



WALLACE DE SOUZA OLIVEIRA

**TESTES CATALÍTICOS DE GOETHITA MODIFICADA
NA CONVERSÃO DE MOLÉCULAS MODELO**

LAVRAS-MG

2020

WALLACE DE SOUZA OLIVEIRA

**TESTES CATALÍTICOS DE GOETHITA MODIFICADA NA
CONVERSÃO DE MOLÉCULAS MODELO**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Química, para a obtenção do título de Licenciado.

Profª. Dra. Maria Lúcia Bianchi
Orientadora

Prof. Dr. Mário Cesar Guerreiro
Coorientador

**LAVRAS-MG
2020**

WALLACE DE SOUZA OLIVEIRA

**TESTES CATALÍTICOS DE GOETHITA MODIFICADA NA CONVERSÃO DE
MOLÉCULAS MODELO
MODIFIED GOETHITE CATALYTIC TEST ON MODEL MOLECULE
CONVERSION**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Química, para a obtenção do título de Licenciado.

APROVADO em 20 de agosto de 2020

Dr. Maria Lúcia Bianchi UFLA

Dr. Marcio Pozzobon Pedroso UFLA

Ms. Francisco Antonio Martins UFLA

Profª. Dra. Maria Lúcia Bianchi

Orientadora

**LAVRAS-MG
2020**

RESUMO

Pretende-se neste trabalho por meio de processos oxidativos avançados, avaliar o potencial de Goethita pura e modificada como catalisador na degradação de poluentes orgânicos. Tendo-se em vista que os óxidos de ferro são catalisadores comumente empregados na catálise ambiental, devido ao bom desempenho apresentado por essas espécies químicas no processo de oxidação de diversos poluentes orgânicos com alto e baixo peso molecular, conhecidos por sua difícil degradação. Para tal a pesquisa valeu-se do método das reações do tipo Fenton, em que a combinação entre ferro II e peróxidos de hidrogênio se mostra eficiente na oxidação de compostos orgânicos, possibilitando assim, a degradação de diversos contaminantes encontrados em corpos hídricos. Monitorou-se as reações da goethita pura e modificada com o corante azul de metileno, a fim de descobrir a possível degradação desta molécula modelo, por espectroscopia de UV-visível. Verificou-se também, a partir de técnicas experimentais, o volume de oxigênio formado para constatar a atividade do catalisador a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio. Para a validação dos resultados obtidos, fez-se a prova após a síntese dos catalisadores, utilizando-se a técnica de espectroscopia na região do infravermelho e analisando-se os gráficos resultantes da absorção de radiação pelo material sintetizado. Obteve-se bons resultados no processo oxidativo avançado, em que a Goethita modificada quando comparada a Goethita pura, provou agir de forma satisfatória descolorindo em 55% a solução de azul de metileno no processo Fenton, possibilitando assim a utilização desse material para a mitigação de problemas ambientais.

Palavras-chave: Processo oxidativo avançado. Óxido de ferro. Degradação de contaminante.

1. REFERENCIAL TEÓRICO	2
1.1 Óxidos de ferro como catalisador	2
1.2 Goethita	3
1.3 Processos Fenton	4
1.4 Processos Oxidativos Avançados (POA)	4
2. OBJETIVO	5
2.1 Objetivos gerais	6
2.2 Objetivos específicos	6
3. MATERIAIS E MÉTODOS	7
3.1 Preparação de materiais	7
3.2 Caracterização dos materiais	7
3.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho	7
3.3 Teste catalíticos	8
3.3.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio	8
3.3.2 Oxidação do corante azul de metileno	8
4. RESULTADO E DISCUSSÃO	9
4.1 Caracterização dos materiais	9
4.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho	9
4.2 Testes catalíticos	10
4.2.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio	10
4.2.2 Monitoramento por espectroscopia UV- Visível	13
5. CONCLUSÃO	16
6. REFERÊNCIAS	16

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas os problemas ambientais tomaram destaque nas discussões políticas e econômicas em escala global. Devido às atividades industriais acentuadas por fatores históricos e ao modelo econômico dominante mundial, muitos resíduos são produzidos em grande escalada em todo o planeta. Em particular os recursos hídricos são ameaçados constantemente pelos resíduos provenientes da produção têxtil. Isso porque os corantes são de difícil degradação natural.

Os corantes são moléculas orgânicas capazes de interagir com a radiação eletromagnética, absorvendo energia em uma faixa específica de comprimento de onda e transmitindo em comprimento de onda da região do visível. Devido a essa interação os corantes são utilizados para tingir diversos materiais produzidos em escala industrial. No entanto, determinadas moléculas orgânicas, quando são descartadas nos recursos hídricos causam poluição visual, como também provoca alterações no ecossistema, destruindo recursos necessário para a vida dos animais e plantas aquáticas ¹.

Para mitigação dos problemas ambientais os processos oxidativos são fundamentais. A demanda por novos métodos de oxidação que sejam mais seletivos sob condições brandas ainda é um grande desafio. Ademais, no contexto da poluição hídrica, existem atualmente os processos oxidativos avançados (POAs), eficientes no combate à poluição ambiental causada por poluentes orgânicos em águas superficiais e subterrâneas.

Os POAs baseiam-se na formação de espécies altamente reativas, tais como os radicais hidroxila, que apresentam um alto potencial de oxidação ($E^\circ = 2,80 \text{ V}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$), capazes de oxidar compostos orgânicos, formando moléculas menores e menos poluentes ou até mesmo levando à completa mineralização, transformando-os em CO_2 e H_2O . Devido a seu alto potencial de oxidação, os radicais são capazes de oxidar, de maneira pouco seletiva, uma variedade de compostos orgânicos ².

Sabe-se que o peróxido de hidrogênio se decompõe cataliticamente na presença de Fe, Cr, Co, Cu e Ni e seus respectivos óxidos. Devido a essas características, diversas pesquisas vêm sendo realizadas com a utilização desses materiais como catalisadores na presença de H_2O_2 , mostrando que os POAs são altamente eficientes na oxidação de uma infinidade de substâncias orgânicas em meio aquoso ^{3,4,5,6,7,8}.

