



GABRIEL HENRIQUE CANESTRI CERQUEIRA

**AKAGANEITA DOPADA COM COBRE: REAÇÃO
FENTON POTENCIALIZADA POR COMPOSTOS
ORGÂNICOS**

LAVRAS – MG

2019

GABRIEL HENRIQUE CANESTRI CERQUEIRA

**ÓXIDOS DE FERRO DOPADOS: REAÇÃO FENTON POTENCIALIZADA
POR COMPOSTOS ORGÂNICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade Federal
de Lavras, como parte das
exigências do Curso de Química,
para a obtenção do título de
licenciatura em Química.

Orientador

Iara do Rosário Guimarães

Coorientadora

Pricila Maria Batista Chagas

LAVRAS – MG

2019

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	4
2 REFERENCIAL TEÓRICO	6
2.1 Óxidos de ferro	6
2.2 Óxidos dopados	7
2.3 Processo Fenton.....	8
2.3.1 Fenton heterogêneo	9
2.4 Influência de aditivos na reação Fenton	9
3 METODOLOGIA DE PESQUISA.....	11
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	15
4.1 Caracterizações	15
4.2 Testes Catalíticos.....	18
4.2.1 Decomposição de H₂O₂.....	18
4.2.2 Cinética de degradação do AM.....	21
4.2.3 Avaliação dos testes catalíticos na presença de aditivos	24
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	31
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32

1 INTRODUÇÃO

Há uma grande preocupação mundial com a qualidade da água, já que muitos mares, rios, lagos e outras fontes de recursos hídricos encontram-se com altos índices de substâncias orgânicas e inorgânicas muito prejudiciais à saúde humana e ao equilíbrio ecológico. Esses contaminantes são, na maioria das vezes, substâncias como fenóis, aminas, alcanos, alquenos, ácidos carboxílicos, aromáticos, corantes, surfactantes, pesticidas, dentre outros. O desenvolvimento de tecnologias adequadas ao tratamento de efluentes tem sido objeto de grande interesse nos últimos tempos, devido principalmente ao aumento da rigidez das leis ambientais.

Dentre as alternativas para tratamentos de efluentes, os processos oxidativos avançados (POA) merecem destaque devido à sua simplicidade e alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos. Os POA baseiam-se na formação de radicais hidroxilas ($\text{OH}\cdot$), agentes altamente oxidantes, que são capazes de degradar os contaminantes formando moléculas menores e menos poluentes ou até mesmo mineralizá-los, transformando em CO_2 , água e íons inorgânicos. Dentre os POA, o processo Fenton têm-se destacado por ser possível obter radicais hidroxilas a partir de uma mistura de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos (GIANNAKIS, 2019; LIAO; SUN; GAO, 2009).

Oxihidróxidos férricos (goethita, akaganeita, lepidocrocita ferroxito) são constituintes comuns no solo e em ambiente naturais, com alta área superficial e com propriedades químicas bastante estáveis, têm sido amplamente utilizados como adsorventes, trocadores de íons e catalisadores. Catalisadores à base de óxidos de ferro-hidróxidos são amplamente utilizados em processos químicos e industriais, como a degradação de compostos orgânicos e efluentes aquosos que envolvem processos redox, como a reação heterogênea pelo processo Fenton (XU et al., 2015). O óxido de ferro akaganeita (β -FeOOH) tem atraído muita atenção devido à sua abundância, baixo custo, propriedade catalítica e biocompatibilidade (SANTOS et al., 2016; SU et al., 2019). A rede estrutural da akaganeita exhibe túneis, essas largas cavidades são ocupadas por moléculas de água ou Cl^- cercadas por fileiras duplas de octaedros compartilhadas por arestas contendo Fe^{3+} (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

A reação de Fenton Heterogêneo utiliza um catalisador sólido e um oxidante para gerar radicais $\bullet\text{OH}$ com alto poder de oxidação e baixa seletividade na degradação dos compostos orgânicos (LI et al., 2017). Vários estudos destacam que mudanças na estrutura dos óxidos de ferro pela substituição isomórfica aumenta a atividade catalítica devido a

efeitos sinérgicos em relação à criação de novos sítios ativos e fácil interação entre pares redox (SANTOS et al., 2016; WEI et al., 2015).

Também tem sido relatado que muitos tipos de compostos inorgânicos e orgânicos podem interagir com íons Fe^{3+} ou Fe^{2+} e, podem influenciar consideravelmente a cinética da reação de Fenton (KHATAEE et al., 2009). Alguns estudos mostram que o uso de aditivos como moléculas orgânicas no meio reacional catalítico, podem melhorar a taxa de degradação. Muitos intermediários formados a partir do uso de aditivos podem contribuir para reduzir o Fe^{3+} e, acelerar a degradação de moléculas em sistema Fenton (CHENG et al., 2016; SOUSA et al., 2017; WANG et al., 2019). Diante disso, neste estudo foram realizadas a síntese da akaganeita pura e modificada com cobre para degradação do corante azul de metileno (AM). Além disso, os materiais foram caracterizados e os testes de degradação do AM foram realizados na presença de aditivos orgânicos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Óxidos de ferro

O Ferro (Fe) é o quarto elemento mais abundante presente na crosta terrestre, com uma concentração média de 5,6% e é o segundo metal mais abundante após o alumínio. A maior parte aparece combinada com oxigênio, silício ou enxofre. Os principais minérios de ferro de ocorrência natural são a hematita, goethita e magnetita, todas com alto teor de ferro presentes em sua composição (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; USMAN et al., 2018).

Esses óxidos tem um importante valor do ponto de vista científico e tecnológico, pois são materiais com uma notável diversidade de propriedades e uma química muito interessante devido às suas propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas. Os óxidos de ferro se destacam em processos envolvendo adsorção e catálise, atraindo grande interesse devido principalmente as suas propriedades redoxes e texturais. Catalisadores, não apenas à base de óxidos de ferro, têm sido usados em diversos processos industriais, contudo, os materiais de ferro são eficientes e baratos sendo assim mais vantajosos (OLIVEIRA et al., 2013).

Os óxidos de ferro apresentam diversas propriedades, como por exemplo a hematita que devido a suas propriedades semicondutoras, tem sido estudada extensivamente em duas reações fotocatalíticas como degradação de contaminantes em meio aquoso e produção de H₂ via clivagem fotocatalítica da água. A goethita, é um tipo de mineral de ferro mais difundido em sistemas naturais, este óxido é normalmente encontrado na natureza como partículas de pequeno tamanho influenciando o transporte e o destino de numerosos íons e espécies aquosas. Assim seu comportamento superficial tem sido amplamente investigado para um considerável número de adsorbatos iônicos ambientalmente relevantes (OLIVEIRA et al., 2013).

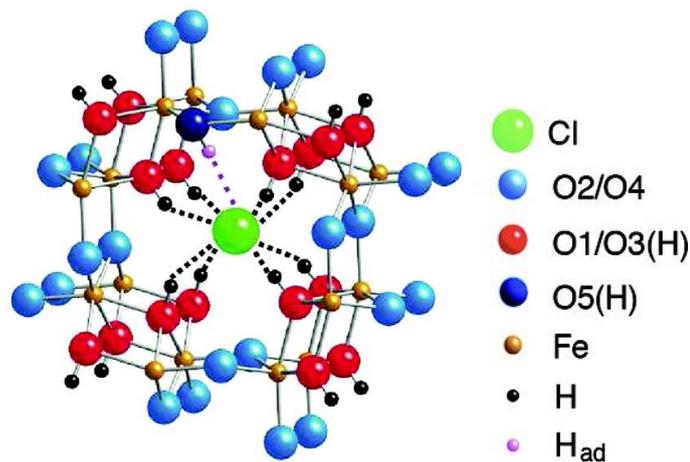
2.2.1 Akaganeita

A Akaganeita (β -FeOOH) é um mineral oxihidróxido de ferro, sendo produto comum da corrosão de aços expostos a meios ricos em cloretos. Suas partículas coloidais são facilmente preparadas pela hidrólise de uma solução aquosa de FeCl₃. Na indústria ocorre como produto de corrosão indesejado. Diferentemente de outros polimorfos como (goethita: α -FeOOH; lepidocrocita: γ -FeOOH) a estrutura da akaganeita possui pequenos canais

contendo íons Cl^- , sendo assim é mais comum sua ocorrência em meios contendo tal íon. A ocupação desses íons nos canais é crucial para sua formação. Quando a quantidade dos íons Cl^- diminuem bruscamente a estrutura se transforma em goethita. Esses ânions pode ser trocado com outros íons como F^- , Br^- , OH^- . (ISHIKAWA et al., 2002; LUNA et al., 2014, SONG, BOILY 2011).

Esse óxido de ferro é muito utilizado em aplicações ambientais, uma vez que possui alta atividade catalítica, propriedades eletroquímicas, e boa capacidade de adsorção sendo capaz de remover íons tóxicos como Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{6+} e $\text{As}^{3+ / 5+}$ (SANTOS et al., 2016; KIM, GRAY, 2010). A modelagem da akaganeita é apresentada na Figura 1.

Figura 1 Modelagem da Akaganeita



Fonte: SONG, BOILY (2011).

2.2 Óxidos dopados

A pesquisa por catalisadores não preciosos foi iniciada por Jasinski, utilizando o cobalto como um eletrocatalisador. A eficácia de cada metal de transição pode estar relacionados com a estrutura, sítio ativo e a composição dos catalisadores (Mohanraju 2015).

Os catalisadores de óxidos de ferro podem apresentar baixa atividade e estabilidade em reações de oxidação. A existência de compostos isoestruturais na natureza sugere que substituições isomórficas em óxidos de ferro possam ser realizadas através da incorporação de outros cátions em sua estrutura. A substituição afeta o tamanho e ordenamento da célula

unitária e é dependente da semelhança dos raios iônicos e da valência dos cátions (CORNELL & SCHUWERTMANN, 2003).

Uma alternativa para melhorar a atividade catalítica, características texturais e estabilizar o catalisador é a utilização de promotores como Cu, Al, Cr no processo de síntese, que ocorre com a substituição de uma pequena fração dos cátions dos óxidos por um cátion diferente. Esse processo é chamado de dopagem ou substituição isomórfica. A substituição interrompe a ligação química à superfície do óxido de acolhimento, e espera-se que esse processo irá modificar favoravelmente sua atividade catalítica (MCFARLAND, 2013).

