N., Zhang, G., Guo, S., & Wan, Z. (2016). Enhanced ultrasound-assisted degradation of methyl orange and metronidazole by rectorite-supported nanoscale zero-valent iron. *Ultrasonics Sonochemistry*, 28, 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.06.029>
- Yuan, S., Feng, L., Wang, K., Pang, J., Bosch, M., Lollar, C., Sun, Y., Qin, J., Yang, X., Zhang, P., Wang, Q., Zou, L., Zhang, Y., Zhang, L., Fang, Y., Li, J., & Zhou, H. C. (2018). Stable Metal–Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications. In *Advanced Materials* (Vol. 30, Issue 37). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/adma.201704303>
- Zan, J., Song, H., Zuo, S., Chen, X., Xia, D., & Li, D. (2020). MIL-53(Fe)-derived Fe₂O₃ with oxygen vacancy as Fenton-like photocatalysts for the elimination of toxic organics in wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 246, 118971. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118971>
- Zhang, K., Zhang, F. J., Chen, M. L., & Oh, W. C. (2011). Comparison of catalytic activities for photocatalytic and sonocatalytic degradation of methylene blue in present of anatase TiO₂–CNT catalysts. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(3), 765–772. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.11.008>
- Zhang, Y., Lin, B., Sun, Y., Han, P., Wang, J., Ding, X., Zhang, X., & Yang, H. (2016). MoO₂@Cu@C Composites Prepared by Using Polyoxometalates@Metal-Organic Frameworks as Template for All-Solid-State Flexible Supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 188, 490–498. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.037>
- Zhang, Y., Man, Y., Li, J., Sun, Y., Jiang, X., He, L., & Zhang, S. (2023). Fe₃O₄/ZIFs-based magnetic solid-phase extraction for the effective extraction of two precursors with diverse structures in aflatoxin B1 biosynthetic pathway. *Talanta*, 124534. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2023.124534>
- Zhou, H. C., Long, J. R., & Yaghi, O. M. (2012a). Introduction to metal-organic frameworks. In *Chemical Reviews* (Vol. 112, Issue 2, pp. 673–674). <https://doi.org/10.1021/cr300014x>

- Zhou, H. C., Long, J. R., & Yaghi, O. M. (2012b). Introduction to metal-organic frameworks. In *Chemical Reviews* (Vol. 112, Issue 2, pp. 673–674). <https://doi.org/10.1021/cr300014x>
- Zhou, H.-C. “Joe,” & Kitagawa, S. (2014). Metal–Organic Frameworks (MOFs). *Chem. Soc. Rev.*, 43(16), 5415–5418. <https://doi.org/10.1039/C4CS90059F>
- Zhou, W., Tang, Y., Zhang, X., Zhang, S., Xue, H., & Pang, H. (2023). MOF derived metal oxide composites and their applications in energy storage. In *Coordination Chemistry Reviews* (Vol. 477). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214949>
- Ziylan, A., Koltypin, Y., Gedanken, A., & Ince, N. H. (2013). More on sonolytic and sonocatalytic decomposition of Diclofenac using zero-valent iron. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(1), 580–586. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.05.005>
- Zou, K.-Y., & Li, Z.-X. (2018). Controllable Syntheses of MOF-Derived Materials. *Chemistry – A European Journal*, 24(25), 6506–6518. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/chem.201705415>
- Zuhra, Z., Mu, C., Tang, F., Zhou, Y., Zhang, L., Zhao, Z., & Qin, L. (2019). Enhanced adsorptive desulfurization by iso-structural amino bearing IRMOF-3 and IRMOF-3@Al₂O₃ versus MOF-5 and MOF-5@Al₂O₃ revealing the predominant role of hydrogen bonding. *Dalton Trans.*, 48(39), 14792–14800. <https://doi.org/10.1039/C9DT02674F>