Os óxidos de ferro, que podem ser usados como catalisadores nos processos de oxidação avançada, são facilmente encontrados no Brasil, devido à composição do solo de regiões no norte e no sudeste do país. No estado do Pará o minério de ferro mais explorado por empresas mineradoras é a hematita que apresenta um teor médio de ferro em torno de 60%. Enquanto no estado de Minas

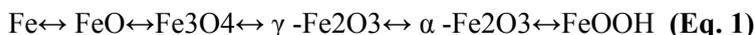
Gerais extraem-se formações ferríferas compostas, principalmente, por hematita e quartzo, com teor de 50% de ferro ⁹. Os minérios de ferro são comumente processados para aumentar o teor de ferro obtido no processo industrial. Este processo gera rejeitos contendo minerais como: goethita, magnetita, hematita, quartzo, caulinita e gibbsita ¹⁰. Portanto, o reaproveitamento de rejeitos das mineradoras, provê óxidos de ferro utilizáveis nos POAs, possibilitando assim o uso desse material que outrora era apenas um descarte, como material de partida para novas reações químicas capazes de mitigar problemas ambientais.

1. REFERENCIAL TEÓRICO

1.1 Óxidos de ferro como catalisador

Sabe-se que o ferro é um elemento que compõe grande parte da massa terrestre, sendo encontrado principalmente na forma de óxidos de ferro. O elemento é tão comum que pode ser observado mesmo em pequenas quantidades em todas as rochas do solo.

O ferro é um elemento versátil, que pode apresentar-se em diferentes fases e, conseqüentemente, com diferentes estados de oxidação, como: Fe⁰, FeO, Fe₃O₄, -Fe₂O₃, -Fe₂O₃ e FeOOH, como mostrado na Equação 1.



Os óxidos de ferro são utilizados em reações químicas importantes para indústrias como também para mitigação de problemas ambientais. Sabe-se que é possível a aplicação desses óxidos na catálise heterogênea. No entanto deve-se escolher bem o óxido a ser utilizado, pois podem apresentar desempenho diferente entre si, dependendo da fase e estado de oxidação que o catalisador se encontra. Logo a área superficial, tamanho e forma, são fatores determinantes para a atividade catalítica ¹¹.

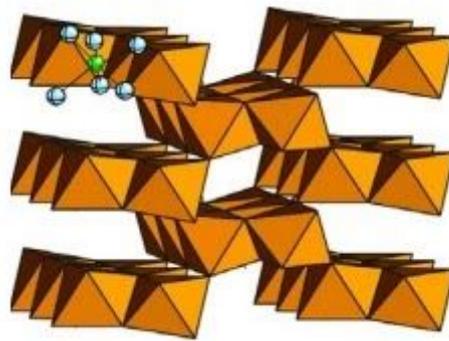
Devido a esse comportamento químico redox versátil, sua baixa toxicidade e custo, o ferro tem sido usado extensivamente para aplicações tecnológicas, sobretudo relacionadas à reações catalíticas. Atualmente, os catalisadores a base de óxidos de ferro são largamente empregados em vários processos industriais. Entre esses óxidos aqueles que apresentam maior interesse por parte da indústria são hematita (- Fe₂O₃), maghemita (-Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄), goethita (- FeOOH) e akaganeíta (-FeOOH), os quais apresentam uma elevada atividade catalítica aliada a uma significativa estabilidade termodinâmica.

1.2 Goethita

A goethita é um óxido de ferro, com fórmula química - FeOOH, cuja etimologia constitui uma homenagem ao poeta alemão Johann Wolfgang von Goethe (1749- 1823). É o primeiro óxido-hidróxido a ser formado em condições ambientes e é naturalmente encontradas em vários solos e sedimentos. Na goethita, os íons Fe^{3+} estão rodeados por três O^{2-} e três OH^- , formando uma estrutura octaédrica de $\text{Fe O}_3(\text{OH})_3$, que formam duplas cadeias compartilhando arestas e se ligam a outras cadeias por meio de compartilhamento de ápices e ligações de hidrogênio.

A **Figura 1** abaixo representa a estrutura cristalina da Goethita:

Figura 1: Estrutura cristalina da Goethita



Fonte:(Guimarães 2007)

Uma goethita natural pode conter outros metais em substituição ao ferro estrutural. Uma vez que as substituições podem influenciar as propriedades químicas, físicas e estruturais do mineral, não é surpreendente que muitos trabalhos têm sido realizados buscando definir a forma de incorporação do metal na estrutura do óxido. Costa e colaboradores ¹² estudaram o efeitos da dopagem de magnetita com cobalto, manganês e níquel enquanto Oliveira e colaboradores em 2004 ¹³ já avaliaram a influência de manganês, substituindo os íons de ferro, na oxidação de monóxido de carbono. Recentemente, muitos estudos têm sido direcionados à investigação de diferentes óxidos de ferro, parcialmente substituídos por outros metais, para geração de radicais em reações Fenton heterogêneas, mostrada na **Equação 2**:

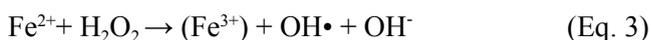


A introdução do metal dopante apresenta singular importâncias, uma vez que é conhecida a

baixa atividade da goethita em sistemas heterogêneos. A reatividade pode ser aumentada pela introdução de elementos que possibilitem a formação de pares redox termodinamicamente favoráveis, como $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ cujo potencial da reação é 1,04V. ¹⁸

1.3 Processos Fenton

O processo Fenton utiliza como catalisador íons ferroso (Fe^{2+}) ou férricos (Fe^{3+}), em meio ácido, promovendo a decomposição de H_2O_2 , formando o radical livre $\text{OH}\cdot$.¹⁴ A reação é representada pela **Equação 3**:



Existem diversas vantagens no processo Fenton ¹⁵, sendo notável a aplicação simples e flexível dessa técnica, uso de produtos químicos de baixo custo, facilidade na manipulação e não precisar alterar as condições ambientais para que as reações aconteçam. Quando comparado com a oxidação anódica por exemplo, o Fenton não necessita energia elétrica, não tem limite de massa e pode ser aplicado em uma variedade de locais, devido à facilidade de realizar o processo apenas com reagentes químicos ²³. A técnica também possui desvantagens, pois pode não alcançar a completa mineralização dos poluentes orgânicos envolvidos na reação, o transporte de H_2O_2 para os locais de tratamento é perigoso, além de ter que manter a solução em pH ótimo (aproximadamente 3). Os íons férricos e ferroso quando em um meio em que o pH é maior que 3, podem se precipitar como hidróxidos de ferro. O inconveniente de manter o pH ótimo é o acréscimo da etapa de neutralização do resíduo para o descarte correto. No entanto as desvantagens podem ser minimizadas por exemplo recorrendo à redução da concentração do reagente, assim como optar pelo uso de catalisadores de baixo custo, como no caso da Goethitas.

A solução ácida com pH ótimo de aproximadamente três, é uma condição para as reações Fenton, pois em pH mais altos que 3, o ferro na mistura se precipita formando $\text{Fe}(\text{OH})_3$, diminuindo as chances de formar radicais livres. Além disso é sabido que o potencial de oxidação do par redox $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ decai com o aumento do pH sendo 2,59 V para pH=0 e 1,69 V para pH=14.

¹⁶

A limitação de ter de deixar o meio no pH ácido, foi superada com o desenvolvimento do processo Fenton heterogêneo. Essa técnica consiste em substituir o Fe^{2+} solúvel por sólidos contendo átomos de ferro na estrutura, assim como os óxidos de ferro em suas variadas fases possíveis.¹⁷

1.4 Processos Oxidativos avançados (POA)

Os processos oxidativos avançados são processos considerados eficientes, ambientalmente favoráveis e apresentam grande potencial de aplicação. Portanto os POAs vêm sendo usados no tratamento de efluentes industriais visando a degradação de poluentes orgânicos persistentes (POP), como também de substâncias recalcitrantes de difícil decomposição por meios biológicos e naturais¹⁸.

Em condições ambientes podem ser aplicados os POAs, portanto não é necessário modificar a temperatura e a pressão para realizar as reações química, facilitando dessa maneira a aplicação dessa técnica química. O processo consiste em formar substâncias capazes de doar elétrons para outras espécies químicas, conferindo ao meio reacional, um alto potencial de ação como agente oxidante. Os radicais livres hidroxila ($\text{OH} \bullet$) são considerados bons agentes oxidantes e de fácil obtenção. Além disso, estes radicais são os elementos que promovem os POAs, possibilitando assim a degradação de POP. O resultado da degradação dos poluentes orgânicos é a formação CO_2 e H_2O ,¹⁹. Os radicais hidroxila ($\text{OH} \bullet$) quando comparado com outras espécies químicas, se destacam por seu alto potencial de oxidação. A **Tabela 1** demonstra os potenciais oxidativos de alguns dos principais oxidantes.

Tabela 1- Potencial de oxidação para os principais oxidantes

Agente Oxidante	Potencial de redução (V)
Fluor (F ₂)	3.03
Radical hidroxila (°OH)	2.80
Oxigênio atômico (O)	2.42
Ozônio (O ₃)	2.07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1.77
Permanganato de potássio (KMnO ₄)	1.67
Dióxido de cloro (OCl ₂)	1,5
Ácido hipocloroso (HClO)	1.49
Cloro (Cl ₂)	1.36
Oxigênio (O ₂)	1.23
Bromo (Br ₂)	1.09

Fonte: (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014 adaptada)

2. OBJETIVO

2.1Objetivos gerais

O objetivo deste projeto consiste nos testes de materiais baseados em óxidos de ferro dopados com Ni ou Cu, de fácil síntese e baixo custo, preparados para agir como catalisadores na oxidação catalítica de azul de metileno..

2.2 Objetivos Específicos

- * Síntese da Goethita pura e dopada com Cu e Ni;
- * Fazer caracterização dos catalisadores .
- * Testar a decomposição de H₂O₂;
- * Testar reação Fenton para esses catalisadores;
- * Testar o óxido de ferro parcialmente substituído com Cu e Ni na reação com o Azul de Metileno;

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação de materiais

As goethitas foram sintetizadas segundo metodologias ²² usuais na área de síntese do catalisador citado. Dissolveu-se 40,4 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em 100 mL de água destilada, a seguir gotejou-se 90 mL de solução NaOH 5 mol L^{-1} , sob agitação constante, para neutralização parcial do meio, sob temperatura ambiente. Com a adição de base, formou-se uma solução marrom escura que permaneceu em repouso por aproximadamente 50 h. Após, a solução foi lavada até $\text{pH}=7$ e a suspensão resultante permaneceu em estufa, a 70°C por aproximadamente 60 h em Becker de polietileno de 2 L tampado com papel filme.. Após este período, o material foi triturado, utilizando-se um moinho de bolas durante 1 min. A goethita dopada com 5% de cobre, foi preparada utilizando-se o mesmo procedimento descrito anteriormente, porém, com a adição de 1,061g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, no início, juntamente com 40,4g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 100 mL de água destilada. O mesmo procedimento foi adotados para sintetizar goethita dopada com 5% de níquel, adicionando 1,383g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, no início, juntamente com 40,4 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 100 mL de água destilada.

3.2 Caracterização dos materiais

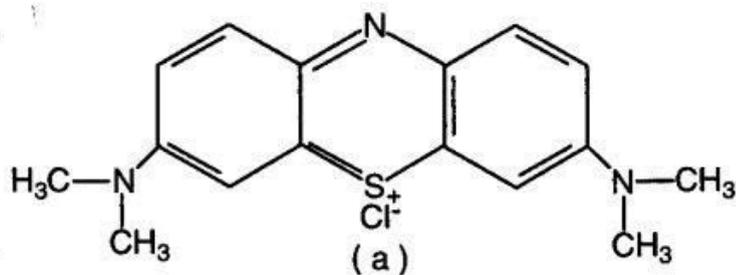
A **Tabela 2** apresenta os materiais sintetizados com as denominações.

