



GABRIEL HENRIQUE CANESTRI CERQUEIRA

**SÍNTESE DE COMPÓSITOS A BASE DE AKAGANEITA COM
COBRE E FÓSFORO: APLICAÇÃO NO PROCESSO FENTON**

**LAVRAS – MG
2023**

GABRIEL HENRIQUE CANESTRI CERQUEIRA

**SÍNTESE DE COMPÓSITOS A BASE DE AKAGANEITA COM COBRE E
FÓSFORO: APLICAÇÃO NO PROCESSO FENTON**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós – Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, área de concentração Química para obtenção do título de Mestre.

Dr. Mário César Guerreiro
Orientador
Dra. Pricila Maria Batista Chagas
Coorientadora

**LAVRAS – MG
2023**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Cerqueira, Gabriel Henrique Canestri.

Síntese de compósitos a base de ferro e cobre a partir da
akaganeita : aplicação no processo Fenton / Gabriel Henrique
Canestri Cerqueira. - 2023.

54 p. : il.

Orientador(a): Mário César Guerreiro.

Coorientador(a): Pricila Maria Batista Chagas.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2023.

Bibliografia.

1. Fenton. 2. Akaganeita. 3. Azul de metileno. I. Guerreiro,
Mário César. II. Chagas, Pricila Maria Batista. III. Título.

GABRIEL HENRIQUE CANESTRI CERQUEIRA

**SÍNTESE DE COMPÓSITOS A BASE DE AKAGANEITA COM COBRE E
FÓSFORO: APLICAÇÃO NO PROCESSO FENTON**

**SYNTHESIS OF COMPOSITES BASED ON AKAGANEITE WITH COPPER AND
PHOSPHORUS: APPLICATION IN THE FENTON PROCESS**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós – Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, área de concentração Química para obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 27 de outubro de 2023

Dra. Eliane Cristina de Rezende IFMG – Campus Bambuí
Dra. Juliana Arriel Torres UFSCar

Dr. Mário César Guerreiro
Orientador

Dra. Pricila Maria Batista Chagas
Coorientadora

**LAVRAS – MG
2023**

Documento assinado digitalmente
 **MÁRIO CESAR GUERREIRO**
Data: 27/12/2023 10:04:18-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

AGRADECIMENTOS

A vida adulta nos obriga a tomar decisões que nem sempre são fáceis, nem sempre as melhores escolhas ou nos melhores momentos, e por isso o ideal é que tenhamos pessoas ao nosso lado que tornam tudo isso mais fácil. Agradeço nesse momento a minha melhor amiga, minha mãe Maria que como sempre, esteve bravamente de pé e ao meu lado nessa difícil e importante etapa da minha vida contribuindo para que eu concluísse de cabeça erguida minha pós-graduação.

Acredito que família tenha diversos significados nem todos os dias o sol aparece pra nós e nem tudo são flores, mas independente das circunstâncias por aqui existe cumplicidade a nossa maneira, e por isso agradeço minha irmã Arietha e minhas sobrinhas Jade e Lis por comporem esse grupo chamado família e essas pequenas serem o maior motivo atual de nossas alegrias.

Agradeço a Deus pelo dom da vida e por me manter firme de pé.

A todos os meus amigos até mesmo aqueles que não se fazem mais presentes, mas que de certa forma compartilham os melhores momentos e também os difíceis comigo, estão sempre me apoiando e dizendo que sou capaz promovendo uma verdadeira e saudável relação de amizade, todos vocês receberão essa mensagem no privado. Obrigado por existirem.

Agradeço imensamente minha coorientadora Pricila que desde a graduação vem contribuindo para minha formação, você foi e é muito especial para mim e este trabalho não teria sido concluído sem sua ajuda. Ao meu orientador Mário pela forte contribuição e por todos os ensinamentos.

Agradeço ao meu grupo de pesquisa Aline, Sávia, Rafael, Paloma, Milena e ao técnico Joalis por toda contribuição e por compartilharem dos momentos de alegria.

As técnicas Geila, Mariene, Lidiany, Franciene e Juliana pela contribuição nas análises de caracterização dos materiais.

Ao programa de Pós Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais.

À Coordenação de Pessoal do Nível Superior, (CAPES) pelo apoio financeiro.

E por fim agradeço a Universidade Federal de Lavras e Departamento de Química por mais uma vez ter me proporcionado uma experiência incrível da qual muito me orgulho.