O alumínio e cromo podem ser utilizados como promotores de textura para evitar a sinterização e minimizar a perda de área superficial da fase do óxido de ferro, já a adição de Cu é feita para aumentar a atividade catalítica, estudos indicam que a introdução do cobre na estrutura de óxidos de ferro altera significativamente a sua redutibilidade (BULAVCHENKO et al. 2019).

2.3 Processo Fenton

O processo Fenton é um processo de oxidação avançada (POA) que utiliza íons de ferrosos e peróxido de hidrogênio para geração do segundo oxidante mais poderoso, isto é, gera radicais hidroxila em solução aquosa.

Os radicais hidroxila gerados *in situ* pela reação entre íons ferrosos e peróxido de hidrogênio, Fenton clássica (Eq. 1) tem o poder de destruir poluentes orgânicos por reações redox (Eq. 2), desidrogenação (Eq. 3), adição eletrofílica, e hidroxilação (Eq. 4), essas reações geram os radicais hidroxila que destroem os poluentes orgânicos levando os a completa mineralização (NIDHEESH, 2015).



2.3.1 Fenton heterogêneo

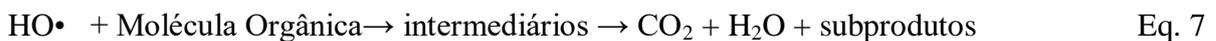
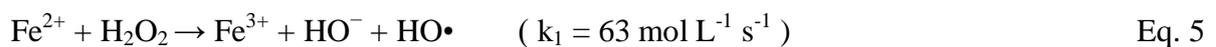
Devido à sua forte capacidade de adsorção, baixo custo, fácil separação, abundância natural, propriedades favoráveis ao meio ambiente e maior estabilidade, óxidos de ferro têm recebido muita atenção para a remoção de metais pesados e poluentes orgânicos de águas residuais.

Uma variedade de minerais de ferro são usados como catalisadores Fenton heterogêneo para a mineralização de vários poluentes orgânicos persistentes. A aplicação de minerais de ferro como catalisadores Fenton tem as seguintes vantagens: a) o pH do efluente pode estar na gama de 5-9; b) o tratamento e a remoção de catalisador é facilitada; c) longa vida útil do catalisador.

No entanto, a principal desvantagem do Fenton heterogêneo usando minerais de ferro é a taxa de degradação mais lenta de poluentes orgânicos em comparação com o processo Fenton clássico.

2.4 Influência de aditivos na reação Fenton

O processo Fenton baseia-se na ativação do H_2O_2 segundo mecanismo proposto Haber Weiss (1934) para formar o radical $\text{HO}\cdot$ (POURAN et al., 2014; ACISLI et al., 2017):



Na presença de um substrato orgânico Eq. (7), o radical hidroxila abstrai um átomo de hidrogênio da molécula orgânica e gera um radical orgânico, que posteriormente sofre uma série de transformações químicas para formar vários produtos de oxidação (intermediários). Na ausência de qualquer eliminação competitiva de $\text{HO}\cdot$ ou molécula orgânica o uso de excesso de concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 deve, em princípio, converter completamente a molécula orgânica em CO_2 , água e sais inorgânicos.

Entretanto a taxa de reação da Eq. (6) é muito mais lenta que o da Eq. (5), o íon ferroso (Fe^{2+}) é rapidamente consumido e lentamente regenerado. A reação Fenton diminui devido a menor concentração de íons ferrosos e, o Fe^{3+} poderá precipitar como hidróxidos de ferro na forma insolúvel, o que retarda ou bloqueia a geração de radicais. Qualquer reação capaz de promover a regeneração de íons Fe^{3+} a Fe^{2+} ajudaria a acelerar a reação Fenton. Tem sido relatado que muitos tipos de compostos inorgânicos ou orgânicos podem interagir com íons Fe^{3+} ou Fe^{2+} e, portanto, influenciar a cinética da reação Fenton (MA et al., 2005; DU et al., 2006).

Os materiais inorgânicos (Cl^- ; H_2PO_4^- ; $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) e aromáticos orgânicos como hidroquinona são materiais promissores para potencializar as reações do tipo Fenton. A utilização da hidroquinona em processos Fenton, mostrou que o processo tornou-se mais eficiente, pois o composto apresenta ação catalítica para a redução rápida de íons férricos para íons ferrosos acelerando a etapa lenta da reação de Fenton (DEVI et al., 2011). Em outro estudo recente, os autores investigaram o uso do ácido ascórbico com o H_2O_2 para degradação de diferentes compostos contaminantes. O ácido ascórbico foi capaz de acelerar o ciclo do ferro ativando o H_2O_2 , proporcionando maior eficiência de remoção de poluentes em águas subterrâneas (HOU et al., 2018). Segundo Luo et al. (2016), o aminoácido L-cisteína foi introduzido no sistema Fenton e, além de expandir a faixa de pH no processo de oxidação, também ocasiona maior taxa de remoção e maior eficiência na degradação de poluentes. A adição do composto orgânico natural no sistema acelera o ciclo de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ e leva a recuperação estável de Fe^{2+} , que conseqüentemente aumenta a geração de radicais hidroxilas.

Diante deste contexto, o presente estudo irá investigar o possível efeito promotor ou competitivo de diferentes moléculas orgânicas no meio de degradação do corante azul de metileno.

3 METODOLOGIA DE PESQUISA

3.1 Síntese dos catalisadores

A akaganeita pura foi sintetizada segundo a metodologia proposta por Cornell & Schwertmann (2003). Foi gotejada lentamente 75 mL de solução de NaOH 1 molL⁻¹ em 100 mL da solução de FeCl₃.6H₂O 1 mol L⁻¹ sob agitação magnética, ao final desse processo a solução tornou-se marrom avermelhada.

Essa solução obtida foi deixada em repouso por 48 horas em temperatura ambiente. Em seguida foi gotejada 20mL de solução de NaOH 10 molL⁻¹ sob agitação magnética, foi possível observar maior formação de precipitado e a solução tornou-se mais viscosa. Houve a necessidade da adição de mais 10 mL de uma solução de NaOH 5 molL⁻¹. O sistema foi deixado em repouso e após 24 horas a solução foi filtrada e lavada com água deionizada até a neutralização. Em seguida o material foi seco em estufa a 60°C por 24 horas.

Os óxidos de ferro dopados com cobre foram sintetizados da mesma forma que a akaganeita pura (AK-Pura) acrescentadas na solução quantidades suficientes para substituição bimetalica do ferro em 5, 10 e 20% em relação à quantidade, em mol de ferro.

Foram gotejados lentamente 75 mL de solução de NaOH 1 molL⁻¹ a 100 mL das soluções contendo as proporções de ferro e cobre conforme a Tabela 1 para cada material. As sínteses seguiram os mesmos procedimentos do material AK-Pura.

Tabela 1- Proporções de cloreto férrico e nitrato de cobre nos materiais dopados.

Material	FeCl ₃ .6H ₂ O [mol L ⁻¹]	Cu(NO ₂) ₂ 3H ₂ O [mol L ⁻¹]
AK	1,00	-
AK-Cu5	1,02	0,072
AK-Cu10	0,967	0,094
AK-Cu20	0,860	0,188

3.2 Caracterização dos catalisadores

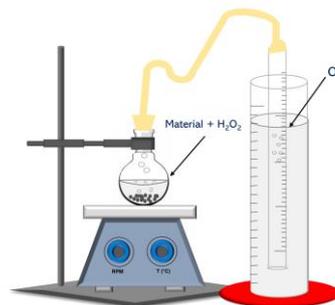
A avaliação da morfologia dos materiais foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um equipamento EVO MA15 com um detector operando com feixe de elétrons de 20 kV, acoplado ao sistema de energia dispersiva (EDS) Xflash 6 L10. Os grupos funcionais de esferas foram determinados por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier (IV) (Varian-660 IR, Pike) acoplados ATR com 16 scans e resolução

4 cm^{-1} , na faixa espectral de $400\text{-}4.000\text{ cm}^{-1}$. Os materiais foram caracterizadas por difração de raio X (DRX), utilizando um difratômetro de raios X da Rigaku Geigerflex, equipado com um monocromador de grafite e radiação $\text{CuK}\alpha$ ($1,5406\text{ \AA}$), a corrente de 40 mA e tensão de 45 kV .

3.3 Decomposição de H_2O_2

O potencial catalítico dos materiais foi analisado por meio da degradação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Para este teste utilizou-se de um balão de fundo redondo sob agitação magnética acoplado ao sistema equalizador de pressão para realização da medida de oxigênio gasoso promovido pela reação entre o H_2O_2 e o catalisador, conforme ilustração da Figura 2.

Figura 2 Esquema representativo da decomposição de H_2O_2 .



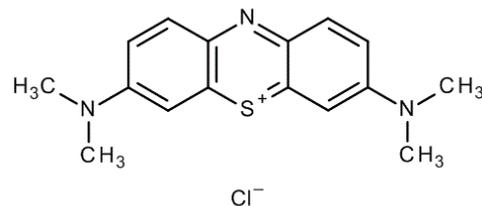
Nesse processo, foram utilizados $2,0\text{ mL}$ de solução H_2O_2 50% , $5,0\text{ mL}$ de água destilada e 10 mg de catalisadores, sob agitação magnética em temperatura ambiente. Este mesmo teste foi realizado na presença da molécula orgânica. O ensaio foi realizado da mesma forma como descrito anteriormente, entretanto a água foi substituída pela solução de azul de metileno 50 mgL^{-1} .

Esse teste será feito para verificação da atividade dos materiais e contrapor sua eficiência relacionada ao volume de oxigênio formado.

3.4 Testes catalíticos

Os materiais foram testados quanto ao seu potencial de formação de radicais hidroxila bem como quanto à sua capacidade de adsorção e degradação da molécula de azul de metileno (AM), cuja estrutura é mostrada na Figura 3.

Figura 3 Fórmula estrutural do corante orgânico azul de metileno.



Os testes catalíticos foram realizados utilizando-se 10 mg de catalisador, 9,9 mL da solução de azul de metileno 10 mg L^{-1} e 0,1 mL de H_2O_2 50%. Os frascos de reação foram mantidos em agitação constante de 150 rpm por intervalos de tempo que variaram de 60 a 300 minutos. Os testes de oxidação do corante serão monitorados por medidas espectrofotométricas em um equipamento UV-visível (Shimadzu-UV-1601 PC), em $\lambda=665 \text{ nm}$.

