

# SÍNTESE E APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE NA DEGRADAÇÃO DE AMINAS USADAS NA FLOTAÇÃO REVERSA DE MINÉRIOS DE FERRO ATRAVÉS DE PROCESSO OXIDATIVO FENTON \*

Thamiris Auxiliadora Gonçalves Martins<sup>1</sup>  
Isabela Falconi Brandolis Alves<sup>2</sup>  
Viviane Tavares de Moraes<sup>3</sup>  
Marcela dos Passos Galluzzi Baltazar<sup>4</sup>  
Jorge Alberto Soares Tenório<sup>5</sup>  
Denise Croce Romano Espinosa<sup>6</sup>

## Resumo

O processo de flotação reversa é um método utilizado para a retirada de impurezas do minério de ferro mais abundante; o itabirito. Nesse processo são utilizadas aminas surfactantes que podem inviabilizar o reuso da água tida como efluente. Os processos oxidativos Fenton e a síntese de nanopartículas ganham destaque na aplicação de catalisadores e na degradação de substâncias orgânicas. Este estudo realizou a síntese de nanopartículas de cobre (CuNPs) para emprega-las como catalisadores da reação Fenton modificado para degradar um surfactante de amina utilizado na flotação reversa e comparado com a reação Fenton clássica (Fe<sup>2+</sup>). As CuNPs foram sintetizadas através da redução química, pH 11 com sulfato de cobre e ácido ascórbico. Foram caracterizadas por UV-Vis, DRX e DLS e potencial Zeta. As nanopartículas apresentaram diâmetros de 125,00 a 17,22nm e estabilidade em 50 dias. Os testes foram preparados com 180mg/L de amina e 1890mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 150 minutos. A degradação foi avaliada por UV-Vis e FT IR. Os resultados mostraram que as CuNPs degradaram 84% do surfactante enquanto o Fe<sup>2+</sup> atingiu 89%. Desta forma, ambos os processos podem ser empregados para degradação do surfactante, embora o método com CuNPs tenha maior facilidade por operar em pH neutro.]

**Palavras-chave:** Síntese de CuNPs; Fenton modificado; Reúso de águas; Flotação reversa.

## SYNTHESIS AND APPLICATION OF COPPER NANOPARTICLES IN THE DEGRADATION OF AMINES USED IN THE REVERSE FLOTATION OF IRON ORE THROUGH FENTON OXIDATIVE PROCESS

### Abstract

Reverse flotation process is a method used for remove impurities from the most abundant iron ore; the itabirite. In this process, amines surfactant are used which may prevent the reuse of water in processes. The Fenton oxidative processes and the synthesis of nanoparticles are highlighted in catalysts application and in organic substances degradation. This study performed the synthesis of copper nanoparticles (CuNPs) to employ them as catalysts of the modified Fenton reaction to degrade an amine surfactant used in reverse flotation and compared with the classic Fenton (Fe<sup>2+</sup>) reaction. CuNPs were synthesized by chemical reduction, pH 11 with copper sulfate and ascorbic acid. They were characterized by UV-Vis, DRX and DLS and Zeta potential. The nanoparticles had diameters of 125.00 to 17.22nm and stability during 50 days. The tests were prepared with 180mg/L of amine and 1890mg/L of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in 150 minutes. The degradation was assessed by UV-Vis and FT IR. The results showed that CuNPs degraded 84% of the surfactant while Fe<sup>2+</sup> reached 89%. In this way, both processes can be used for surfactant degradation, although the CuNPs method is easier to operate at neutral pH.

**Keywords:** Synthesis of CuNPs; Fenton modified; Reuse of water; Reverse Float.

<sup>1</sup> Engenheira Civil, doutoranda, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica (Poli), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, São Paulo, Brasil.

<sup>2</sup> Eng. Química, mestranda, Departamento de Engenharia Química, Poli, USP, São Paulo, SP, Brasil.

<sup>3</sup> Eng. Ambiental, PhD, Ciência e Eng. de Materiais, Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, SP, Brasil.

<sup>4</sup> Química, doutora, PhD, Departamento de Engenharia Química, Poli, USP, São Paulo, SP, Brasil.

<sup>5</sup> Eng. Metalurgista, PhD, professor titular, Depto. de Eng. Química, Poli, USP, São Paulo, SP, Brasil.

<sup>6</sup> Eng. Metalurgista, PhD, Profa. associada, Depto. de Eng. Química, Poli, USP, São Paulo, SP, Brasil.

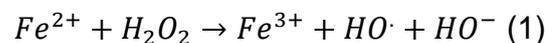
## 1 INTRODUÇÃO

Na mineração de ferro, os minérios com maior abundância são os itabiritos, nos quais o processo de concentração recomendado para a retirada de impurezas é a separação magnética seguida da flotação reversa. Na flotação reversa de minérios de ferro, são utilizadas aminas, como surfactantes coletores, para a separação entre o minério de interesse e impurezas [1,2,3,4].

Após a separação na flotação, a polpa concentrada em ferro é levada ao restante do processo e o concentrado de impurezas é tido como resíduo. Esta polpa residual passa por filtração, para retirada de água. A água residual concentrada em aminas é reciclada em partes para o processo. A recirculação da água tem dentre algumas vantagens, a diminuição do uso de água nova gerando benefícios econômicos e ambientais à produção [1,2,5].