Tabela 2- Denominações dos materiais sintetizados.

Denominação	Material sintetizado
Gt-pura	goethita pura
Gt-Cu	goethita com 5% de cobre
Gt-Ni	goethita com 5% de níquel

3.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho

Os materiais foram analisados por FTIR, utilizando-se um espectrômetro Digilab Excalibur, série FTS 3000, com faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em forma de pastilha de KBr.



Fonte: (Elisane 1996)

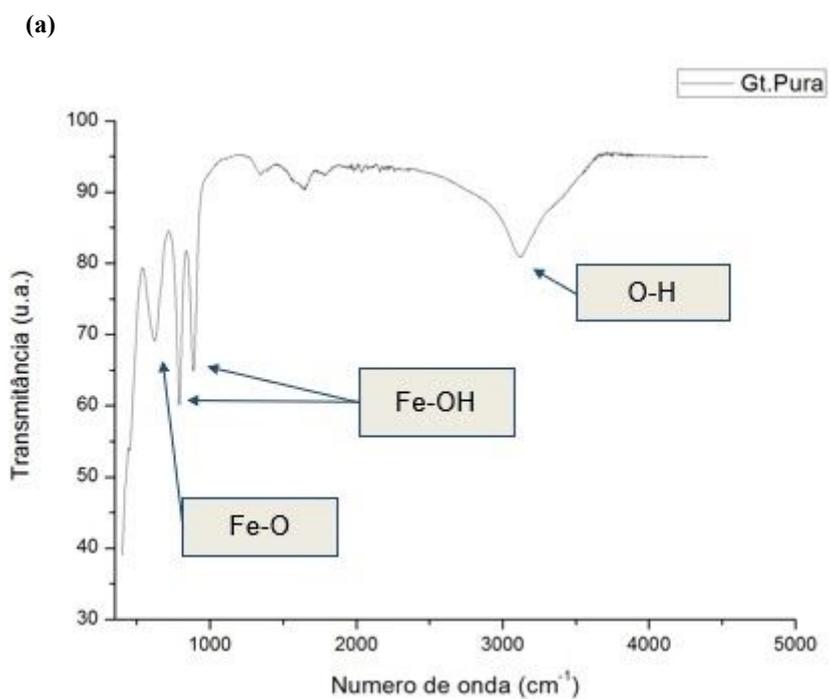
4. RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos materiais

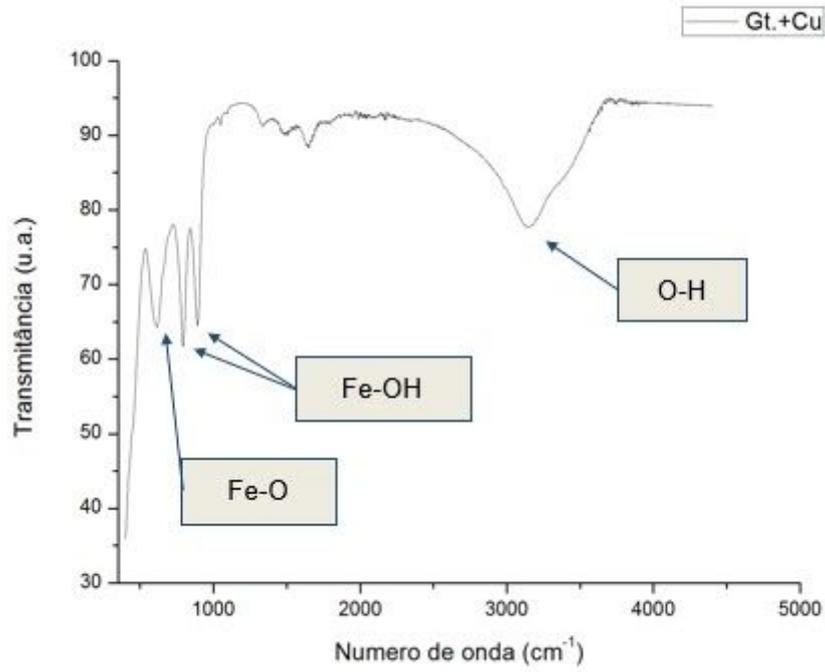
4.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho

As bandas de absorção da goethita resultam, assim como as das outras estrutura contendo FeOOH poliformas, das vibrações de Fe-OH e Fe-O. A Figuras 4a, 4b e 4c mostram os espectros de FTIR dos materiais sintetizados (Gt-pura, Gt-Cu e Gt-Ni). Os espectros mostram bandas em 893 e 798 cm⁻¹, atribuídas à deformação da ligação Fe-OH no plano e fora do plano respectivamente. A absorção em 632 cm⁻¹ é típica do estiramento Fe-O.

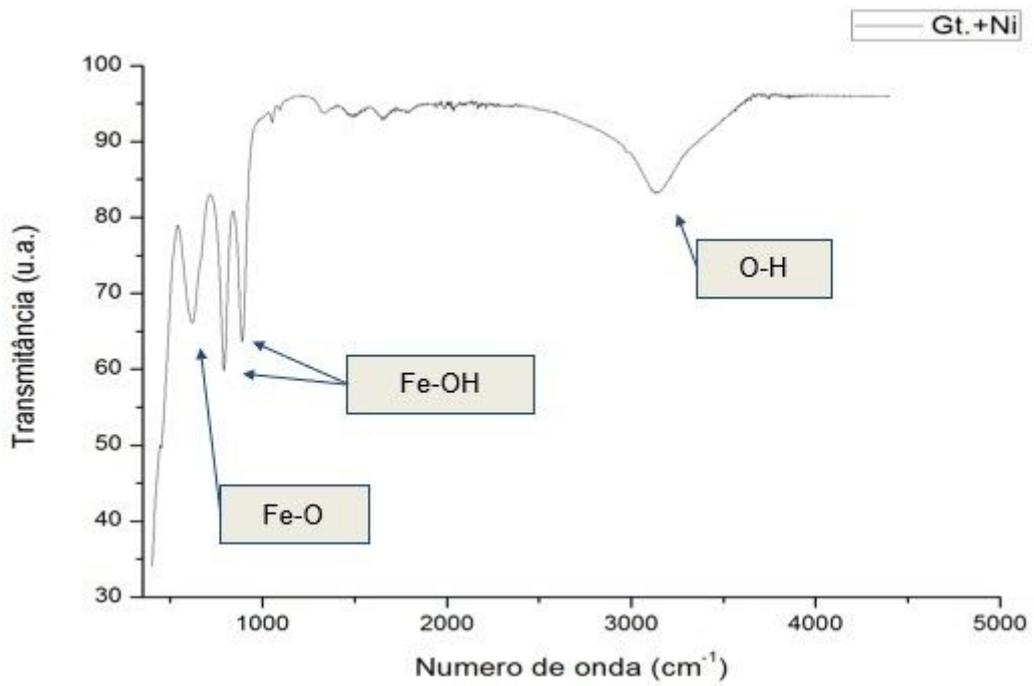
Figura 4- Espectro de FTIR da Gt-pura (a); Gt-Cu (b) e Gt-Ni (c).