3.4.1 Efeito de massa

O estudo de massa foi conduzido com as variações de massa de catalisador 5, 10, 15 e 20 mg dos materiais Ak-Pura e Ak-Cu10, que foram colocados em contato com 15 mL de AM 10 mg L^{-1} e 0,15 mL de H_2O_2 50%, sob agitação constante por 240 minutos.

3.4.2 Efeito da concentração de H_2O_2

O teste foi realizado variando a concentração H_2O_2 50 % (0,018; 0,09; 0,175; 0,35 mol L^{-1} em 15 mL de AM 10 mg L^{-1} e 5 mg dos materiais Ak-Pura e Ak-Cu10 sob agitação constante. A reação foi monitorada por 240 minutos.

3.4.3 Teste de lixiviação

Para o teste de lixiviação, ao término das 4 horas de reação, a solução foi centrifugada para separação do sólido, a concentração do sobrenadante $[C_1]$ foi corrigida com azul de

metileno para $[C_2] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ obtendo volume final de 10mL com adição de 0,1 mL de H_2O_2 50%. A reação foi monitorada e alíquotas foram retiradas em um período de 4 horas.

3.5 Teste com os aditivos orgânicos

Os testes catalíticos foram realizados por meio de 30 mg do catalisador, 60 mL da solução de AM 50 mgL^{-1} e 0,6 mL de H_2O_2 50% (concentração no meio reacional $0,176 \text{ mol L}^{-1}$). Os testes na presença de aditivos orgânicos, foram realizados acrescidos 0,6 mL dos compostos orgânicos (ácido fórmico, ácido cítrico; ácido ascórbico, hidroquinona) em diferentes concentrações conforme a Tabela 2. Os frascos de reação foram mantidos em agitação constante de 150 rpm por 4h e a oxidação do corante monitorada em um equipamento UV-visível (Shimadzu-UV-1601 PC), em $\lambda=665 \text{ nm}$.

Tabela 2 - Relação concentração de H_2O_2 / Composto orgânico no meio reacional.

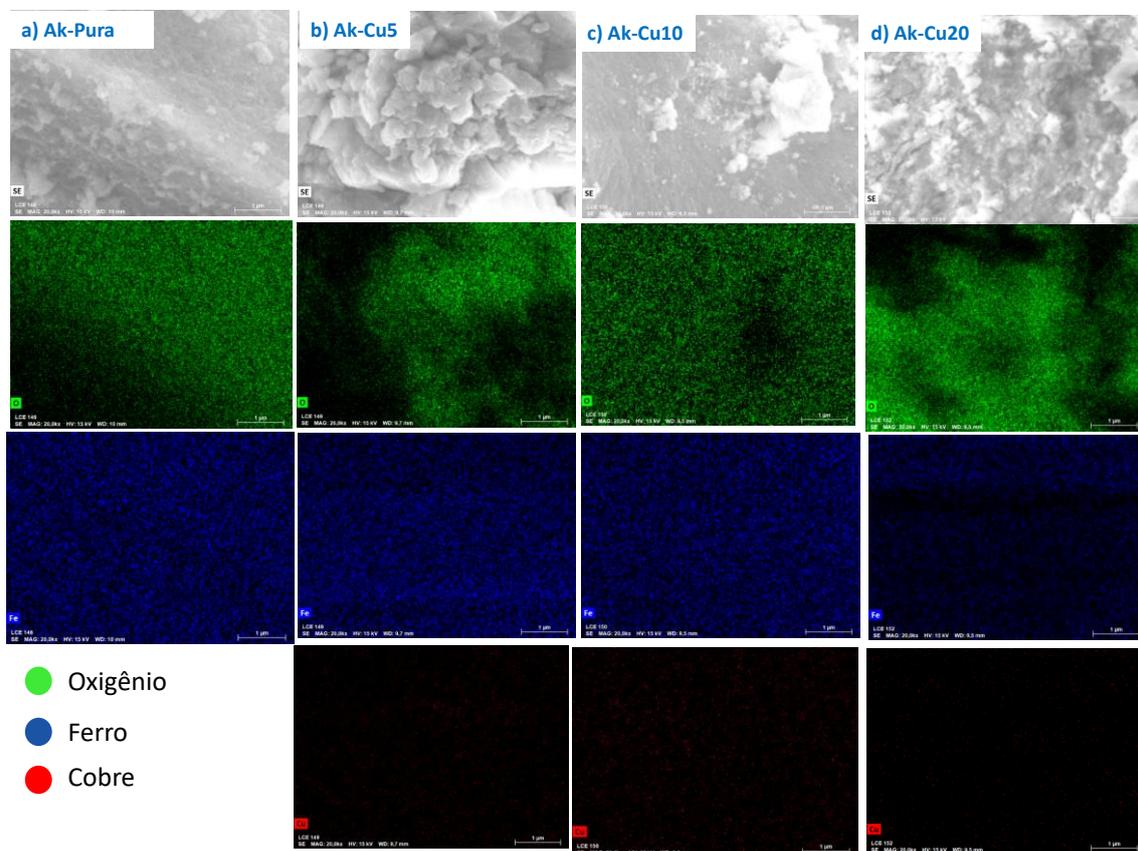
Composto Orgânico	H_2O_2 (mol L^{-1})	Composto Orgânico (mol L^{-1})	Relação [H_2O_2]/[C.Org]
	0,1756	5×10^{-5}	3500
Hidroquinona	0,1756	5×10^{-4}	350
	0,1756	5×10^{-3}	35
	0,1756	5×10^{-4}	350
Ácido Fórmico	0,1756	5×10^{-3}	35
	0,1756	0,1756	1
	0,1756	5×10^{-5}	3500
Ácido Cítrico	0,1756	5×10^{-4}	350
	0,1756	5×10^{-3}	35
	0,1756	5×10^{-5}	3500
Ácido Ascórbico	0,1756	5×10^{-4}	350
	0,1756	5×10^{-3}	35

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterizações

Na Fig. 4 está apresentada a morfologia superficial dos materiais obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Akaganeita-Pura apresenta superfície com poucas rugosidades.

Figura 4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Sistema de Energia dispersiva (EDS) a) AK-Pura (2 μm); b) AK-Cu5 (2 μm); c) AK-Cu10 (2 μm) e d) AK-Cu20 (2 μm).



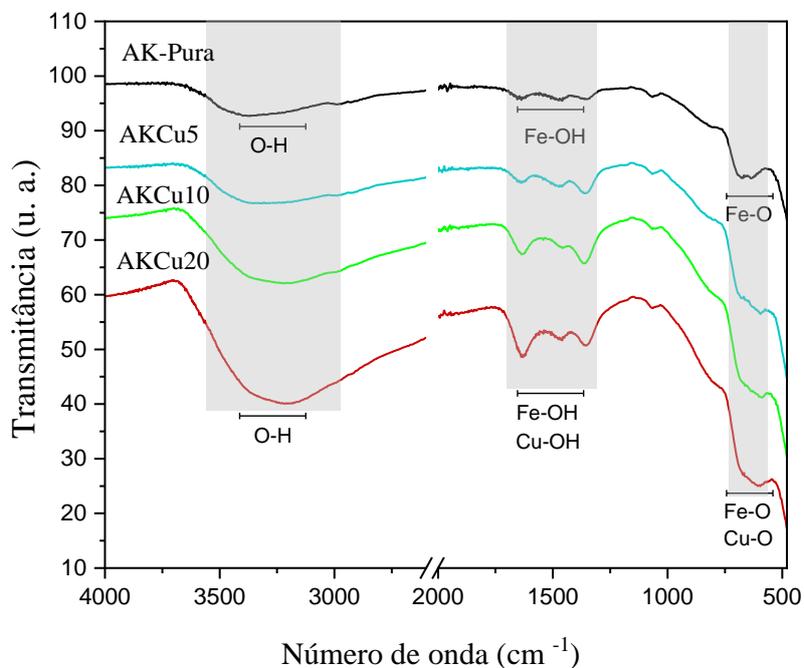
Nos materiais dopados com cobre, pode-se observar uma diferença morfológica na superfície destes materiais quando comparados a AK-Pura (Fig.4 b-d). Os óxidos de ferro dopados com cobre apresentam superfícies rugosas com a formação de aglomerados.

O mapeamento EDS dos elementos O, Fe, O e Cu encontra-se a baixo de suas respectivas imagens obtidas por MEV. Para o material Ak o mapeamento dos elementos O

(verde) e Fe (azul) reflete uma distribuição de forma homogênea em toda superfície do material. Já em relação aos que materiais contendo íons Cu, o mapeamento do elemento oxigênio revela algumas zonas escuras distribuídas na superfície do material. Estas zonas podem ser atribuídas a acúmulos de íons ferro na superfície dos materiais que não contemplam a estrutura cristalina do óxido formado. O mapeamento dos elementos ferro e cobre estas zonas escuras desaparecem e estes aparecem de forma homogênea em toda a superfície dos catalisadores.

A Figura 5, representa os espectros de infravermelho dos materiais Ak-Pura, Ak-Cu5, Ak-Cu10 e AkCu-20 para a avaliação dos grupos funcionais. Para a Ak-Pura observa-se uma banda em $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ característica de vibrações da ligação O-H presentes na estrutura do óxido (β -FeOOH) e/ou água adsorvida na superfície do material. Bandas referentes as vibrações do grupo O-H ligado a metais aparecem na região entre $1700-1300\text{ cm}^{-1}$. A banda intensa em 656 cm^{-1} representa as vibrações características de Fe-O (SCHWERTMANN, U.; CORNELL, 2003).

Figura 5 Espectros de infravermelho dos materiais Ak-Pura e AkCu5, AkCu10 e AkCu20.