“O mais competente não discute, domina a sua ciência e cala-se.”

Voltaire

RESUMO

Práticas industriais levam a geração de imenso volume de efluente que na maioria das vezes contém substâncias problemáticas e quando descartadas de maneira incorreta causam danos ao meio ambiente que podem ser irreversíveis. Nesse contexto, processos de oxidação avançados (POA's), que são um conjunto de reações químicas capazes de gerar radical hidroxila, e podem ser empregados para tratamento de efluentes contendo matéria orgânica, podendo alcançar a completa mineralização. Dentre os POA's, a reação Fenton gera radical hidroxila pela reação entre espécies férricas ou ferrosas e o oxidante peróxido de hidrogênio a qual foi escolhida neste trabalho para degradar a molécula modelo azul de metileno. A fase de óxido de ferro akaganeita (AK) e akaganeita dopada com cobre (AKCu) foi utilizada para síntese do fosfeto de ferro (FeP) e fosfeto de ferro e cobre (FeCuP), e esses materiais foram aplicados no processo Fenton heterogêneo. Os elementos constituintes dos materiais foram identificados pela técnica de fluorescência de raios X portátil, a morfologia e distribuição dos elementos foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura com sistema de energia dispersiva de raios x, que revelou uma superfície irregular e distribuição de partículas heterogênea. O espectro de infravermelho mostrou bandas características do óxido de ferro akaganeita. Pela técnica de Difração de Raios X, ficou comprovada a obtenção dos materiais sintetizados. O teste de evolução de oxigênio permitiu identificar que os materiais possuem atividade catalítica. Por meio do mesmo teste em meio orgânico ficou evidente que o mecanismo de degradação do azul de metileno predominante é radicalar. A cinética de degradação do azul de metileno foi conduzida em três temperaturas diferentes, à medida que a temperatura foi elevada a atividade do catalisador AKCu diminuiu, enquanto a fase akaganeita apresentou boa atividade nos diferentes testes realizados. O fosfeto de ferro e cobre exibiu excelente atividade catalítica alcançando 98% de remoção do azul de metileno do meio reacional. Com a determinação de velocidade das reações nas diferentes temperaturas, a reação na presença do compósito FeCuP chega a ser cerca de 243 vezes mais rápida que seu precursor AKCu. O reuso dos materiais foi avaliado em quatro ciclos diferentes. A partir do segundo ciclo, a fase AK praticamente perdeu sua atividade, o que não aconteceu com os outros materiais que de forma reduzida ainda apresentam atividade no quarto ciclo.

Palavras-Chave: Akaganeita. Fosfeto de ferro. Cobre. Azul de metileno

ABSTRACT

Industrial practices lead to the generation of a vast volume of effluent that often contains problematic substances, and when improperly disposed of, can cause irreversible damage to the environment. In this context, advanced oxidation processes (AOPs), which are a set of chemical reactions capable of generating hydroxyl radicals, can be employed for treating effluents containing organic matter, aiming for complete mineralization. Among the AOPs, the Fenton reaction generates hydroxyl radicals through the reaction between ferric or ferrous species and the oxidant hydrogen peroxide, which was chosen in this study to degrade the model molecule methylene blue. The phase of akaganeite iron oxide (AK) and copper-doped akaganeite (AKCu) was used for the synthesis of iron phosphide (FeP) and iron and copper phosphide (FeCuP). These materials were applied in the heterogeneous Fenton process. The elemental composition of the materials was identified using portable X-ray fluorescence, and the morphology and distribution of elements were evaluated by scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy, revealing an irregular surface and heterogeneous particle distribution. The infrared spectrum showed characteristic bands of akaganeite iron oxide. X-ray diffraction confirmed the synthesis of the materials. The oxygen evolution test allowed the identification of catalytic activity in the materials. Through the same test in an organic medium, it became evident that the predominant degradation mechanism of methylene blue is radical-based. The degradation kinetics of methylene blue were conducted at three different temperatures. As the temperature increased, the activity of the AKCu catalyst decreased, while the akaganeite phase showed good activity in the various tests conducted. Iron and copper phosphide exhibited excellent catalytic activity, achieving 98% removal of methylene blue from the reaction medium. By determining reaction rates at different temperatures, the reaction in the presence of the FeCuP composite was found to be about 243 times faster than its precursor AKCu. The reuse of materials was evaluated over four different cycles. From the second cycle onward, the AK phase practically lost its activity, which did not happen with the other materials, which still showed reduced activity in the fourth cycle.