APÊNDICE A – MAPEAMENTO MEV-EDS

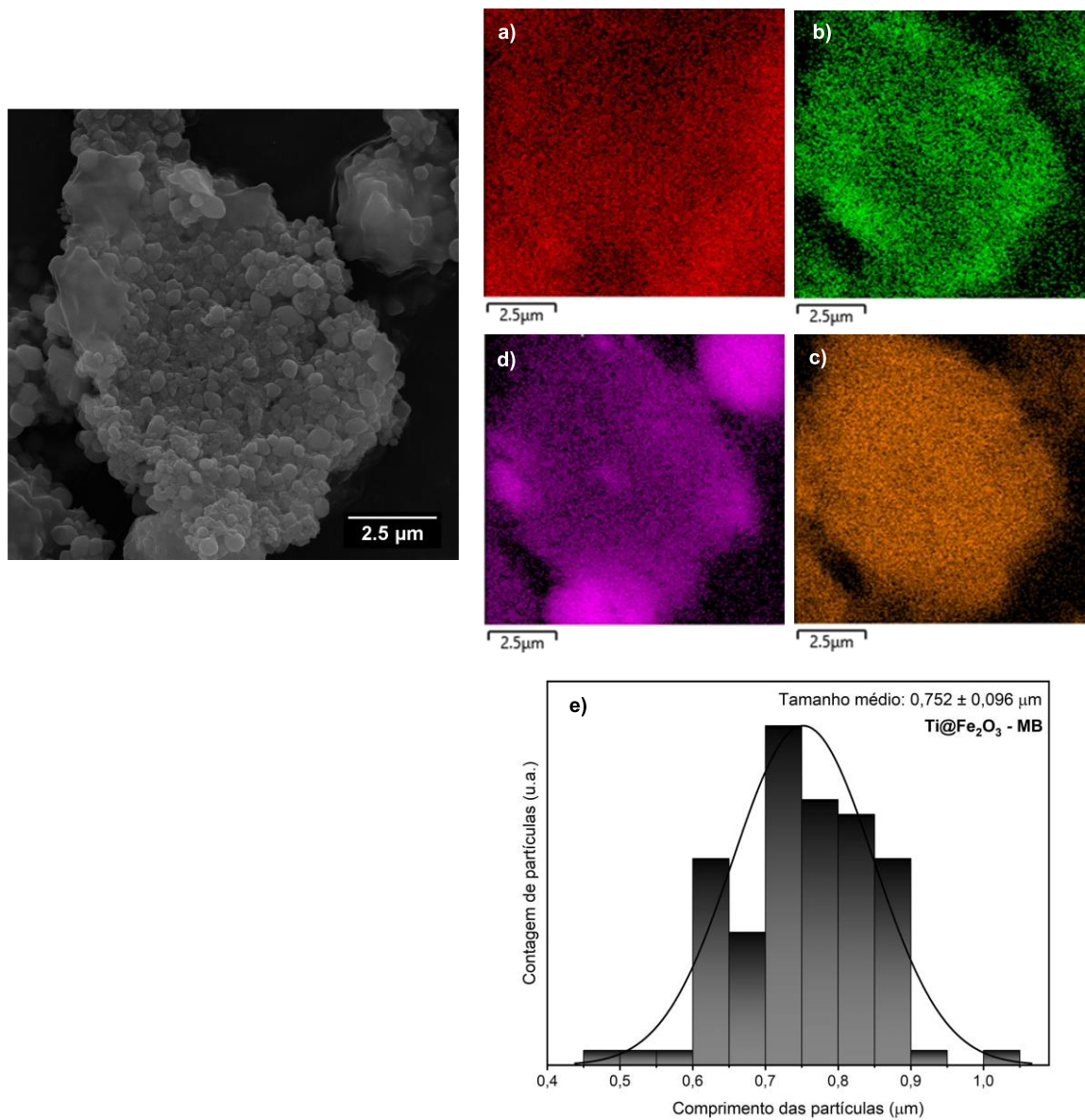
Nas figuras abaixo, são apresentadas as imagens obtidas por mapeamento MEV-EDS e as distribuições das partículas de todas as amostras.