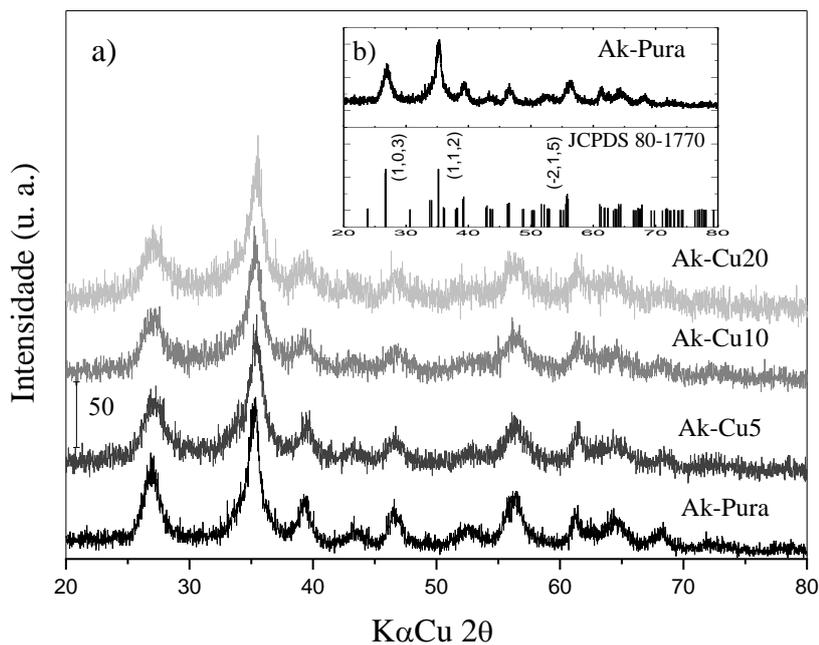


Os materiais isomorficamente modificados com íons cobre apresentam um perfil semelhante ao do óxido mássico (Ak-Pura). Entretanto observa-se maior intensidade das bandas referentes a vibrações de O-H. Além disso as bandas em baixa frequência referente ao

Metal-O apresenta anarmonicidade em relação a banda da akaganetita. Essa modificação na harmonia da banda é devido a presença do cobre na estrutura do óxido e vibrações da ligação Cu-O.

A estrutura cristalina dos materiais foi analisada por difratometria de raios X, a Fig.6a representa os difratogramas da Ak-Pura e dos materiais dopados. O espectro da Ak-Pura apresenta sinais de reflexão que são comparados a base de dados indexados (JCPDS 80-1770), essas reflexões correspondem a características da fase akaganetita (Fig. 6b). Após a substituição isomórfica, o material contendo o íon dopante cobre apresenta perfil semelhante ao da Ak-Pura, podendo inferir que a presença do elemento dopante não levou a formação de novas fases de óxido de ferro.

Figura 6 Difração de raio X (DRX) dos materiais Ak-Pura, Ak-Cu5, Ak-Cu10, Ak-20 e indexado Ak-Pura e dados de referência da akaganetita (JCPDS 80-1770).



A equação de Scherrer (Equação 8) foi utilizada para cálculos de tamanho de cristalito. Nesta equação, D corresponde ao tamanho médio de partículas; k é uma constante que depende da forma das partículas; λ comprimento de onda; θ ângulo de difração; $\beta(2\theta)$ largura à meia altura do pico de difração mais intenso.

$$D_{hkl} = K\lambda/\beta\cos(\theta) \quad \text{Eq. 8}$$

Os valores calculados indicam a presença de partículas nanométricas (Tabela 3), além disso se observa que o elemento dopante, apresentou menor tamanho de cristalito quando comparado a Ak-Pura. Além disso, nota-se que para os catalisadores contendo o íon de cobre em sua estrutura, o pico analisado em $2\theta = 35,19$ sofre um pequeno deslocamento para ângulos maiores (Tabela 3). O desvio nas posições dos picos pode ser devido à diferença de raio iônico entre os metais (Fe^{3+} 0,067 nm) e o substituinte maior (Cu^{2+} 0,076 nm) ocasionando perturbações na estrutura cristalina são esperadas (WANG et al., 2018), o que confirma que houve a substituição isomórfica nos materiais.

Tabela 3 - Valores de tamanho médio de cristalito calculados a partir da Equação de Scherrer.

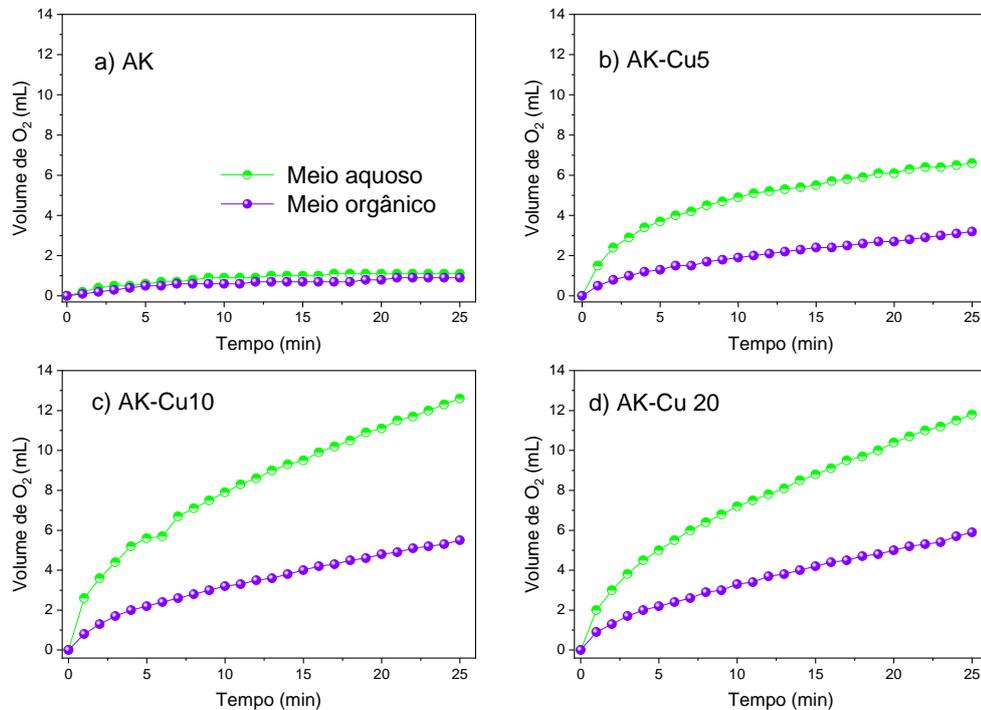
Material	2θ	D_{112} (nm)
Ak-Pura	35,19	5,491
Ak-Cu5	35,25	4,339
Ak-Cu10	35,32	4,281
Ak-Cu20	35,33	4,034

4.2 Testes Catalíticos

4.2.1 Decomposição de H_2O_2

Os testes de decomposição de peróxido de hidrogênio foram realizados para comparação quanto à capacidade de formação de radicais hidroxila dentre todos os materiais sintetizados e contrapor a eficiência dos materiais quanto a evolução de oxigênio em fase aquosa e orgânica. Os resultados para o teste de evolução de O_2 podem ser conferidos a seguir.

Figura 7 Cinética de decomposição de H_2O_2 na presença dos catalisadores a) Ak b) Ak-Cu5; c) Ak-Cu10 e d) Ak-Cu20. A legenda em a) contempla também as Figuras b, c e d.



Na Figura 7 a-d as linhas com formas geométricas esféricas verdes representam o teste feito em meio aquoso, enquanto as linhas de cor violeta estão ligadas ao teste na presença de composto orgânico. Nota-se que para os materiais dopados com o cobre a evolução de O_2 em meio aquoso é expressivamente maior do que para a akaganeita pura. Há um aumento no volume de O_2 de 50% comparando os materiais Ak-Pura, Ak-Cu5 e Ak-Cu10 (1,1; 6,6 e 12,6 mL respectivamente). Entretanto quando se compara os volumes de O_2 dos materiais Ak-Cu10 e Ak-Cu20 é praticamente igual. Deste modo, é possível inferir que se tenha um limite entre a proporção de ferro e cobre, que propicie maior atividade catalítica.

Os testes quando conduzido em meio orgânico tiveram um desempenho significativamente baixo quando comparado ao mesmo experimento realizado em meio aquoso.

A evolução de oxigênio ocorre por meio da decomposição do H_2O_2 adicionado ao meio reacional, como descrito na equação 9.



Os principais mecanismos de decomposição de H_2O_2 são via radicalar e via vacância. Quando o mecanismo é radicalar, o catalisador é oxidado transferindo um elétron para o oxidante peróxido de hidrogênio, formando assim o radical e um ânion hidroxila. O radical formado pode por sua vez reagir com outra molécula de peróxido de hidrogênio para formar um radical hidropéroxido, regenerando assim o catalisador e formando oxigênio gasoso e um íon hidrônio. O oxigênio formado é responsável pelo deslocamento da coluna de água, assim, quanto maior o volume deslocado maior será a atividade do catalisador. Quando o experimento é feito em meio orgânico, esse substrato compete pelos radicais hidroxila formados, sendo assim chamado de sequestrador de radicais, inibindo a formação de oxigênio molecular e dessa forma o volume de O_2 será menor do que em meio aquoso (BABUPONNUSAMI, MUTHUKUMAR 2014; CHEN et al., 2002). Quando o mecanismo é via radicalar ocorre à competição pelos radicais hidroxila. As reações para o mecanismo radicalar são representadas a seguir:



Como visto na Figura 7 a adição de composto orgânico ao meio reduz significativamente o volume de O_2 formado, fato justificado pela competição de radicais hidroxila formados, contudo trata-se de um mecanismo radicalar.

Os testes de lixiviação foram realizados e os catalisadores modificados com cobre não apresentaram lixiviação de fase ativa (volume de O_2 menor que 0,8 mL). Dentre os materiais avaliados aquele que obteve maior desempenho foi a Akaganeita dopada com cobre na proporção de 10% em mol (AKCu10), esse resultado pode ser justificado pela presença do cobre dopado na Akaganeita, podendo então essa ser a proporção ideal do dopante para o material puro. Dessa forma a AKCu10 foi selecionada para realização de outros testes.

Uma justificativa para o maior desempenho dos materiais contendo o íon isomórfico, é que na reação entre os íons férricos e Cu^{2+} com o oxidante peróxido de hidrogênio ocorre à formação do radical hidroperóxil, espécie reativa com Fe^{3+} e Cu^{2+} levando a formação dos íons cuprosos Eqs 15 e 16. Essas espécies formadas Cu^+ tem a capacidade de decompor o peróxido de hidrogênio, bem como reduzir o Fe^{3+} formando radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) Eq 17-18. A reação é termodinamicamente favorável, já que o potencial de redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} (0,77 V) é maior que o potencial de redução de Cu^{2+} para Cu^+ (+0,17 V).