Keywords: Akaganeite. Iron phosphide. Copper. methylene blue

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura da akaganeita	16
Figura 2 - Estrutura do fosfeto de ferro.	17
Figura 3 - Esquema representativo da decomposição de H ₂ O ₂	22
Figura 4 - Registro visual dos materiais obtidos.	24
Figura 5 - Difratoograma dos catalisadores AK e AKCu.....	25
Figura 6 - Difratoograma dos compósitos FeP e FeCuP.	26
Figura 7(a-b) - Espectros de infravermelho dos materiais Ak, AkCu, FeP e FeCuP.	28
Figura 8(a-d) - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos catalisadores AK , AKCu e compósitos FeP, FeCuP.....	30
Figura 9 (a-b) - Mapeamento (EDS) dos catalisadores AK e AKCu.	31
Figura 10 (a-b) - Mapeamento (EDS) dos catalisadores FeP e FeCuP.	32
Figura 11 (a-d) - Evolução de O ₂ dos materiais a) AK, b) AKCu, c) FeP, d)FeCuP.	33
Figura 12 (a-c) - Cinética de degradação do azul de metileno. 60 mg catalisador AKCu, AKCu, FeP, FeCuP, 0,17390 mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂ 50%, 60 mL AM 50 mg.L ⁻¹ . a) 22°C +/- 2°C, b) 30 °C, c) 40° C.	36
Figura 13 (a-d) - Reutilização dos materiais Cinética de degradação do azul de metileno. 60 mg catalisador AKCu, AKCu, FeP, FeCuP, 0,17390 mol.L ⁻¹ H ₂ O ₂ 50%, 60 mL AM 50 mg.L ⁻¹ , 40° C.....	39
Figura 14 (a-d) - Quantificação de ferro e cobre pelo método colorimétrico da bipyridina	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Proporções de cloreto férrico, nitratos de cobre.....	22
Tabela 2. Tamanho do cristalito dos materiais.....	27
Tabela 3. Proporção de ferro e cobre nos catalisadores.	29
Tabela 4. Determinação das constantes de velocidades e ordem de reação.....	38
Tabela 5. percentual de remoção do azul de metileno.....	40

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO	12
2.0 REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1 ÓXIDOS DE FERRO	13
2.2 AKAGANEITA	13
2.3 ÓXIDOS DE FERRO DOPADOS E APLICAÇÃO EM PROCESSOS CATALÍTICOS	15
2.4 AKAGANEITA COMO PRECURSOR CATALÍTICO PARA SÍNTESE DO FOSFETO DE FERRO	16
2.5 TRATAMENTO DE EFLUENTES ORGÂNICOS PELO PROCESSO FENTON	18
3.0 METODOLOGIA.....	20
3.1 SÍNTESE DA AKAGANEITA	20
3.2 SÍNTESE DA AKAGANEITA DOPADA COM COBRE	20
3.3 SÍNTESE DOS COMPÓSITOS FOSFETO DE FERRO E FOSFETO DE FERRO E COBRE	20
3.1.1 CARACTERIZAÇÕES	21
3.1.2 Difração de raios – X (DRX).....	21
3.1.3 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier no modo refletância total atenuada (FTIR – ATR).....	21
3.1.4 Fluorescência de raios – X portátil (pXRF).....	21
3.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	21
3.2.1 TESTES CATALÍTICOS	22
3.2.2 EVOLUÇÃO DE O ₂	22
3.2.3 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO EM TEMPERATURA AMBIENTE (22°C +/- 2 °C)	22
3.2.4 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO COM TEMPERATURA CONTROLADA... ..	23
3.2.5 REÚSO DOS MATERIAIS EM DIFERENTES CICLOS	23
3.2.6 DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE FERRO E COBRE EM SOLUÇÃO AQUOSA POR ANÁLISE COLORIMÉTRICA	23
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1 APRESENTAÇÃO DOS CATALISADORES E COMPÓSITOS	24
4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS – X	25
4.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER COM REFLETÂNCIA TOTAL ATENUADA (FTIR – ATR).....	28
4.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS – X (pXRF)	29
4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	29