A reutilização de águas contaminadas com aminas no processo pode interferir na etapa de flotação reversa, pois seus produtos de decomposição interferem na estabilidade da espuma afetando o controle do processo. A alta concentração de aminas também dificulta o processo de pelletização de finos de minério de ferro. Através disso, verificou-se a necessidade do tratamento dos efluentes contaminados com aminas no beneficiamento de minérios para reuso da água [1,2,5].

A reação Fenton clássica é um processo oxidativo que utiliza, comumente, fonte de íons férricos solúveis com peróxido de hidrogênio para geração de radicais hidroxila. Atualmente, são encontrados estudos que empregam outras fontes metálicas como o alumínio, cobre, cério, cromo, magnésio ou cobalto [6,7]. O radical hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ) possui potencial padrão de oxidação (2,73V) sendo só menos reativo que o flúor (3,03V), com a função de oxidar substâncias orgânicas nesse processo. A oxidação na presença de  $\text{HO}\cdot$  leva à degradação de poluentes orgânicos. A reação Fenton clássica está representada na Equação 1.



As rotas homogêneas Fenton clássica são empregadas na degradação de compostos orgânicos como as aminas, mas sua utilização gera uma alta carga de resíduos. Após o tratamento da água é necessária a remoção do ferro em solução, gerando resíduos. Para a realização da rota homogênea, é indicada a faixa de pH 2,5-3,00, para que o ferro permaneça em solução e a reação Fenton seja efetiva. Para descarte/disposição do efluente torna-se necessária a correção do pH para neutro (~7,00) [8].

A substituição da rota homogênea por catalizadores sólidos na reação Fenton (rota heterogênea/Fenton modificado) vêm despertando atenção dos pesquisadores. Pois o processo pode ser realizado em faixas de pH próximos ao neutro, não geram resíduos secundários e possibilitam a reutilização destes catalisadores [8,9].

Através disso, estudos vêm desenvolvendo catalizadores contendo espécies de ferro, principalmente  $\text{Fe}^{3+}$  devido a sua abundância em minérios como goetita, hematita e pirita, para o estudo das reações Fenton. As reações realizadas com catalizadores baseados em  $\text{Fe}^{3+}$  são até 3 ordens de magnitude mais lentos que o Fenton homogêneos [7,10,11].

O cobre possui comportamento bem semelhante ao ferro quando utilizado em reações Fenton modificadas, devido a sua facilidade de reação com o peróxido de hidrogênio obedecendo uma reação redox. A utilização de cobre possui as vantagens de operar em pH próximo a neutralidade, diferentemente do ferro. Ainda,

os complexos formados com cobre são facilmente degradados, enquanto os de ferro possuem alta estabilidade dificultando a degradação [10].

As nanopartículas de cobre (CuNPs) vêm substituindo os nanomateriais de ouro, platina e prata. Pois, comparado a estes metais, o cobre apresenta propriedades, como ópticas, antimicrobianas, catalíticas, térmicas e elétricas, comparáveis, porém com menor custo para produção de nanopartículas [12]. Algumas aplicações verificadas na literatura de CuNPs: catalisadores na degradação de corantes [13,14], em atividades bactericidas [12] e em microeletrônica [15].

Nanopartículas (NPs, partículas que apresentam dimensões, em pelo menos um sentido, de até 100nm) são mais reativas quando comparadas aos materiais convencionais, devido à maior razão de área superficial por massa, por isso podem ser empregadas como catalisadores [16,17].

Existem dois processos gerais para a produção de NPs, que são as abordagens *top-down* (“de cima para baixo”) e *bottom-up* (“de baixo para cima”). Na síntese *top-down* são realizados processos físicos, em que materiais em escalas macroscópicas são reduzidos à escala nanométrica. A abordagem *bottom-up* é um processo químico e se refere a formação de nanopartículas átomo a átomo [18].

A redução química da solução em meio aquoso é a uma técnica empregada no método *bottom-up*, e permite o controle de parâmetros, (como concentração do precursor, do agente redutor e estabilizante, temperatura e pH) que interferem nas propriedades das nanopartículas produzidas (como a distribuição, a forma, a estrutura cristalina e a composição, além do grau de pureza) [15,19]. Para a redução química em meio aquoso, geralmente, é utilizado um sal metálico (precursor contendo o metal de interesse), um agente redutor e um estabilizante contra oxidação e aglomeração [18].

Para este estudo foi empregado como sal precursor o sulfato de cobre penta-hidratado, e ácido ascórbico foi utilizado como agente redutor e estabilizante na síntese de CuNPs. O objetivo do presente estudo foi sintetizar, caracterizar e estudar estabilidade das nanopartículas de cobre e aplicá-las como catalizador para avaliar sua efetividade na degradação de um surfactante de amina através da reação Fenton modificada (heterogênea). E ainda, comparar essa degradação utilizando a reação Fenton homogênea clássica com ferro.

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 Materiais e Métodos

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada, a temperatura ambiente e com reagentes em grau analítico e sem purificação adicional.

#### 2.1.1 Síntese de nanopartículas de cobre

Foram preparadas: solução redutora e estabilizante de ácido ascórbico ( $C_6H_8O_6$ ) 88,1g/L; solução precursora de sulfato de cobre penta-hidratado ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) 7,86g/L; e hidróxido de sódio (NaOH) 10g/L. Não foi utilizada atmosfera inerte.