Pode ser encontrado na literatura que as reações conhecidas como Cupro-Fenton são três vezes mais rápidas que as reações envolvendo íons ferrosos (BULAVCHENKO et al. 2019; SANTOS et al, 2016).



4.2.2 Cinética de degradação do AM

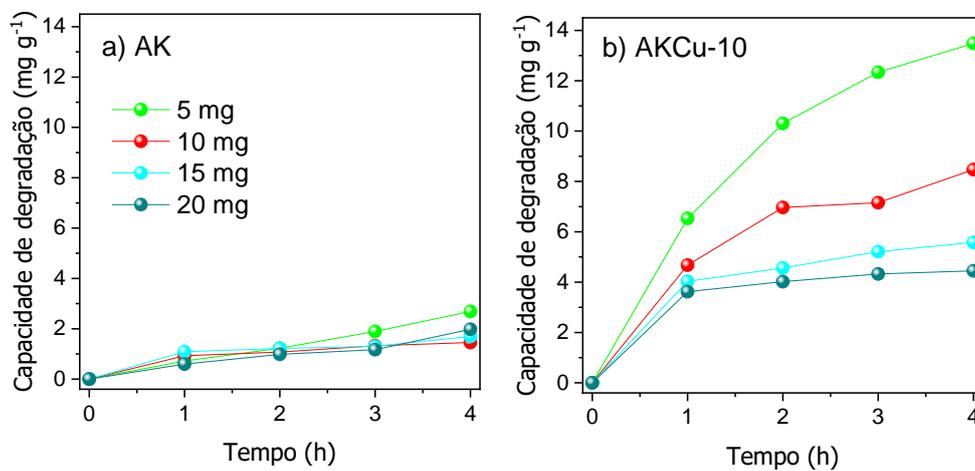
Em seguida foram feitos os testes de degradação da molécula modelo AM, bem como testes de transferência de massa (testes de adsorção) para os materiais akaganeita e Ak-Cu10, material escolhido por ter apresentado melhores resultados no teste de decomposição de H_2O_2 .

As cinéticas de degradação foram avaliadas otimizando parâmetros de variação da massa de catalisador e concentração do agente oxidante no meio reacional. Os valores de absorvância obtidos, foram convertidos em concentração por meio da equação resultante da curva analítica, e assim verificou-se as concentrações remanescentes bem como atividade do material estudado.

4.2.2.1 Avaliação da massa de catalisadores

Na Figura 8 a-b estão apresentados os resultados da variação de massa dos catalisadores. Na Figura 8a há pouca diferença na remoção do azul de metileno com a massa da akaganeita. Geralmente quando há um aumento mássico do catalisador, os resultados podem apresentar melhores resultados devido a maior quantidade de sítios ativos para decomposição de H_2O_2 , e formação do radical $\cdot OH$, contudo para valores de massa elevados, a reação pode não ocorrer, havendo aglomeração das partículas do catalisador e eliminação dos radicais hidroxila por meio de reações indesejáveis (XU; WANG, 2011).

Figura 8 Influência das diferentes massas de catalisador na taxa de remoção do azul de metileno. A legenda em a) contempla também a Figura b.



Os melhores resultados obtidos são para o material dopado com cobre, a maior porcentagem de remoção foi para o teste com 20 mg do catalisador, chegando a 57,42% de remoção. Entretanto, foi possível calcular a capacidade de degradação ($mg\ g^{-1}$) do AM, através da equação:

$$q = \frac{[]^o - []f}{m} \times Vol$$

Em que ,

[]^o: Concentração inicial da solução de azul de metileno.

[]_f: Concentração final da solução de azul de metileno.

m: Massa do catalisador.

Vol: Volume total de solução.

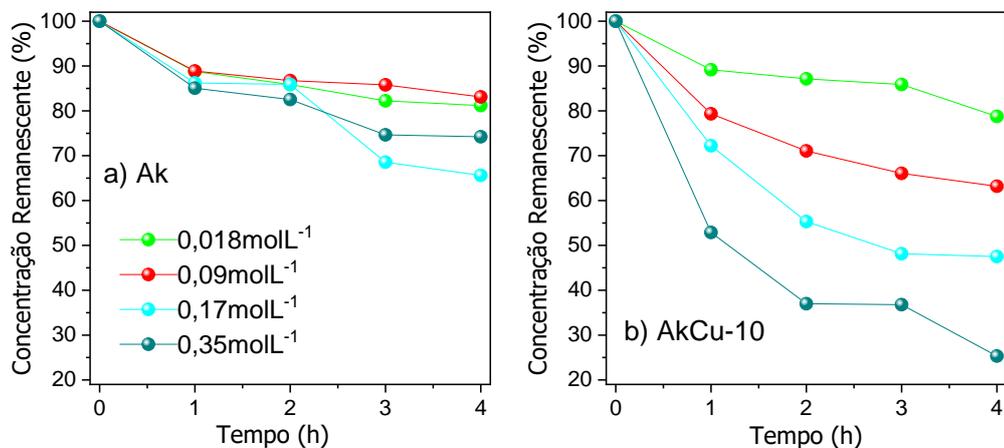
Assim a maior capacidade de degradação foi para a reação utilizando 5 mg do material dopado com cobre na proporção de 10% em mol como mostrado na (Figura 8b). Dessa forma a reação apresenta resultados satisfatórios com valor de massa reduzido tornando o processo ainda mais eficiente, e assim esse valor da massa foi fixado para os demais estudos.

4.2.2.2 Avaliação da concentração de H₂O₂

O efeito da quantidade de H₂O₂ na degradação do AM está apresentado na Figura 9 a e b. Os dados apresentados são os resultados para a akaganeita e o Ak-Cu10. Neste estudo ambos os materiais exibem baixa atividade catalítica em menores concentrações de H₂O₂ (0,018 e 0,09 molL⁻¹). A atividade catalítica dos materiais melhora em concentrações mais elevadas de H₂O₂ (0,1756 e 0,35 molL⁻¹). Para o material Ak-Cu10 a remoção de azul de metileno alcança 74,68% em 4 horas (H₂O₂, 0,35 molL⁻¹). Nos controles realizados sem a presença dos catalisadores, apenas na concentração mais alta de peróxido apresentou 5,2% de degradação do AM.

A concentração do azul de metileno para esse teste foi de 50 mgL⁻¹ e um volume de 10 mL.

Figura 9 Influência das diferentes concentrações do oxidante H₂O₂. A legenda em a) contempla também a Figura b.



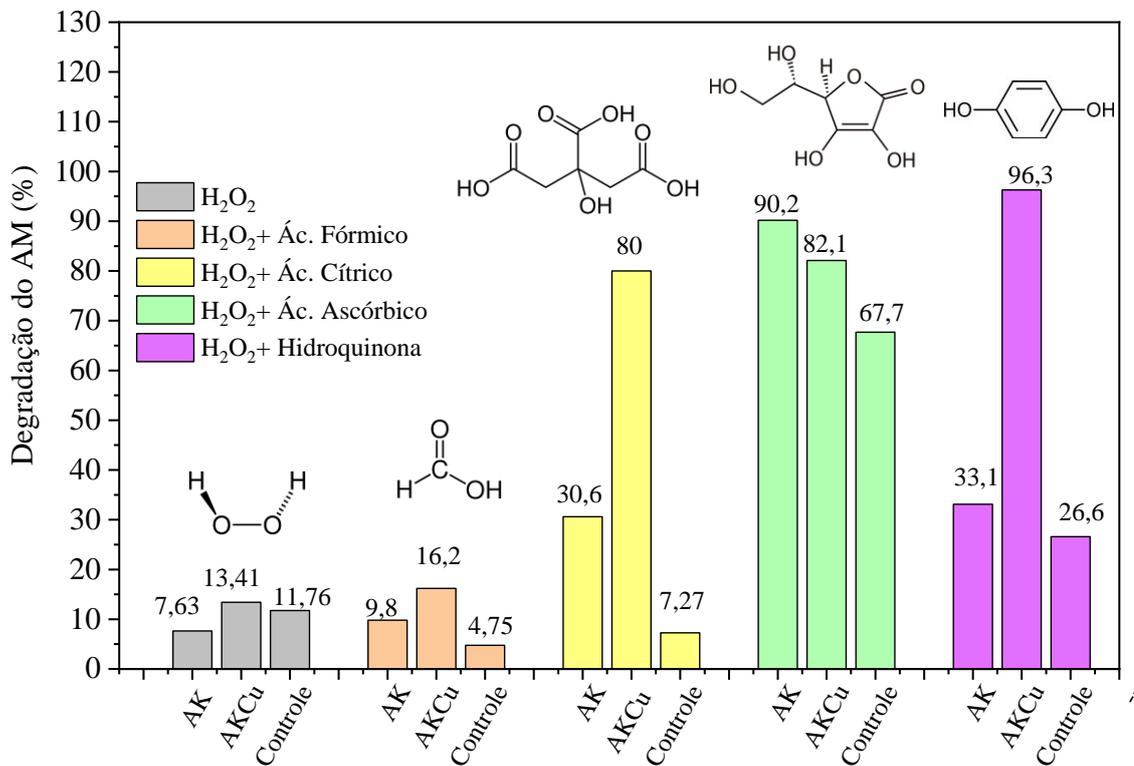
Em baixas concentrações de peróxido de hidrogênio, o processo ocorre lentamente, devido à falta de radicais hidroxila, responsáveis pela oxidação do substrato. Porém o excesso

de H_2O_2 pode não ser vantajoso devido ao efeito de consumo de radicais $\cdot\text{OH}$ (XU; WANG, 2011). Portanto neste trabalho a concentração de H_2O_2 ($0,17 \text{ molL}^{-1}$) foi selecionada para as próximas análises.

4.2.3 Avaliação dos testes catalíticos na presença de aditivos

Nos estudos realizados anteriormente alguns parâmetros foram otimizados na degradação do AM, como a quantidade de cobre na estrutura da akaganeita (5, 10 e 20% em relação à quantidade em mol de ferro); concentração do oxidante; massa do catalisador e lixiviação da fase ativa dos óxidos. Para os testes catalíticos na presença de aditivos orgânicos foram utilizadas as condições otimizadas: o material Ak-Cu10; 5 mg de catalisador e $0,1756 \text{ molL}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio. Apenas utilizou-se maior concentração do azul de metileno (50 mgL^{-1}) para avaliar melhor o efeito da atividade catalítica dos materiais na presença dos aditivos. Os testes também foram realizados com a akaganeita pura e os resultados estão apresentados na Figura 10.