(b)



(c)



Pode-se observar portanto, que não houve mudanças significativas no espectro no que se refere a fase goethita. Pode-se observar que as amostras absorveram energia da onda emitida pelo equipamento de infravermelho nos números de onda correspondentes às ligações Fe-O, Fe-OH e OH. Indicando dessa forma a formação do catalisador desejado.

4.2 Testes catalíticos

4.2.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio

A capacidade de decomposição de H_2O_2 é medida indiretamente pela formação de O_2 (Equação 4). O perfil de decomposição de peróxido de hidrogênio apresentados nas Figuras 5, 6 e 7 mostram a decomposição quando usado os catalisadores de goethita pura e dopada com cobre e níquel.

Figura 5 - Decomposição de peróxido de hidrogênio utilizando goethita pura como catalisador

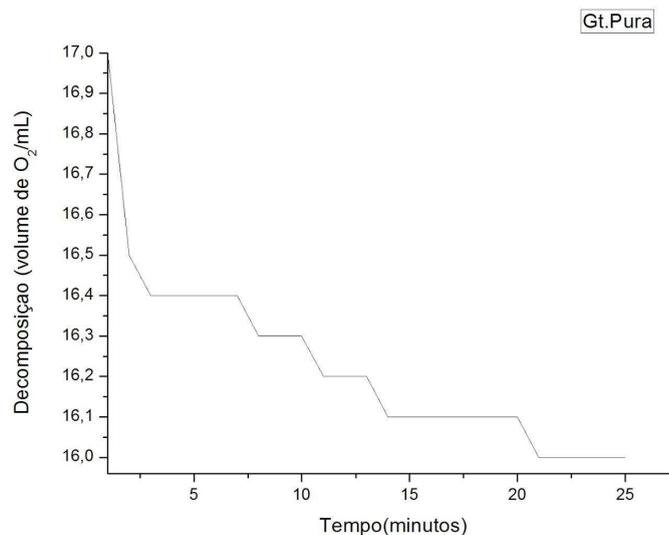


Figura 6 - Decomposição do peróxido de hidrogênio utilizando goethita dopada com Cobre como catalisador.

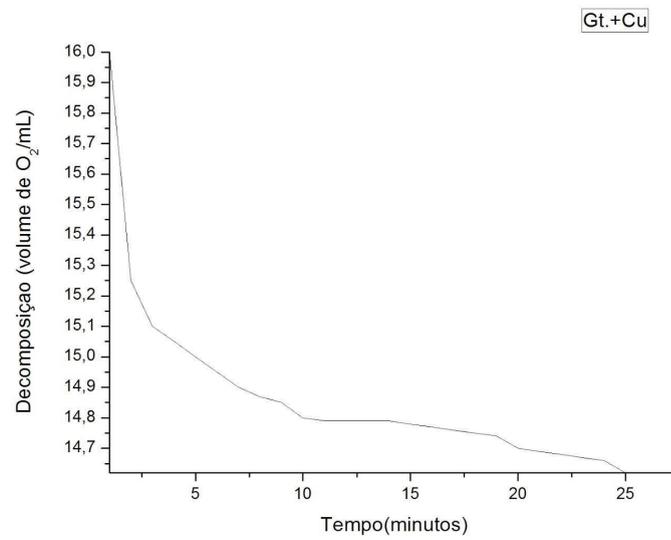
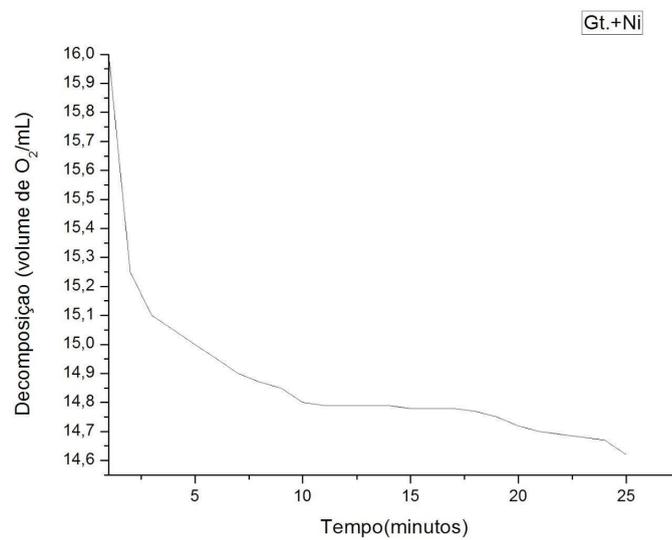