A solução sintética de sulfato de cobre (15mL) foi colocada em um *Erlenmeyer* de 125mL e adicionou-se, gradualmente, o agente redutor até o volume total de 15mL. Posteriormente, o pH da mistura foi ajustado para 11 com 40mL de NaOH adicionados, gradualmente, e colocada em uma chapa de aquecimento em

agitação magnética constante, por 3h a 70°C. Após a retirada do aquecimento (3h), as alíquotas foram armazenadas em meio aquoso, como sintetizadas, em tubos *Falcon*, para posterior caracterização.

### 2.1.2 Caracterização e estudo da estabilidade das CuNPs

A espectroscopia de absorção de UV-visível (UV-Vis) foi realizada na amostra após diluição de quinze vezes (a 25°C). Utilizou-se um espectrofotômetro e uma cubeta de quartzo, e a faixa de comprimento de onda verificada foi entre 400 e 800nm. Esta técnica foi utilizada para caracterizar as CuNPs anteriormente a sua aplicação.

A técnica de difração de raios-x (DRX) foi empregada para a confirmação das fases de cobre metálico.

A medida do diâmetro médio e verificação da estabilidade das partículas foi realizada através do espalhamento de luz dinâmico (DLS) e medição do potencial Zeta. A água foi utilizada como dispersante. As amostras verificadas tanto no DLS quanto no potencial Zeta foram diluídas quinze vezes para se adequarem a faixa de leitura do equipamento, em temperatura de 25°C.

### 2.1.3 Estudo comparativo: aplicação das CuNPs no Fenton modificado e Fe<sup>2+</sup> no Fenton clássico

Para a realização do teste Fenton modificado, foram utilizados 50mL de solução contaminada com 150mg/L de um surfactante comercial composto por aminas parcialmente neutralizadas com ácido acético, 192mg/L de nanopartículas de cobre, 7000mg/L de ácido ascórbico e 1890mg/L de peróxido de hidrogênio. As CuNPs foram aplicadas cinquenta dias após a produção das mesmas.

A solução foi agitada durante período de 150 minutos nos quais foram avaliadas a degradação do surfactante no tempo inicial e final através da espectrometria UV-Vis e utilizando o método verde de bromocresol [21]. Nos tempos 0, 90 e 120 e 150 minutos foram realizadas análises através da técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT IR). Foram medidos o pH ao longo do teste.

A mesma metodologia foi empregada para a realização do teste de Fenton clássico utilizando 150mg/L de um surfactante comercial composto por aminas parcialmente neutralizadas com ácido acético, 192mg/L de Fe<sup>2+</sup>, 7000mg/L de ácido ascórbico e 1890mg/L de peróxido de hidrogênio e análises foram realizadas da mesma forma. O Fe<sup>2+</sup> foi adquirido a partir da utilização de 956mg/L de sulfato de ferro heptahidratado e não foram empregadas CuNPs. Não houve necessidade de ajuste de pH, já que o mesmo já estava no pH do Fe<sup>2+</sup> em sua forma solúvel.

#### 2.1.3.1 Método do verde de bromocresol para quantificação de aminas

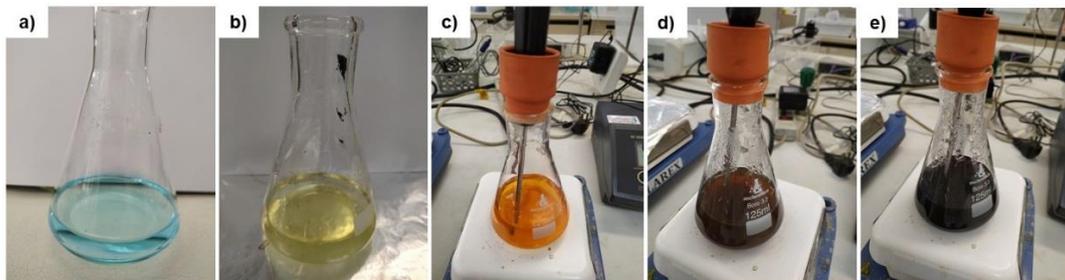
O método do verde de bromocresol é empregado para a quantificação da concentração de aminas presentes em solução. Através disso, utilizaam-se extratantes orgânicos, o indicador verde de bromocresol juntamente com a amostra a ser analisada. O indicador forma com a amina um sal que possui coloração amarelada solúvel no extratante e insolúvel em água. A solução então forma duas fases, uma com extratante com o sal de amina e a outra com água sem amina, as fases são separadas com auxílio de balão de separação. A coloração amarela obtida

possibilita a quantificação espectrometria UV-vis, quando é ajustada uma curva de calibração [21]. Neste trabalho o extratante utilizado foi o clorofórmio. Foi realizada ajuste de uma curva de calibração de 5-40mg/L que, segundo Araújo et al. (2007), é a precisão do método. O comprimento de onda utilizado para a realização das leituras foi em 411nm.

## 2.2 Resultados e Discussão

### 2.2.1 Síntese das nanopartículas de cobre

A Figura 1 apresenta as mudanças de coloração que ocorreram durante a síntese. Em que a solução precursora, inicialmente, apresentou cor azul claro (Figura 1a). Após a adição de ácido ascórbico, a solução modificou sua cor para amarelo claro (Figura 1b) e, após o controle de pH, para laranja. Durante o aquecimento e agitação, a coloração foi modificada gradualmente de laranja (Figura 1c, antes de 30min), para marrom (Figura 1d, 1 e 2h de reação) e, finalmente, marrom escuro (Figura 1e, 3h).