Figura 10 Degradação do AM pela Ak-pura e Ak-Cu10 na presença de H_2O_2 /aditivos orgânicos na razão 350.



É notório que na presença de aditivos a degradação do corante azul de metileno foi potencializada para os materiais Ak-Cu10 e Ak-Pura. Tanto a estrutura química dos aditivos, como concentração e o poder pró-oxidante vão influenciar na degradação de corantes. A remoção de cor do AM foi potencializada seguindo a sequência dos compostos orgânicos hidroquinona > ácido ascórbico > ácido cítrico > ácido fórmico. A adição da hidroquinona proporcionou a melhor atividade catalítica dentre os aditivos estudados, quando comparado com o controle, que seria o teste na ausência de catalisador, mais uma vez é possível evidenciar que o material dopado com cobre aumenta a eficácia do processo.

A adição do ácido ascórbico potencializa a atividade catalítica dos materiais, entretanto o controle também apresentou alta taxa de degradação (aproximadamente 68%), portanto a degradação pode estar associada a decomposição do H₂O₂ juntamente com o ácido ascórbico.

Os ácidos orgânicos (Ac-OH), para o sistema Fenton pode aumentar a produção de radicais \bullet OH juntamente com o H₂O₂, um elétron é transferido para a superfície do óxido de ferro auxiliando no processo redox Fe³⁺/Fe²⁺ (Eq. 19-23). A presença de um composto orgânico, como exemplo a hidroquinona apresenta a função de doar um elétron para a redução do Fe³⁺. Acredita-se que os aditivos possivelmente apresentaram a mesma função da hidroquinona no processo de redução do Fe³⁺ tornando as reações mais rápidas (FERRAZ et al., 2007; CHEN *et al.*, 2002).



Diante destes resultados foram realizados os testes de variação de concentração dos aditivos afim de verificar proporções ideais de [H₂O₂]/[ácidos orgânicos]. Alguns destes compostos orgânicos (Ex. ácido cítrico) dependendo da concentração no meio reacional podem atuar como sequestradores de elétrons e promover a inibição das reações (CHENG et al., 2016; WHANG et al., 2019). O efeito da variação da concentração dos aditivos no meio reacional será explicada junto aos resultados obtidos para esse teste.

Para todos os testes com os aditivos foi realizada a cinética de degradação por um período de 4 horas (Arquivo suplementar 1S-4S). Para melhor visualização dos resultados foram construídos gráficos de barras.

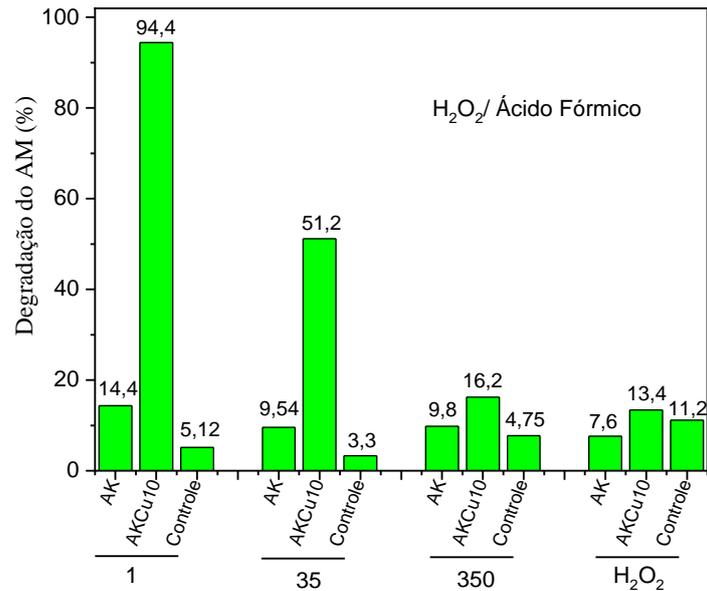
4.2.4 Avaliação da concentração dos aditivos orgânicos

4.2.4.1 Ácido Fórmico

A variação da razão $[H_2O_2]/[\text{ácido fórmico}]$ foi avaliada e os resultados estão apresentados na Figura 11. O experimento conduzido com adição da mistura equimolar de H_2O_2 e $HCOOH$ levou a uma degradação de 94,4% do AM, em 3 horas de reação, para reação catalisada pela AKCu-10 enquanto para o material puro AK a remoção foi de 14,4% (Figura 11). Para a reação catalisada pela AKCu-10 com adição de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido fórmico no meio, houve remoção de 51,2%.

O peróxido de hidrogênio é um composto termodinamicamente instável que se decompõe formando H_2O e O_2 , que por sua vez reage com o ácido fórmico. Estudos mostram que uma mistura equimolar de ácido fórmico e peróxido de hidrogênio podem reagir para formar um composto estabilizado por ligação de hidrogênio, criando condições favoráveis para potencialização do sistema. Isso ocorre devido a maior formação de radicais (HO^\bullet) potencializando as reações Fenton (ERASMUS et al., 2016; FERRAZ et al., 2007; YALFANI et al., 2008).

Figura 11 Degradação do AM na presença de diferentes razões de $[H_2O_2]/[\text{ácido fórmico}]$.



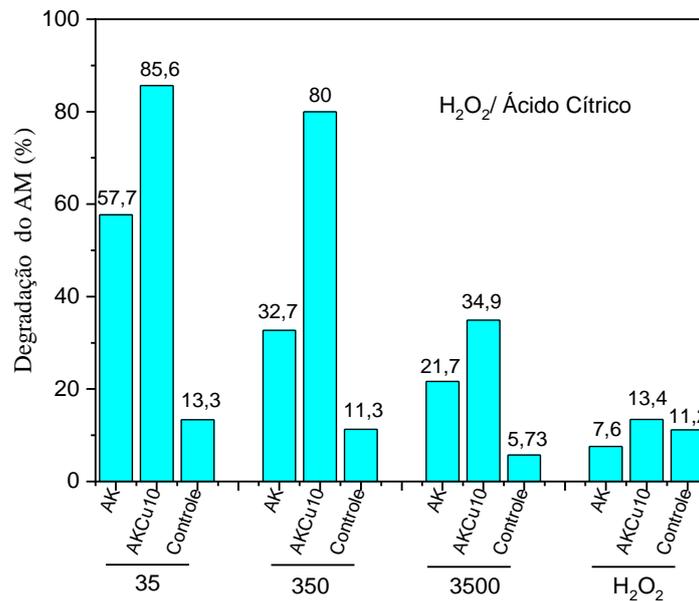
Para as concentrações menores de ácido fórmico os resultados não foram satisfatórios tanto para os testes catalisados pela akaganeita tanto para o material dopado com cobre. Todos os resultados obtidos para o teste controle apresentaram baixa taxa de remoção, essa baixa atividade catalítica pode ser explicada pela Eq. 24 que mostra a necessidade da transferência de um elétron fornecido por espécies de íons ferrosos para formação do radical HO[•].



4.2.4.2 Ácido Cítrico

A adição do ácido cítrico aumentou a taxa de degradação do AM, os melhores resultados foram obtidos para as concentrações de ácido mais altas como se segue, $5 \times 10^{-3} > 5 \times 10^{-4} > 5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (razão $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ácido cítrico}]$ $35 > 350 > 3500$). A razão $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ácido cítrico}] = 35$ levou a uma degradação de 57,7 % e 85,6% em 4 horas para reação catalisada pela akaganeita e Ak-Cu10 respectivamente (Figura 12). A razão de 350 pode ser a concentração ideal, uma vez que concentrações muito altas podem inibir a formação de radicais hidroxila (Ak-Cu10).

Figura 12 Degradação do AM na presença de diferentes razões de $[H_2O_2]/[ácido\ cítrico]$.

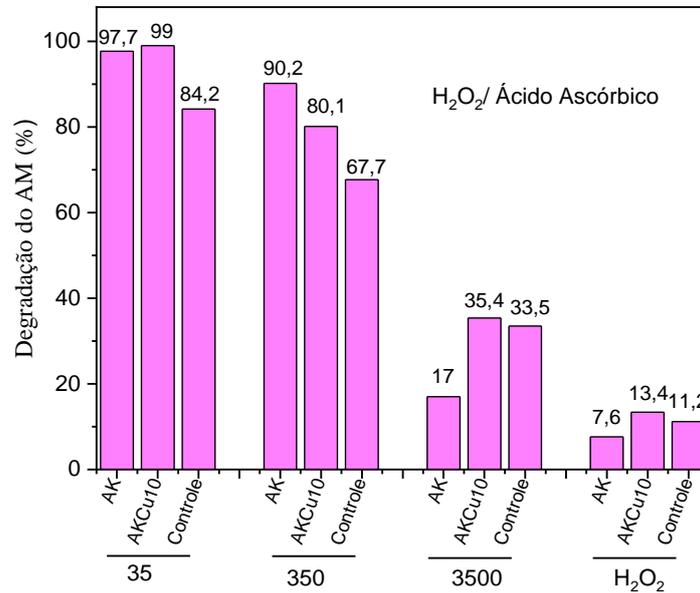


A formação e consumo de radicais livres está relacionada a três vias pelas quais o peróxido de hidrogênio é consumido, I) reações com Fe^{2+} , II) reações com Fe^{3+} e reações com poluentes orgânicos ou radicais livres (POPESCU et al., 2017). Acredita-se que o mecanismo de reação para adição de ácidos orgânicos nos processos que envolvem a reação Fenton ocorre da mesma maneira, onde há transferência de um elétron da molécula orgânica para os íons férricos, gerando a espécie ativa do processo Fenton (LUO et al., 2016, CHENG et al., 2016). O efeito inibitório é principalmente devido à rápida formação de complexos com íons férricos/ferrosos com os ácidos orgânicos e a competição por radicais hidroxilas com a molécula do azul de metileno. A taxa de complexação pode estar relacionada ao número de carboxilatos em moléculas do ácido orgânico (CHENG et al., 2016).

4.2.4.3 Ácido Ascórbico

O aumento da concentração do ácido ascórbico no meio reacional melhorou significativamente a atividade catalítica dos materiais, com remoção do AM $> 90\%$ em 4 horas de reação (razão $[H_2O_2]/[ácido\ ascórbico] = 35$) (Figura 13). No entanto assim como observado para o ácido cítrico concentrações maiores podem ocasionar efeito inibitório na reação, visto que o aumento de 10 vezes na concentração do ácido ascórbico no meio reacional não apresenta aumento significativo na degradação da molécula azul de metileno (comparação entre a razão 35 e 350 $[H_2O_2]/[ácido\ ascórbico]$).