4.6 MAPEAMENTO POR SISTEMA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	31
4.2.1 POTENCIAL CATALÍTICO POR EVOLUÇÃO DE O ₂	32
4.2.2 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO	35
4.2.3 ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO	38
4.2.4 REÚSO DOS MATERIAIS EM DIFERENTES CICLOS	39
4.2.5 DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE FERRO E COBRE EM SOLUÇÃO AQUOSA POR ANÁLISE COLORIMÉTRICA	41
5.0 CONCLUSÕES.....	43

1.0 INTRODUÇÃO

A prática industrial leva a geração de um enorme volume de efluentes. São características das águas residuais possuir cor, odor, sólidos dissolvidos e suspensos, produtos químicos inorgânicos, turbidez e teores extremamente elevados de matéria orgânica. Além dos já citados há a presença de metais pesados como cromo, cobre, mercúrio, arsênio, chumbo que são substâncias refratárias e não biodegradáveis (KARTHI; SANGEETHA; ARUMUGAM; KARTHIKA *et al.*, 2022; LALWANI; GUPTA; THATIKONDA; SUBRAHMANYAM, 2020).

A gestão adequada dos efluentes industriais é essencial para minimizar os impactos ambientais, proteger a saúde pública e atender a legislação. Isso envolve o tratamento dos efluentes para remover ou reduzir essas características indesejáveis antes da descarga no meio ambiente. O tratamento de efluentes pode incluir processos físicos, químicos e biológicos, dependendo da natureza dos poluentes presentes. Além disso, regulamentações ambientais estritas geralmente governam a descarga de efluentes industriais para garantir que os padrões de qualidade da água sejam atendidos e o ambiente seja protegido (PANDEY; VERMA; TOOR, 2023; SCHMIDT; LANER, 2023).

Dentre os tratamentos químicos, os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são as melhores alternativas para remoção de poluentes orgânicos, uma vez que esses processos usam espécies reativas de oxigênio, que oxidam os poluentes. Dentre os POA's como a Fotocatálise, Oxidação por plasma, Ozonólise, o processo Fenton é atraente, pois utiliza Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para gerar radical hidroxila sendo esse um processo simples e de baixo custo, contudo apresenta alguns inconvenientes devido à homogeneidade do sistema (KUMARI; KUMAR, 2023).

A reação Fenton homogênea ocorre preferencialmente em baixos valores de pH, próximos a 3. Essa condição leva a necessidade de que no fim do processo seja feita a neutralização do efluente para descarte. Essa etapa adicional tem como consequência a formação de lama, um precipitado de hidróxido de ferro. Com isso o custo do processo aumenta considerando maior uso de reagentes, além disso, a difícil recuperação o catalisador impede seu uso em outros processos (ZHANG; JIANG; LEI; SHAN *et al.*, 2021).

Vários outros catalisadores homogêneos de metais de transição e complexos de ferro (ZHANG; JIANG; LEI; SHAN *et al.*, 2021), níquel (CHAKRABORTY; PISZEL; BRENNESSEL; JONES, 2015), cobalto (CHEN; WANG; GONG; WANG *et al.*, 2021; KAŻMIERCZAK; SALISU; PINEL; BESSON *et al.*, 2021), cobre (KAŻMIERCZAK; SALISU; PINEL; BESSON *et al.*, 2021), irídio e ródio (PRADHAN; PATTANAİK;

KISHORE; GUNANATHAN, 2020), foram estudados e aplicados em processos catalíticos redox, entretanto esses sistemas podem apresentar algumas desvantagens, tais como síntese extensa do catalisador, facilidade à oxidação, difícil recuperação e reuso (SAMANTA; RAY; DAS; GAGE *et al.*, 2019).

Uma alternativa para superar essas desvantagens é a utilização de catalisadores para reações em fase heterogênea, as quais são conhecidas como reações do tipo Fenton. Essa reação apresenta vantagens como fácil obtenção do catalisador, boa atividade, baixo custo e possibilidade de reuso promovendo assim reações químicas que contribuem para a Química verde (KOMOVA; ODEGOVA; GORLOVA; BULAVCHENKO *et al.*, 2019; POREDDY; ENGELBREKT; RIISAGER, 2015).