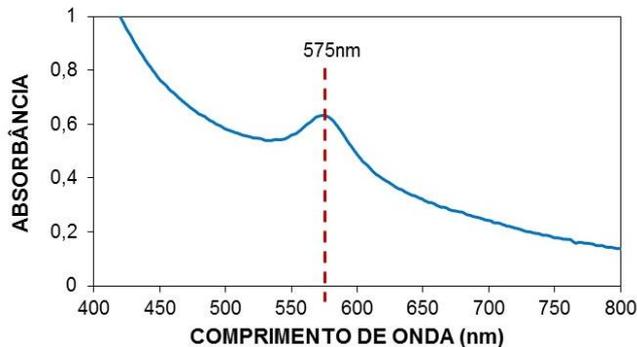


**Figura 1.** Evolução da coloração da solução durante o período de síntese a) Solução precursora; b) Sulfato de cobre e ácido ascórbico, c) Solução após controle de pH e início do aquecimento e agitação; d) Após 1 e 2h em agitação e aquecimento constantes e e) Após 3h de reação.

Fathima et al. (2018) [13], Begletsova et al. (2018) [15] e Umer et al. (2014) [23] verificaram, em seus estudos, que a coloração da solução de síntese de CuNPs muda gradualmente ao longo do tempo de reação, indicando a redução e a consequente nucleação de átomos de cobre. Por isso, como um indicativo da formação de CuNPs, foi verificada a mudança de coloração da solução durante a síntese. Conforme a Figura 1e), a coloração final foi marrom escura (se manteve após 50 dias), que de acordo com Begletsova et al. (2018) [15] e Umer et al. (2014) [23] pôde inferir a formação de CuNPs.

### 2.2.2 Caracterização e estudo da estabilidade das nanopartículas de cobre

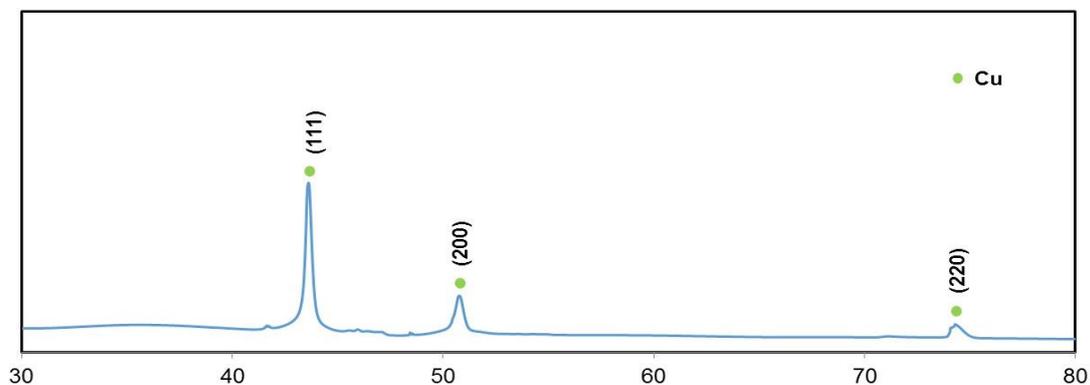
A Figura 2 apresenta os espectros UV-vis para as nanopartículas sintetizadas, após 50 dias.



**Figura 2.** Espectroscopia de UV-vis para nanopartículas de cobre realizada após 50 dias de síntese.

Nanopartículas de cobre tipicamente podem exibir um pico de cerca de 560-580nm [24,25]. Portanto, o espectro da Figura 2 apresenta pico de absorvância em torno de 575nm, indicando a presença de nanopartículas de cobre.

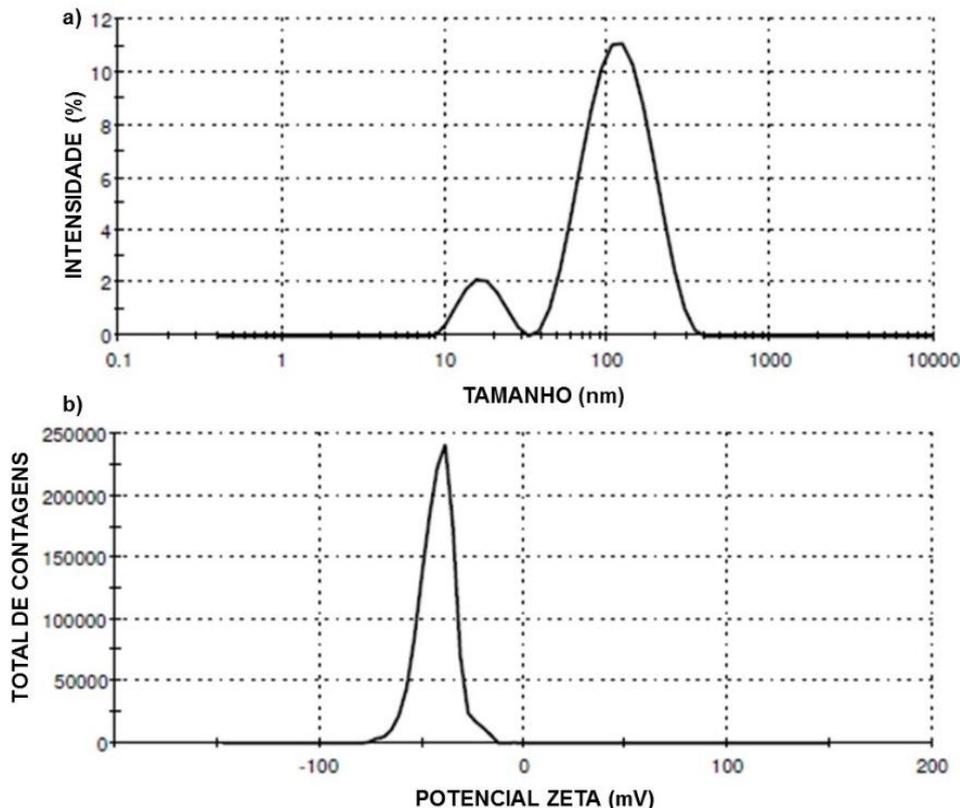
As fases de Cu foram identificadas no DRX. Os picos em  $2\theta$  de  $43,60^\circ$ ;  $50,79^\circ$  e  $74,33^\circ$ , que foram atribuídos, respectivamente, a Cu nas fases (111), (200) e (220). O difratograma obtido é mostrado na Figura 3.