Figura 13 Degradação do AM na presença de diferentes razões de [H₂O₂]/[ácido ascórbico]



De acordo com Bolobajev e Goi (2015) sob várias condições reacionais o ácido ascórbico pode atuar como um agente quelante, pró-oxidante ou redutor de Fe³⁺. Fato que justificaria o aumento na taxa de degradação, uma vez que a concentração de Fe²⁺ no meio reacional seria maior, onde esse íon ferroso desempenharia um papel de ativador do processo Fenton gerando espécies altamente reativas, os radicais HO[•] que por sua vez oxidariam o composto azul de metileno.

O ácido ascórbico pode promover o ciclo Fe³⁺/Fe²⁺, essa transformação autocatalítica acontece da seguinte maneira, em pH 3 o ácido ascórbico se apresenta principalmente como monoânion ascorbato (AH⁻) que sofre oxidação em duas etapas produzindo o ácido desidroascórbico através da formação de um intermediário semideidroascorbato e radicais ascorbil que são responsáveis pela redução do ferro.

O teste controle apresenta também uma elevada taxa de degradação uma vez que no sistema H₂O₂/Ácido ascórbico ocorre a formação de radicais HO[•] pela reação entre H₂O₂ e o monoânion ascorbato como mostrado na Equação 25 (BOLOBAJEV et.al., 2015; HOU et.al., 2018; NAPPI; VASS, 2000).

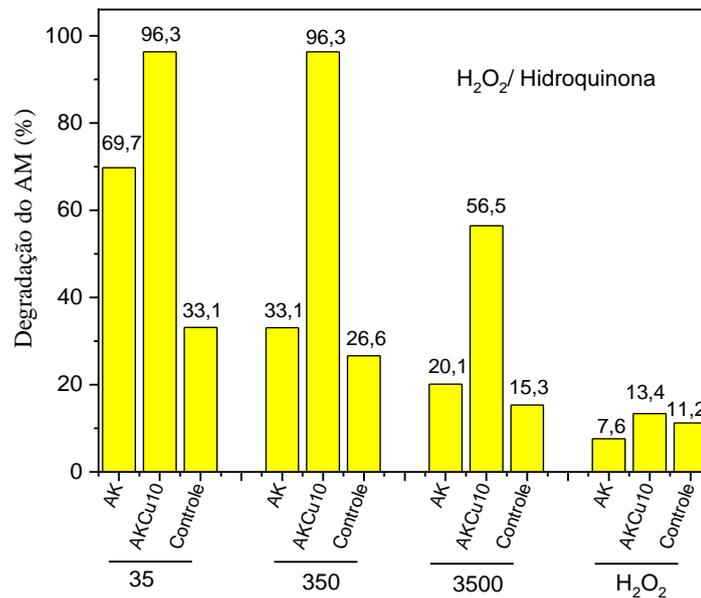
Eq. 25



4.2.4.4 Hidroquinona

O efeito das diferentes concentrações de hidroquinona estão apresentadas na Figura 14. No meio reacional a razão $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{hidroquinona}] = 35$ levou a uma taxa de degradação de 96,3% para reação catalisada por AKCu-10 em apenas uma hora de reação, para o material puro Ak essa porcentagem foi de 69,7 ao final de 4 horas (Figura S4 do arquivo suplementar). Nota-se que o aumento da concentração da hidroquinona no meio reacional aumenta a degradação do corante catalisada pela akaganeita. Entretanto para a Ak-Cu10 a razão $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{hidroquinona}] = 350$ foi suficiente para degradar o corante em quase 100%.

Figura 14 Degradação do AM na presença de diferentes razões de $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{hidroquinona}]$.

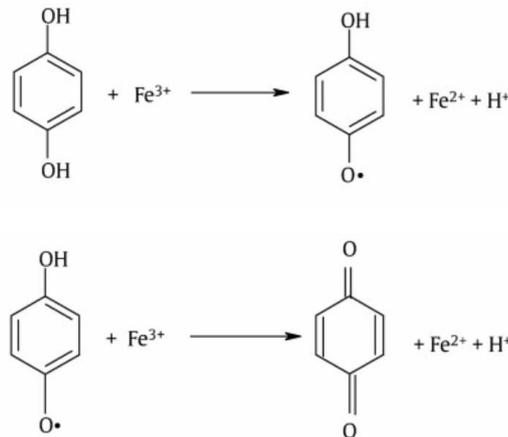


Estudos realizados por Devi et al. (2011) envolvem uma série de adição de compostos orgânicos no meio reacional como hidroquinona, catecol e resorcinol além de compostos alifáticos. O processo Fenton depende criticamente da regeneração de íons ferro na solução. Qualquer reação que promova a redução de íons Fe^{3+} acelera a reação Fenton.

Uma explicação para o aumento da taxa de remoção na presença de hidroquinona é a capacidade de redução do Fe^{3+} em duas etapas aumentando a concentração de Fe^{2+} no meio, o

que é essencial para geração de radicais HO^\bullet como mostrado abaixo na Figura 15. O foco desse estudo é a influência do composto aromático na redução dos íons Fe^{3+} (MA et al, 2005, DEVI et al 2011).

Figura 15 Mecanismo de redução do Fe^{3+} pela hidroquinona.



Fonte: Devi et al., (2010)

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O material dopado com cobre sofreu alterações morfológicas que podem ter causado deformações na estrutura cristalina da akaganeita, aumentando sua atividade catalítica. A incorporação do cobre na estrutura da akaganeita levou a formação de partículas de tamanho menores.

A incorporação de cobre na estrutura da akaganeita provocou efeito significativo sobre a atividade dos catalisadores. O material Ak-Cu10 apresentou melhor desempenho na decomposição de H_2O_2 . Os parâmetros de massa e a concentração de oxidante no meio reacional foram otimizadas para a degradação do corante azul de metileno.

A presença de ácidos orgânicos no meio reacional aumentou as cinéticas de degradação do azul de metileno tanto para a akaganeita como o material substituído com íons cobre. Tanto o cobre reduzido, como a presença de compostos orgânicos podem atuar como doadores de elétrons reduzindo os íons férricos à íons ferrosos que são espécies ativas na reação Fenton, promovendo maior geração de radicais hidroxilas.

O mecanismo de reação dos ácidos orgânicos é muito semelhante, esses compostos podem interagir com os íons de ferro e com o H_2O_2 para formação de radicais hidroxila, já a hidroquinona atua na redução dos íons férricos.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACISLI, O. et al. Combination of ultrasonic and Fenton processes in the presence of magnetite nanostructures prepared by high energy planetary ball mill. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 754-762, Jan 2017.

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

BULAVCHENKO, Olga A. et al. A influência de aditivos de Cu e Al na redução de óxido de ferro (III): estudo XRD e XANES in situ. **Química Inorgânica**, 2019.

BOLOBAJEV, Juri; TRAPIDO, Marina; GOI, Anna. Improvement in iron activation ability ofalachlor Fenton-like oxidation by ascorbic acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 566-574, 2015.

CHENG, Huan et al. Factors that influence the degradation of 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate by Fenton oxidation. **RSC Advances**, v. 6, n. 64, p. 59889-59895, 2016.

CHEN, Feng *et al.* Fenton degradation of malachite green catalyzed by aromatic additives. **Journal of Physical Chemistry A** v. 106, n. 41, p. 9485–9490 , 1089-5639, 2002.

CORNELL. M, U. SCHWERTMANN, The iron oxides: structure, properties, reactions, in: Occurrences And Uses, 2. ed., Wiley-Vch, Weinheim, (2003).

DEVI, L. G. et al. Influence of various aromatic derivatives on the advanced photo Fenton degradation of Amaranth dye. **Desalination**, v. 270, n. 1-3, p. 31-39, Apr 2011.

DOS SANTOS, P. L. et al. Copper-doped akaganeite: Application in catalytic Cupro-Fenton reactions for oxidation of methylene blue. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 424, p. 194-202, Dec 2016.

DU, Y. X.; ZHOU, M. H.; LEI, L. C. Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 859-865, Aug 2006.

ERASMUS, E.; CLAASSEN, J. O.; VAN DER WESTHUIZEN, W. A. Catalytic wet peroxide oxidation of formic acid in wastewater with naturally-occurring iron ore. **Water SA**, v. 42, n. 3, p. 442-448, 2016.

FERRAZ, Wladimir *et al.* Effect of organic acid to enhance the oxidative power of the fenton-like system: Computational and empirical evidences. **Catalysis Communications** v. 8, n. 2, p. 131–134 , 1566-7367, 2007.

GIANNAKIS, S. A review of the concepts, recent advances and niche applications of the (photo) Fenton process, beyond water/wastewater treatment: Surface functionalization, biomass treatment, combatting cancer and other medical uses. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 248, p. 309-319, Jul 2019.

HABER, F., WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc. Royal Soc. Lond. Ser. A*, 332-351, 1934.

HOU, X. J. et al. Fenton oxidation of organic contaminants with aquifer sediment activated by ascorbic acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 348, p. 255-262, Sep 2018.

KIM, Jongsik; GREY, Clare P. ²H and ⁷Li solid-state MAS NMR study of local environments and lithium adsorption on the iron (III) oxyhydroxide, akaganeite (β -FeOOH). **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 19, p. 5453-5462, 2010.

KHATAEE, Alireza; VATANPOUR, Vahid; FARAJZADEH, Masoud Rastegar. Remediation of the textile dye Brilliant Blue FCF from contaminated water via a Fenton-like reaction: influence of aromatic additives. **Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences**, v. 32, n. 6, p. 367-376, 2009.

ISHIKAWA, Tatsuo et al. Influence of anions on the formation of β -FeOOH rusts. **Corrosion Science**, v. 47, n. 10, p. 2510-2520, 2005.

ISHIKAWA, Tatsuo et al. Structures of β -FeOOH particles formed in the presence of Ti (IV), Cr (III), and Cu (II) ions. **Journal of colloid and interface science**, v. 250, n. 1, p. 74-81, 2002.