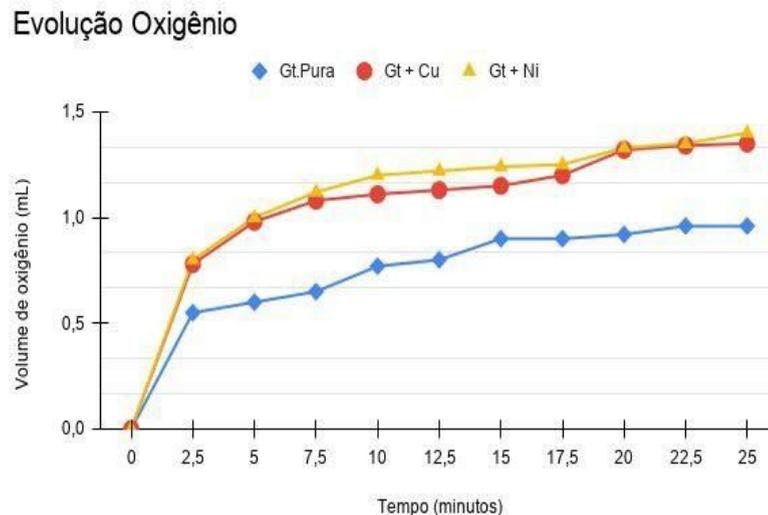
Figura 7 - Decomposição do peróxido de hidrogênio utilizando goethita dopada com Níquel como catalisador.



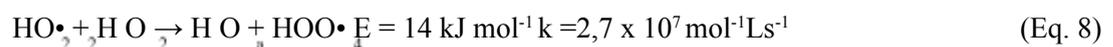
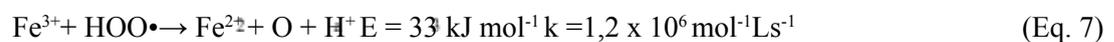
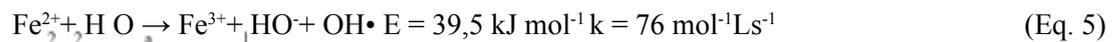
Para melhor identificação do rendimento dos catalisadores no processo fez-se um gráfico

comparando volume de O₂ produzido com o tempo em minutos, representado na **Figura 8**:

Figura 8 - Volume de O₂ formando por minuto de reação



Dentre os catalisadores utilizado no teste de evolução de O₂, os catalisadores dopados apresentaram mais desempenho que a goethita pura. A goethita tradicionalmente apresenta baixa atividade de decomposição devido a sua estrutura ser formada por Fe³⁺. Os íons férricos são desfavorecidos em reações que envolvem a formação de radicais livres, devido a fatores cinéticos que governam a redução inicial do íon férrico por H₂O₂ para a posterior formação das espécies radicalares²⁰. Como mostrados pela **Equações 5, 6, 7 e 8** :



A goethita, quando dopada com níquel, apresenta maior eficiência de adsorção de íons, devido ao aumento da superfície e o volume dos poros²⁴. Foi observado portanto nesse teste que a goethita dopada com Cu e Ni ajudam a decompor melhor o peróxido de hidrogênio.

4.2.2 Monitoramento por espectroscopia UV- Visível

Para estudar a capacidade de oxidação das goethitas (pura e dopada), foi utilizado como molécula modelo o corante azul de metileno. Esse composto foi escolhido por sua facilidade operacional no monitoramento de oxidação, baixa adsorção pelas goethitas²⁵ e pela natureza da

molécula de difícil degradação. As **Figuras 9, 10 e 11** mostram a descoloração da solução do azul de metileno na presença de H_2O_2 e dos catalisadores (Reação tipo Fenton).

Figura 9- Descoloração do azul de metileno na presença de goethita pura medida no decorrer de 120 min

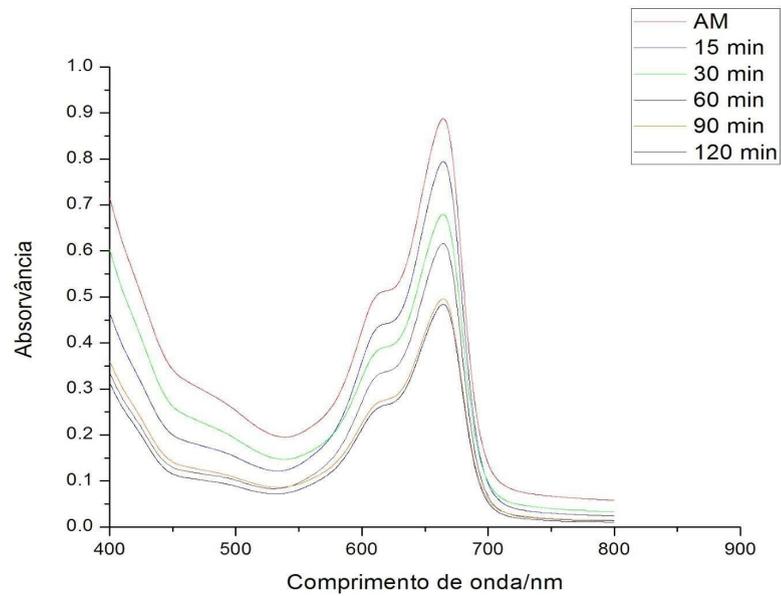


Figura 10- Descoloração do azul de metileno na presença de goethita dopada com cobre medida no decorrer de 120 min.