**Figura 3.** Difratograma obtido na análise por DRX.

Suarez-Cerda et al. (2017) [26], em seus estudos, constataram fases de Cu metálico correspondentes às constatadas neste trabalho em  $2\theta$  cerca de  $43,09-43,30^\circ$ ;  $50,20-50,40^\circ$  e  $73,90-74,12^\circ$ , confirmando os resultados obtidos.

As distribuições dos tamanhos e a carga de superfície (estabilidade) das nanopartículas, verificadas respectivamente através do DLS e potencial Zeta, apresentam-se na Figura 4.



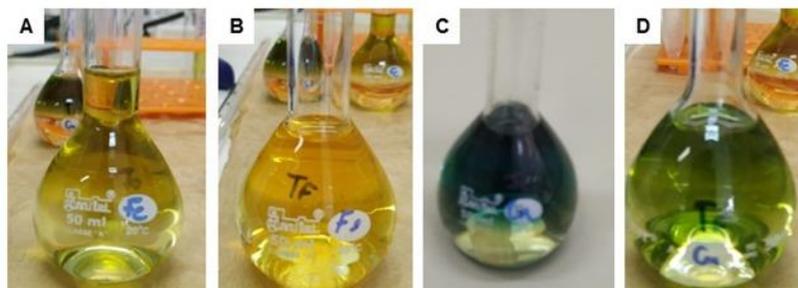
**Figura 4.** a) Distribuição de diâmetros, por DLS, das nanopartículas sintetizadas e b) Potencial Zeta das suspensões de nanopartículas sintetizadas.

O diâmetro médio das partículas, de acordo com no DLS (Figura 4a), foram de 89,4% com 125,0nm e de 10,6% das partículas com 17,22nm. O potencial Zeta (Figura 4b) medido foi de -42,3mV.

Andrade (2013) [27] e Caldas (2017) [28] afirmam que a velocidade da aglomeração das partículas aumenta quando o potencial Zeta estiver mais próximo de zero. E a estabilidade das partículas analisadas acontece caso o valor do potencial Zeta medido seja maior ou igual a 30mV ou menor ou igual a -30mV. Portanto, pode-se inferir, através dos resultados constatados, que o valor medido seria capaz de manter a estabilidade de CuNPs coloidais.

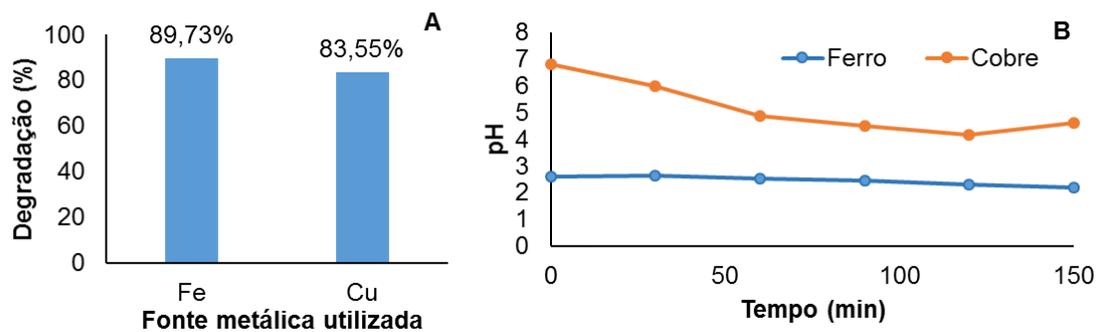
### 2.2.3 Comparação da degradação obtida nos processos de Fenton modificado utilizando nanopartículas e Fenton clássico

As colorações adquiridas para a extração da amina antes da separação das fases no balão estão representadas na Figura 6.



**Figura 6.** Separação das fases com amina e sem amina nas soluções a) De ferro no tempo inicial; b) Após 2,5h de reação, c) Na solução de CuNPs no tempo inicial; d) No tempo final após 2,5h de reação.

Após a separação das fases, as amostras de cor amarelas foram quantificadas através do espectrômetro UV-Vis. Os resultados foram ilustrados na Figura 7a) com 89,73% da amina degradadas no teste Fenton clássico e 83,55% de degradação com Fenton modificado. O pH foi medido ao longo dos 150 minutos para cada teste, os resultados estão na Figura 7b).