Figura 32 – Imagens de mapeamento por EDS da amostra (a) $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-53}$ (Fe) para (b) carbono, (c) oxigênio, (d) ferro e (e) histograma da distribuição de comprimento de partículas



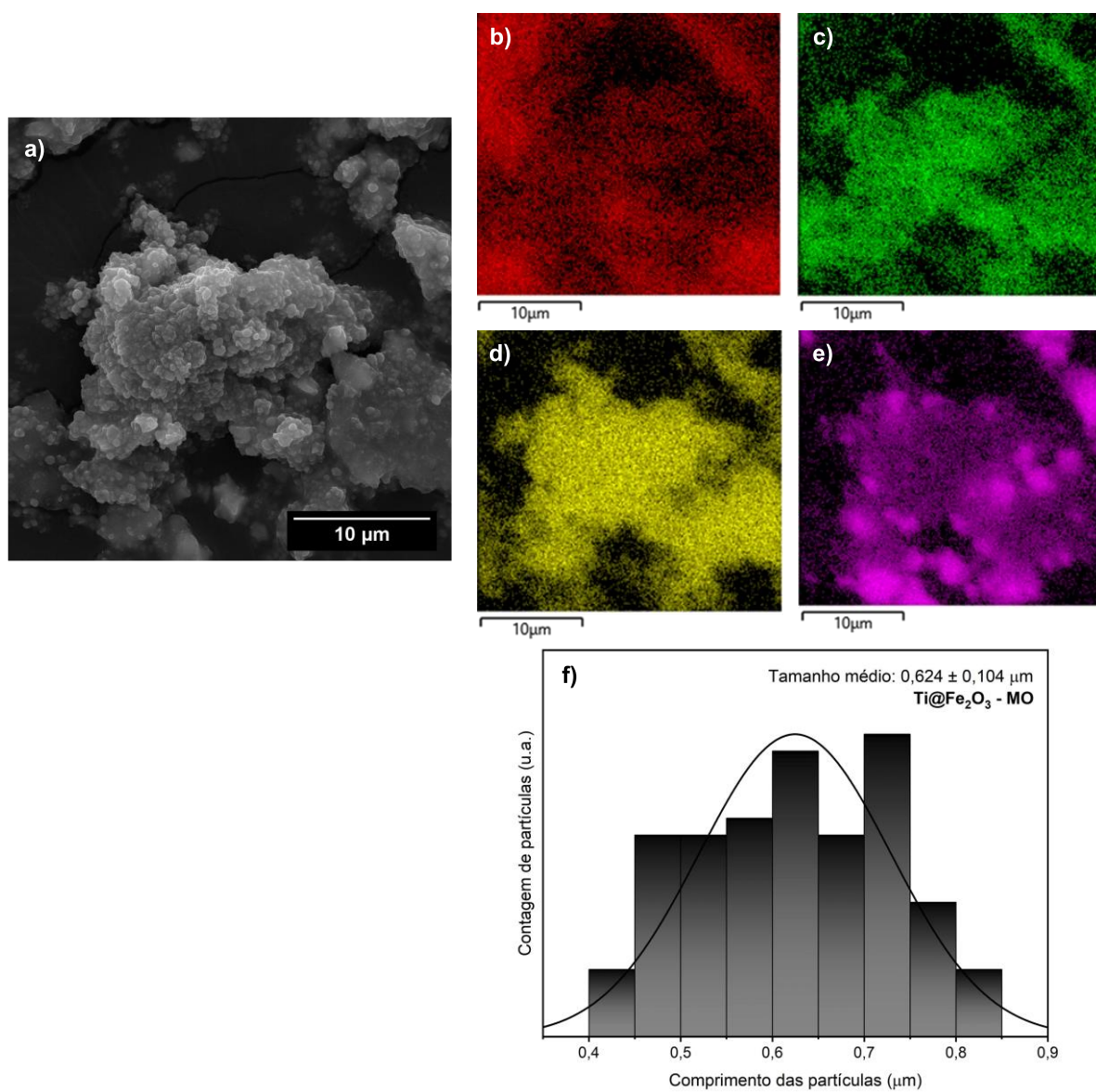
Fonte: O autor (2024).