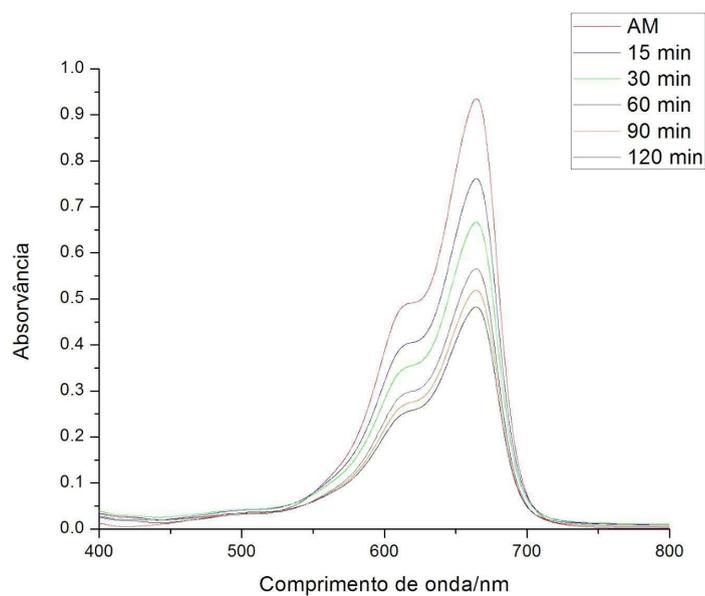
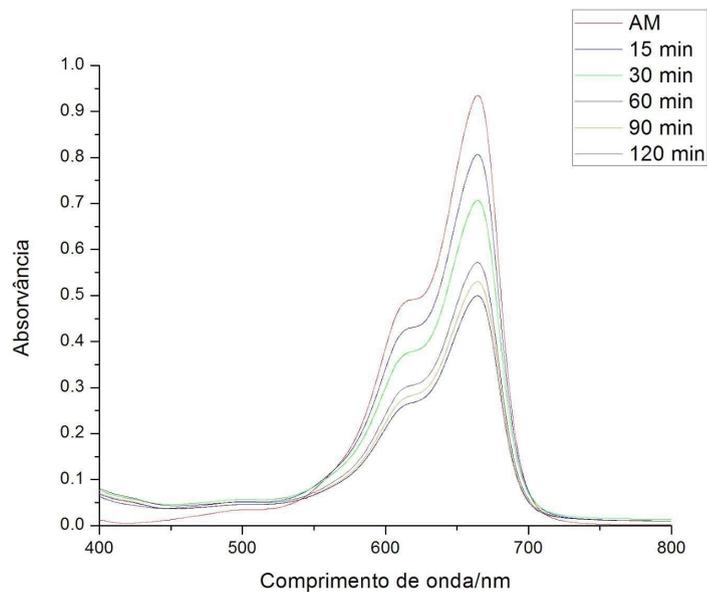
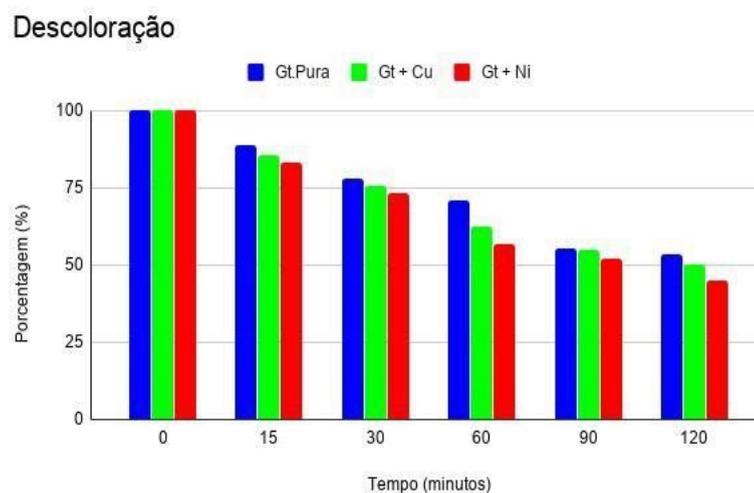


Figura 11- Descoloração do azul de metileno na presença de goethita dopada com níquel medida no decorrer de 120 min.



Para mensurar a porcentagem de descoloração das misturas reacionais, plotou-se um gráfico de descoloração por tempo em minutos. A **Figura 12** mostra os resultados.

Figura 12- Porcentagem de descoloração do azul de metileno na presença dos catalisadores.



Todos os catalisadores demonstraram descoloração das soluções de azul de metileno, sendo o catalisador de goethita dopada com níquel o responsável pela maior descoloração, cerca de 55% de remoção de cor. Os bons resultados desse catalisador podem ter sido ocasionados pela incorporação de íons na matriz da goethita sem alterar a estrutura do cristal e melhora na adsorção

de íons, devido ao aumento da superfície e volume dos poros.²¹ Para testar a eficiência do catalisador na degradação do azul de metileno foram misturados azul de metileno e catalisadores sem a presença de H_2O_2 , permanecendo a mistura em agitação por 24h. As **Figura 13 e Figura 14** mostram os resultado obtidos.

Figura 13- Descoloração do azul de metileno na presença de goethita dopada com cobre e níquel, medido ao decorrer de 24h.

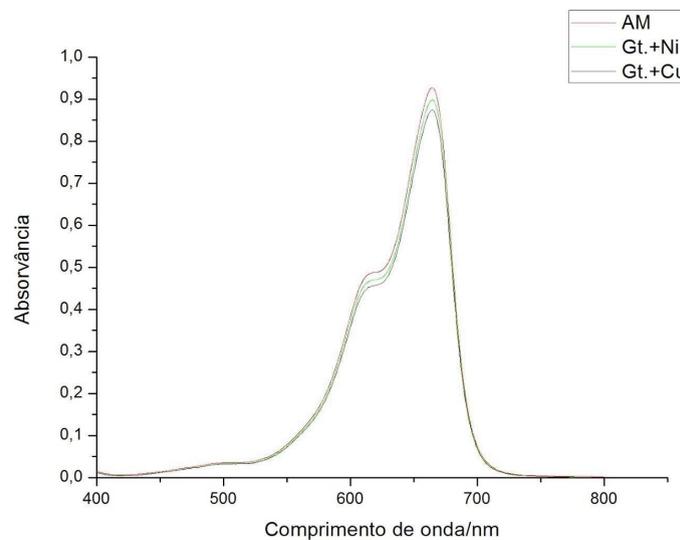
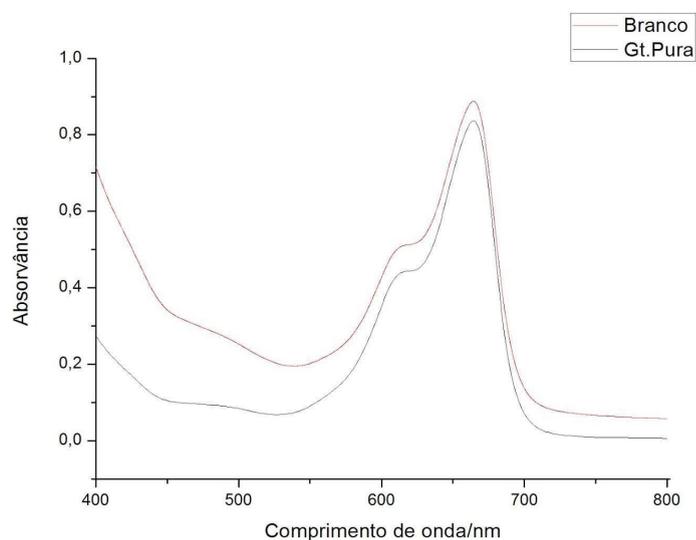


Figura 14- Descoloração do azul de metileno na presença de goethita pura, medido ao decorrer de 24h.