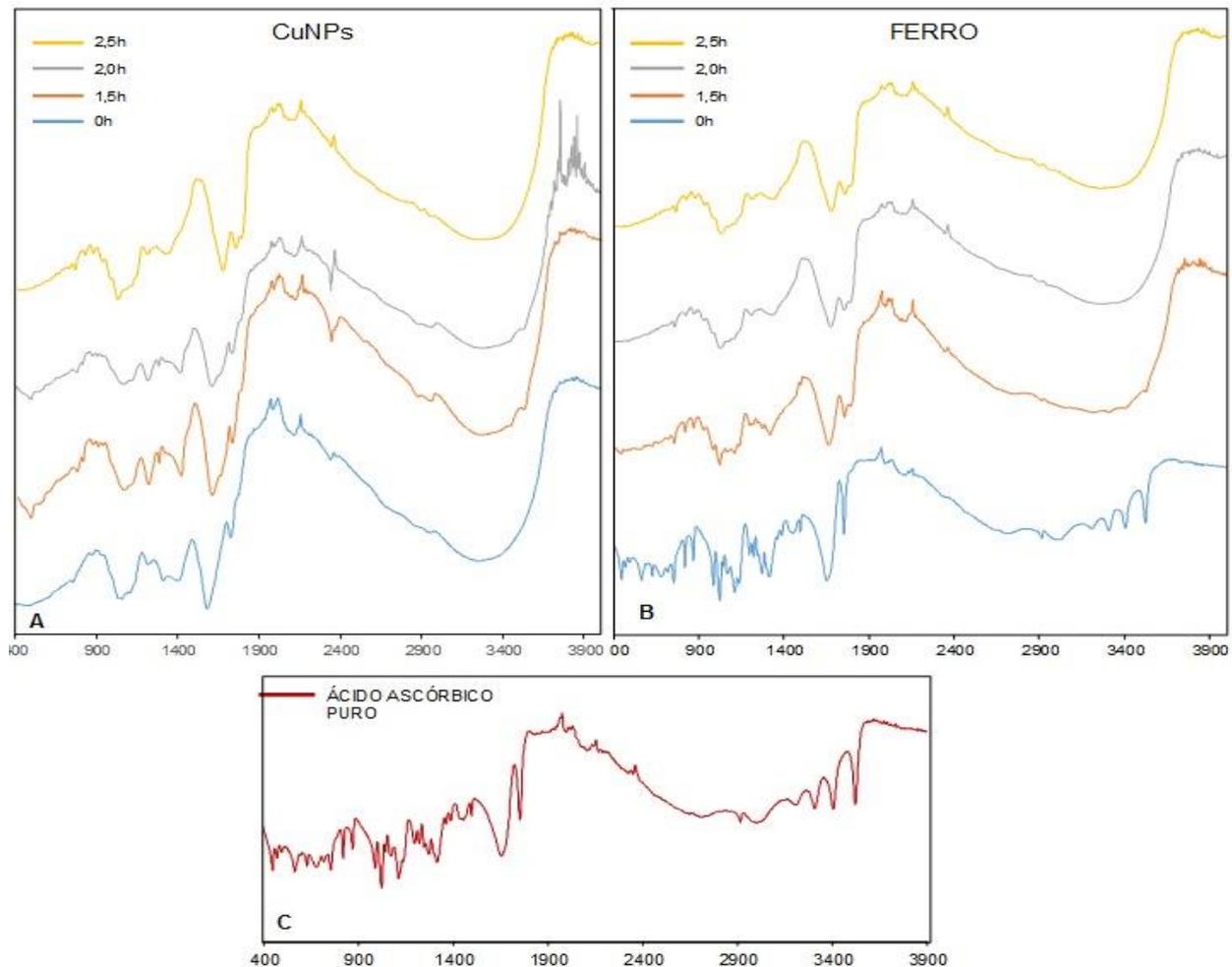
**Figura 7.** A) Degradações obtidas através dos testes Fenton com nanopartículas de cobre e Fenton com ferro solúvel e B) Comportamento do pH em cada teste.

As degradações obtidas em ambos os testes apresentaram apenas 6% de diferença. Ainda, as faixas de pH na reação realizada com o ferro permaneceram entre 2,6 e 2,2, e para o ensaio realizado com CuNps o pH permaneceu entre 6,8 e 4,2. Ambos os testes acidificaram a solução contaminada com o surfactante de amina e ácido ascórbico, mas o teste realizado com cobre obteve pH mais próximo a neutralidade (~7,00) dispensando o uso de reagentes para correção e descarte de solução. A diminuição do pH nos testes demonstrou que a reação Fenton degradou as substâncias presentes em solução formando substâncias provavelmente ácidas.

No caso de efluentes reais, para o uso da reação Fenton clássica utilizando fonte de íons férricas é necessário a retirada do metal da solução além de deixar o pH próximo ao neutro para descarte ou reuso da água no processo. A retirada de ferro da solução e correção de pH adicionaria outra etapa de tratamento dos efluentes.

A literatura relata que a utilização de sistemas Fenton heterogêneos são mais lentos que os sistemas homogêneos, no caso do emprego de CuNPs os resultados foram próximos e no mesmo tempo. Ainda, os catalisadores sólidos de CuNPs tem possibilidade de serem reutilizados, o que não ocorre com o ferro precipitado [8,9].