Figura 33 - Imagens de mapeamento por EDS da amostra (a) $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$ (Fe)-MB para (b) carbono, (c) oxigênio, (d) ferro, (e) titânio e (f) histograma da distribuição de comprimento de partículas



Fonte: O autor (2024).

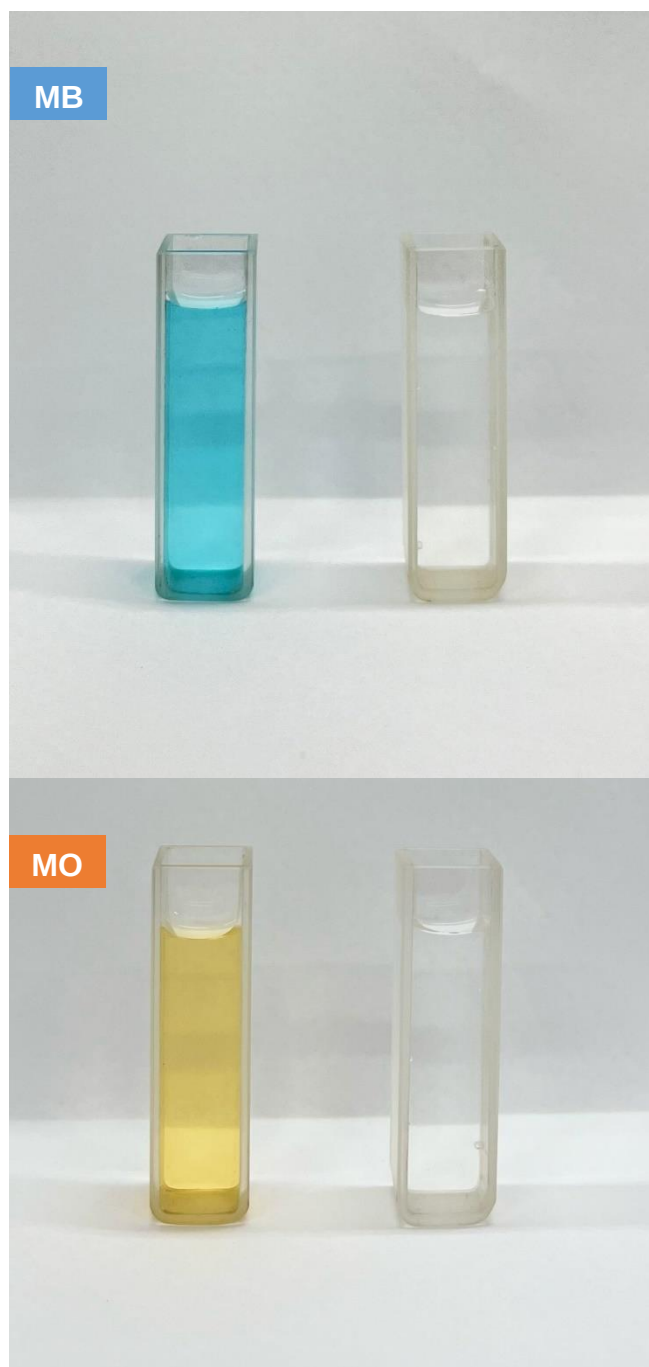
Figura 34 - Imagens de mapeamento por EDS da amostra (a) $\text{Ti@Fe}_2\text{O}_3$ (Fe)-MO para (b) carbono, (c) oxigênio, (d) ferro, (e) titânio e (f) histograma da distribuição de comprimento de partículas



Fonte: O autor (2024).

APÊNDICE B – SOLUÇÕES DOS CORANTES ORGÂNICOS ANTES E APÓS DEGRADAÇÃO VIA REAÇÃO SONO-FENTON-LIKE

Figura 35 - Soluções de MB e MO na condição de diluição 1:4 antes e após degradação via reação sono-Fenton-Like com uso do sistema $US/H_2O_2/Ti@Fe_2O_3$



Fonte: O autor (2024).