Esses resultados demonstram que aparentemente, o azul de metileno foi adsorvido na

superfície dos catalisadores, no entanto para confirmar esse resultado deve-se realizar testes estatísticos específicos, para confirmar se houve adsorção ou degradação do poluente.

5. CONCLUSÃO

Tendo em vista os resultados apresentados, a goethita pura e dopada, pode ser aplicada na mitigação de problemas ambientais causados pelo azul de metileno, devido ao bom desempenho e fácil obtenção desse material. No entanto deve-se ainda monitorar as possíveis espécies formadas nesse processo para que não haja a síntese de um novo poluente.

6. REFERÊNCIAS

- 1 Holkar, Chandrakant R. et al. A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. *Journal of environmental management*, v. 182, p. 351-366, 2016.
- 2 Britto, Jaidles Marques; DO CARMO RANGEL, Maria. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. *Química Nova*, v. 31, n. 1, p. 114, 2008.
- 3- Gonçalves, M. preparação de carvão ativo e preparação com ferro ou cromo para aplicações em processos de descontaminação ambiental. 2009. 192 P. (Doutorado Em Agroquímica)- Universidade Federal De Lavras, Lavras.
- 4 Magalhães, F., Pereira, M. C., Botrel, S. E. C., Fabris, J. D., Macedo, W. A., Mendonça, R., Lago, R. M., Oliveira, L. C. A. *Applied Catalysis A: General*. 332, 2007,, 115-123.
- 5 Moura, F. C. C., Araújo, M. H., Costa, R. C. C., Fabris, J. D., Ardisson, J. D., Macedo, W. A. A., Lago, R. M. *Chemosphere*, 58, 2005, 1118-1123.
- 6 Souza, C. R. L., Peralta-Zamora, P. *Química Nova*, 28, 2005, 226- 228.
- 7 Guimaraes, I. R., Giroto, A., Oliveira, L. C.A., Guerreiro, M. C. G., Lima, D. Q. L., Fabris, J. D., *Applied Catalysis B : Environmental*, 91, 2009, 581-586.
- 8 Souza, W. F., Guimaraes, I. R., Oliveira, L. C. A., Giroto, A. S., Guerreiro, M. C., Silva, C. L.T., *Applied Catalysis A : General* 381, 2010, 36-41.
- 9 Andrade, L. C. R. d. Caracterização de rejeitos de mineração de ferro, in natura e segregados, para aplicação como material de construção civil. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Universidade Federal de Viçosa, 2014.
- 10 Wolff, A. P. Caracterização de rejeitos de minério de ferro de minas da Vale. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral), Universidade Federal de Ouro Preto,

2009.

11 Lee, D.W.; Yoo, B.K. Advanced metal oxide (supported) catalysts: Synthesis and applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, p. 3947-3959, 2014.

12 R.C.C. Costa; M. F. Lelis; L.C.A. Oliveira; J. D. Fabris; J. D. Ardisson; ; R. R. V. 8 A. Rios; C. N. Silva; Lago.; *Catalysis Communicagion*. 4,2003,525.

13 Oliveira, L. C. A.; Fabris; J. D.; Rios, R.R.V.A.; Mussel, W.V.; Lago, R.M. *Applied Catalysis* 2004,125,253.

14 Brillas, E.; SIREs, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*, v. 109, p. 6570-6631, 2009. <http://dx.doi.org/10.1021/cr900136g>

15 Bautista, P.; MOHEDANO, A. F.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal Chemical Technology Biotechnology*, v. 83, p. 1323-1338, 2008. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.1988>

16 Babuponnussami, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Chemical Engineering*, v. 2, p. 557-572, 2014.

17 Castro, C.S.; GUERREIRO, M.C.; OLIVEIRA, L.C.A.; GONÇALVES, M.; ANASTÁCIO, A.S.; NAZZARRO, M. Iron oxide dispersed over activated carbon: Support influence on the oxidation of the model molecule methylene blue. *Applied Catalysis A: General*, v. 367, p. 53-58, 2009

18 Hou, Baolin, et al. "Heterogeneous electro-Fenton oxidation of catechol catalyzed by nano-Fe₃O₄: kinetics with the Fermi's equation." *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 56 (2015): 138-147.

19 Bokare, Alok D., and Wonyong Choi. "Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes." *Journal of hazardous materials* 275 (2014): 121-135.

20 Mustafa, S.; Khan, S.; Zaman, M. I.; *Water Res.* **2010**,44,918.

21 Oliveira, Luiz CA; FABRIS, José D.; PEREIRA, Márcio C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. *Química Nova*, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.

22 Cornell, Rochelle M.; SCHWERTMANN, Udo. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. John Wiley & Sons, 2003.

23 Araújo, Karla Santos de et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Revista Ambiente & Água*, v. 11, n. 2, p. 387-401, 2016.

24 Mustafa, Syed; KHAN, Sadullah; ZAMAN, Muhammad Iqbal. Effect of Ni²⁺ ion doping

on the physical characteristics and chromate adsorption behavior of goethite. **water research**, v. 44, n. 3, p. 918-926, 2010.

25 Oliveira, Luiz CA et al. Síntese e propriedades catalíticas em reações de oxidação de goethitas contendo nióbio. **Química nova**, v. 30, n. 4, p. 925-929, 2007.