As análises obtidas através da técnica do FT IR estão disponíveis na Figura 8. Em que, estão dispostos os espectrogramas para os testes de Fenton clássico ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e Fenton modificado (CuNPs). Ainda, está representado o FT IR obtido em análise realizada para o ácido ascórbico puro.



**Figura 8.** Espectrogramas obtidos através da análise FT IR nos testes a) Fenton modificado utilizando CuNPs e b) Fenton clássico utilizando  $Fe^{2+}$  c) E a análise do ácido ascórbico (reagente) puro.

Observando-se os tempos iniciais (0h) dos espectrogramas da Figura 8a) e b) verifica-se que o espectrograma da reação utilizando ferro (Fig. 8b), neste tempo, foi idêntico ao obtido para o ácido ascórbico Figura 8c). Isto pode indicar que a concentração de ácido ascórbico foi alta o suficiente para não evidenciar o espectrograma da amina presente em solução (150mg/L de amina frente à 7000mg/L de ácido ascórbico).

As análises do FT IR indicam que o ácido ascórbico sofre oxidação. Isso pode ser confirmado através da análise após o tempo inicial nos testes de ferro e de cobre com a formação de picos nos comprimentos de  $3650-3100\text{cm}^{-1}$ , que é a região de picos característicos de ligações O-H e N-H. O ácido ascórbico sofre oxidação através da adição de peróxido de hidrogênio e consequente produção dos radicais hidroxila produzidos pela reação Fenton, formando hidroxilas em cadeia na sua estrutura [9,29]. No caso do tempo inicial do teste realizado com as CuNPs, essa oxidação foi iniciada no processo de síntese das partículas, a partir da íons de cobre [10,24].

Também se verificou que os picos de comprimentos abaixo de  $900\text{cm}^{-1}$  presentes no tempo zero, desaparecem nos tempos de 1,5, 2 e 2,5h do teste Fenton clássico. O desaparecimento de picos nessa região indica que as ligações C=C presentes no ácido ascórbico foram desestruturadas durante a reação [29].

Não é possível, através da análise dos espectrogramas obtidos no FT IR, afirmar que o surfactante utilizado foi degradado, diferentemente do ácido ascórbico no qual foi confirmada sua degradação. A verificação da degradação da amina, através do FT IR, poderia ser realizada após o tratamento e remoção do ácido ascórbico da amostra, evidenciando os picos característicos do composto [29].

### 3 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos neste estudo, as principais conclusões:

1. A coloração final (marrom escuro) da solução de síntese e o espectro UV-Vis com pico em 575nm, após 50 dias da síntese, indicou a presença de CuNPs.
2. Através da análise no DRX, as amostras de CuNPs apresentaram picos em  $2\theta$  em torno de  $43^\circ$ ;  $50^\circ$  e  $74^\circ$ , que foram atribuídos a fases de cobre metálico.
3. As partículas sintetizadas apresentaram diâmetros com distribuição média de 125,00 a 17,22nm, confirmando os resultados obtidos no UV-Vis, sendo nanopartículas.
4. O potencial Zeta medido de -42,3mV para as CuNPs sintetizadas indicou a estabilidade das mesmas.
5. As CuNPs mostraram-se satisfatórias para aplicação como catalisadores da reação Fenton modificada conseguindo atingir a degradação de 84% do surfactante utilizado. Em comparação com a reação Fenton clássica utilizando ferro, as CuNPs conseguiram degradar 6% a menos que a reação Fenton (que degradou 89% do surfactante). Apresentando equivalência para degradação de surfactantes de amina.
6. O uso das CuNPs na reação Fenton operaram em pH entre 6,8-4,2 mais próximos do pH neutro diferentemente da reação com  $Fe^{2+}$  solubilizado que operou em pH ácido entre 2,6-2,2, mostrando vantagens em relação ao Fenton clássico utilizando ferro.
7. As análises de FT IR demonstraram que o ácido ascórbico utilizado na realização dos testes sofreu degradação. Todavia, não foi possível avaliar a degradação do surfactante no FT IR sendo recomendada purificação das amostras antes da análise.
8. Ambos os métodos Fenton clássico e modificado podem ser aplicados na degradação de efluentes contaminados com surfactantes de aminas oriundos dos processos de flotação reversa da mineração de ferro permitindo maior reuso de água.
9. Recomenda-se a avaliação do reuso das CuNPs nas reações Fenton como estudos futuros.

### Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer: Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro por meio do Subsídio nº 2012/51871-9 e do projeto de pesquisa 2018/07461-7; Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro através do Subsídio nº 306936/2016-0.