LIAO, Qiu; SUN, Jing; GAO, Lian. Degradação de fenol por reação de Fenton heterogênea usando catalisadores de Fe₂O₃ suportados por nanotubos de carbono de paredes múltiplas. **Colóides e Superfícies A: Aspectos Físico-Químicos e de Engenharia**, v. 345, n. 1-3, p. 95-100, 2009.

LI, X. et al. Highly efficient advanced oxidation processes (AOPs) based on pre-magnetization Fe-0 for wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 178, p. 49-55, May 2017.

LOCK, Nina et al. Nanopartículas de TiO₂ dopadas com cobre caracterizadas por espectroscopia de absorção de raios X, espalhamento total e difração de pó - um estudo de estrutura de propriedade de referência. **Transações de Dalton**, v. 42, n. 26, p. 9555-9564, 2013.

LUNA, Carlos et al. Distribuição de tamanho e efeitos frustrantes do acoplamento antiferromagnético no comportamento magnético de nanopartículas de akaganéite ultrafinas (β -FeOOH). **O Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 36, p. 21128-21139, 2014.

LUO, L. S. et al. Drastic enhancement on Fenton oxidation of organic contaminants by accelerating Fe(III)/Fe(II) cycle with L-cysteine. **Rsc Advances**, v. 6, n. 53, p. 47661-47668, 2016.

MA, J. H. et al. Fenton degradation of organic compounds promoted by dyes under visible irradiation. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 15, p. 5810-5815, Aug 2005.

MCFARLAND, Eric W.; METIU, Horia. Catalysis by doped oxides. **Chemical reviews**, v. 113, n. 6, p. 4391-4427, 2013.

MOHANRAJU, Karuppanan; CINDRELLA, Louis. Electrocatalytic activity of Mn/Cu doped Fe₂O₃-PANI-rGO composites for fuel cell applications. **RSC Advances**, v. 5, n. 49, p. 39455-39463, 2015.

NAPPI, Anthony J.; VASS, Emily. Hydroxyl radical production by ascorbate and hydrogen peroxide. **Neurotoxicity Research**, v. 2, n. 4, p. 343-355, 2000.

NIDHEESH, P. V. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review. **Rsc Advances**, v. 5, n. 51, p. 40552-40577, 2015.

OLIVEIRA, Luiz CA; FABRIS, José D.; PEREIRA, Márcio C. Iron oxides and their applications in catalytic processes: a review. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.

POPESCU, Marius et al. Soil flushing and simultaneous degradation of organic pollutants in soils by electrokinetic-Fenton treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 108, p. 99-107, 2017.

POURAN, S. R.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. **Journal of Cleaner Production**, v. 64, p. 24-35, Feb 2014.

SONG, Xiaowei; BOILY, Jean-François. Força de ligação de hidrogênio variável em akaganéite. **O Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 3, p. 2303-2312, 2012.

SOUSA, J. L.; AGUIAR, A. Influence of aromatic additives on Bismarck Brown Y dye color removal treatment by Fenton processes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 34, p. 26734-26743, Dec 2017.

SU, S. S. et al. Transformation pathway and degradation mechanism of methylene blue through beta-FeOOH@GO catalyzed photo-Fenton-like system. **Chemosphere**, v. 218, p. 83-92, Mar 2019.

USMAN, M. et al. Magnetite and Green Rust: Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Mixed-Valent Iron Minerals. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 7, p. 3251-3304, Apr 2018.

WANG, W. et al. Fe doped CeO₂ nanosheets as Fenton-like heterogeneous catalysts for degradation of salicylic acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 333, p. 226-239, Feb 2018.

WHANG, D. Y. et al. Effective degradation of Orange G and Rhodamine B by alkali-activated hydrogen peroxide: roles of HO₂⁻ and O₂(center dot-). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 2, p. 1445-1454, Jan 2019.

WEI, G. L. et al. Heterogeneous activation of Oxone by substituted magnetites $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (Cr, Mn, Co, Ni) for degradation of Acid Orange II at neutral pH. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 398, p. 86-94, Mar 2015.

XU, Z. H. et al. Microwave ultrasound assisted synthesis of beta-FeOOH and its catalytic property in a photo-Fenton-like process. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 27, p. 287-295, Nov 2015.

YALFANI, Mohammad S. et al. Direct generation of hydrogen peroxide from formic acid and O_2 using heterogeneous Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts. **Chemical Communications**, n. 33, p. 3885-3887, 2008.

ARQUIVO SUPLEMENTAR

Figura S1 Cinética de degradação do AM na presença de diferentes razões de $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ácido fórmico}]$.

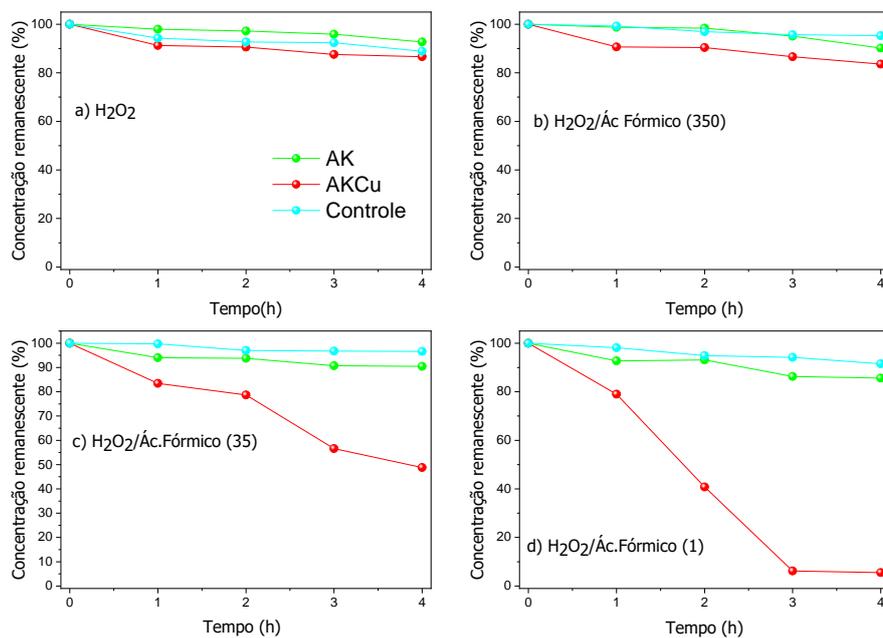


Figura S2 Cinética de degradação do AM na presença de diferentes razões de [H₂O₂]/[ácido ascórbico].

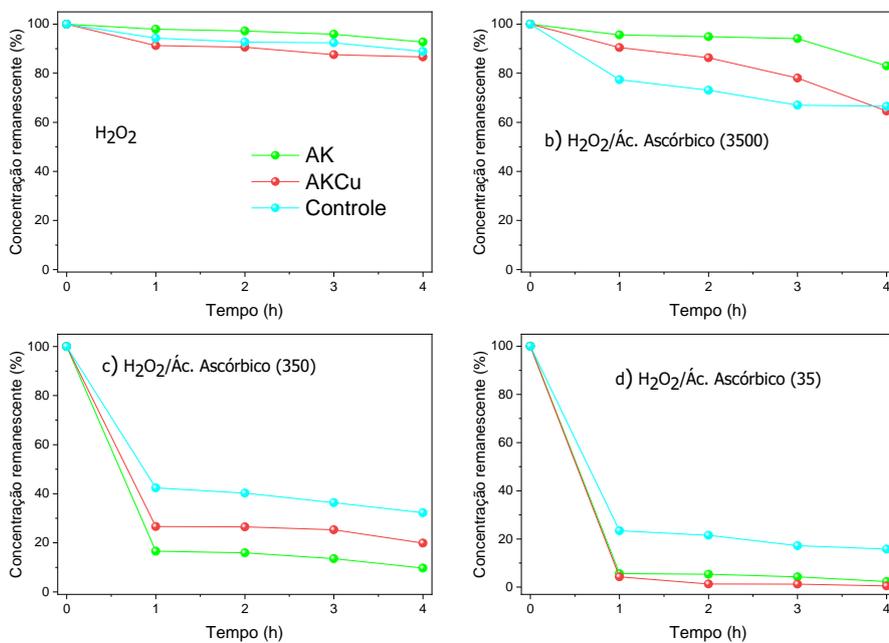


Figura S3 Cinética de degradação do AM na presença de diferentes razões de [H₂O₂]/[ácido cítrico].

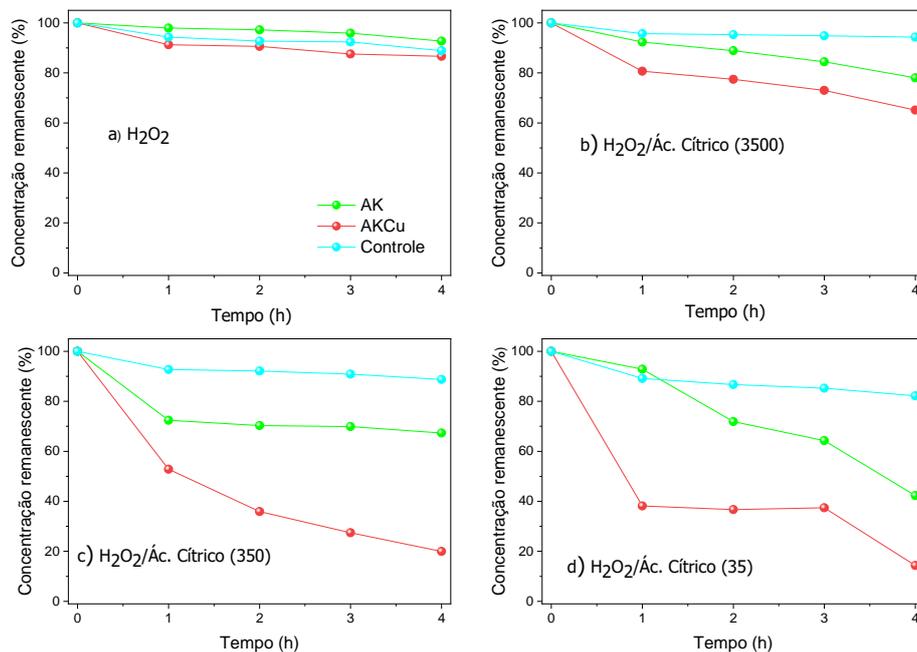


Figura S4 Cinética de degradação do AM na presença de diferentes razões de $[H_2O_2]/[hidroquinona]$.