## REFERÊNCIAS

- 1, Stapelfeldt, F. Recycling of amines in the reverse flotation of iron ores. XVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa (ENTMME)- Rio de Janeiro. 2001; 697-701.
- 2, Sampaio, JA, da Luz, AB, de Andrade, MC, França, SCA. Introdução ao Tratamento de Minérios. 5ª edição. Rio de Janeiro. Centro de tecnologia Mineral (CETEM); 2010.
3. Liu, W, Moran, CJ, Vink, S. A review of the effect of water on flotation. Minerals Engineering; 2013: 23; 91-100.
4. Ma, X, Marques, M, Gontijo, C. Comparatives studies of reverse cationic/anionic flotation of Vale iron ore. International Journal of Mineral Processing. 2001: 100(3-4); 179-183.
5. Frommer, DW. Iron ore flotation: Practice, problems and prospects. Journal of the American Oil Chemists Society. 1967: 44(4); 270-274.
6. Navalon, S, Martin, R, Alvaro, M, Garcia, H, Gold on Diamond nanoparticles as a Highly Efficient Fenton Catalyst. A Journal of the German Chemical Society. 2010; 49 (45): 8403-8407.
7. Garrido-Ramírez, EG, Theng, BKG, Mora, ML. Clays and oxide minerals as catalyst and nanocatalysts in Fenton-like reactions – A review. Applied Clay Science. 2010; 47(3-4): 182-192.
8. Vorontsov, AV. Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst desing. Journal of Harzardous Materials (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.033>
9. Pupo Nogueira, RF, Trovó, AG, da Silva, MRA, Villa, RD. Fundamentos e Aplicações dos Processos Fenton e foto-Fenton. Revista Química Nova. 2007: 30(2); 400-408.
10. Bokare, AD, Choi, W, Review of free-iron Fenton-like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in advanced oxidation processes. Journal of Harzardous Materials. 2014; 275: 121-135.
11. Cui, L, Huang, F, Zeng, G, Huang, D, Qin, L, Cheng, M, Zhang, C, Li, B, Yi, H, Liu, S, Li, L, Chen, L. Fabrication of novel magnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/bio-char composite and heterogeneous photo-Fenton degradation of tetracycline in near neutral pH. Chemosphere. 2019; 224: 910-921.
12. Rajesh, KM, Ajitha, B, Reddy, YAK, Suneetha, Y, Reddy, PS. Synthesis of copper nanoparticles and role of pH on particle size control. Materials Today: Proceedings. 2016; 3:1985-1991.
13. Fathima, JB, Pugazhendhi, A, Oves, M, Venis, R. Synthesis of eco-friendly copper nanoparticles for augmentation of catalytic degradation of organic dyes. Journal of Molecular Liquids journal. 2018; 260: 1-8.
14. Seoyoun, S, Hyeonseok, Y, Jyongsik, J, Polymer-encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts. Catalysis Communications. 2008; 10(2): 178-182.
15. Begletsova, N, Selifonova, E, Chumakov, A, Al-Alwani, A, Zakharevich, A, Chernova, R. Chemical synthesis of copper nanoparticles in aqueous solutions in the presence of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate. Colloids and Surfaces A. 2018; 552: 75-80.
16. Christian, P, Von Der Kammer, F, Baalousha, M, Hofmann, TH. Nanoparticles: structure, properties, preparation and behaviour in environmental media. Ecotoxicology. 2008; 17: 326-343.

- 17.Uskokovic, V. Nanotechnologies: What we do not know. *Technology in Society*. 2007; 29: 43–61.
- 18.Geonmonond, RS, Silva, AGMDa, Camargo, PHC. Controlled synthesis of noble metal nanomaterials: motivation, principles, and opportunities in nanocatalysis. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*. 2018; 90.
- 19.Tang, XF, Yang, ZG, Wang, WJ. A simple way of preparing high-concentration and high-purity nano copper colloid for conductive ink in inkjet printing technology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010; 360: 99-104.
- 20.Tan, KS, Cheong, KY. Advances of Ag, Cu, and Ag – Cu alloy nanoparticles synthesized via chemical reduction route. *Journal of Nanoparticle Research*. 2013; 15 (4).
- 21.Araujo, DM, Yoshida, MI, Carvalho, CF. Colorimetric Determination of Ether Amine Greases Utilized In Flotation of Iron Ore. *Journal of Analytical Chemistry*. 2009: 69(4); 390-392.
- 22.Fathima, JB, Pugazhendhi, A, Oves, M, Venis, R. Synthesis of eco-friendly copper nanoparticles for augmentation of catalytic degradation of organic dyes. *Journal of Molecular Liquids journal*. 2018; 260: 1-8.
- 23.Umer, A, Naveed, S, Ramzan, N, Rafique, MS, Imran, M. A green method for the synthesis of Copper Nanoparticles using L-ascorbic acid. *Revista Matéria*. 2014; 19 (3): 197-203.
- 24.Xiong, J, Wang, Y, Xue, Q, Wu, X. Synthesis of highly stable dispersions of nanosized copper particles using l-ascorbic acid. *Green Chemistry*. 2011; 13: 900-904.
- 25.Khanna, PK, Gaikwad, S, Adhyapak, PV, Singh, N, Marimuthu, R. Synthesis and characterization of copper nanoparticles. *Materials Letters*. 2007; 61 (25): 4711-4714.
- 26.Suarez-Cerda, J, Espinoza-Gomez, H, Alonso-Nunez, G, Rivero, AI, Gochi-Ponc, Y, Flores-López, LZ. A green synthesis of copper nanoparticles using native cyclodextrins as stabilizing agents. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2017; 21: 341–348.
- 27.Andrade, FAC. Desenvolvimento de hidroxapatita contendo nanopartículas de prata com propriedades antibacterianas. 2013. 119p. Dissertação (Mestre) - Escola de Engenharia de São Carlos, Área de Concentração em Bioengenharia; São Carlos, 2013.
- 28.Caldas, MPK. Síntese de nanopartículas de prata a partir da reciclagem de placas de circuito impresso. 2017. 154p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química, São Paulo, 2017.
- 29.Fascio, M, Lopes, Wilson Araújo. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. *Revista Química Nova*. 2004: 27(4); 670-673.