A akaganeita (β -FeOOH) é uma das fases de óxidos de ferro que vem despertando interesse em catálise, e a abundância do ferro no meio ambiente torna sua síntese fácil e econômica. Além disso, essa fase de óxido de ferro apresenta propriedades catalíticas e não apresenta riscos para o meio ambiente (SU; LIU; LIU; JIN *et al.*, 2019). A substituição metálica de uma pequena fração do ferro na akaganeita auxilia na atividade catalítica e melhora as propriedades do catalisador. Os elementos com raio iônico semelhante ao do ferro como o cobre e níquel podem ser promissores no processo de substituição, o que pode potencializar a atividade catalítica do óxido de ferro nos processos redox (QAYOOM; SHAH; FIRDOUS; DAR, 2022).

Os catalisadores de fosfeto de ferro são compostos que contêm ferro e fósforo em sua estrutura e são usados para promover ou acelerar reações químicas específicas. Esses catalisadores têm ganhado atenção nas últimas décadas devido às suas propriedades únicas e eficácia em várias reações catalíticas (MEI; LI; HUANG; PAN *et al.*, 2023; WU; WANG; LU; XIAO *et al.*, 2021). Uma maneira de obtenção destes catalisadores é a aplicação da akaganeita como precursor, sendo o material obtido por meio da reação entre o sal hipofosfito de sódio e a fase akaganeita (MA; FENG; ZHOU; CHEN *et al.*, 2019).

O ferro presente no fosfeto de ferro é muito semelhante ao ferro metálico, e sua estrutura única comparada a outros materiais a base de ferro faz desses materiais promissores para serem aplicados em processos envolvendo catálise com finalidade de oxidação de poluentes (ALEXOPOULOU; PETALA; FRONTISTIS; DRIVAS *et al.*, 2019; MA; FENG; ZHOU; CHEN *et al.*, 2019; WANG; PU; LI; WU *et al.*, 2017; ZHENG; HE; HU; WANG *et al.*, 2022).

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo a obtenção de óxido de ferro akaganeita e akaganeita dopada com cobre, visando à síntese dos catalisadores fosfeto de

ferro e fosfeto de ferro e cobre. Os materiais obtidos foram aplicados na degradação da molécula modelo azul de metileno em reações do tipo Fenton. Os materiais foram caracterizados por Difração de raios X para identificação das fases obtidas, infravermelho para avaliação dos grupos funcionais. Além disso, a morfologia dos catalisadores foi estudada por microscopia eletrônica de varredura. Os elementos constituintes dos catalisadores ainda foram identificados por espectroscopia de fluorescência de raios X portátil.

Os problemas que podem ser causados ao meio ambiente pelo descarte de efluentes contendo substâncias perigosas, como poluição do solo, ar e recursos hídricos foram os principais motivos da realização do presente trabalho. Os materiais sintetizados contendo elementos como ferro, cobre e fósforo foram aplicados para a reação tipo Fenton. Essa reação pode fortemente contribuir para o tratamento eficiente de efluentes problemáticos que poderão ser descartados sem causar danos ao ecossistema.

2.0 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 ÓXIDOS DE FERRO

O oxigênio e o ferro são os elementos mais abundantes encontrados na terra, o que possibilita a formação natural de óxidos de ferro. Essa classe de compostos apresenta características atrativas, devido às propriedades magnéticas de algumas fases como magnetita e maghemita, físico-químicas e morfológicas do ponto de vista científico e tecnológico (USMAN; BYRNE; CHAUDHARY; ORSETTI *et al.*, 2018).

Os óxidos de ferro são divididos em dezesseis fases distintas. Essas fases aparecem como óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de ferro apresentando diferentes estruturas cristalinas e propriedades magnéticas. São conhecidos quatro diferentes polimorfos de oxihidróxidos de ferro com fórmula FeOOH , são eles: goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$), lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) e feroxita ($\delta\text{-FeOOH}$) (ZHU; XIE; DENG; NI *et al.*, 2023). Outros exemplos de óxidos de ferro são magnetita (Fe_3O_4) (MITHUN PRAKASH; NINGARAJU; GAYATHRI; TEJA *et al.*, 2022), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). (KOHANTORABI; MOUSSAVI; OULEGO; GIANNAKIS, 2022), wustita (FeO) (JOJOA-SIERRA; HERRERO-ALBILLOS; ORMAD; SERNA-GALVIS *et al.*, 2022), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (FREITAS; ALZAMORA; SÁNCHEZ; LICEA *et al.*, 2021) e ferridrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (LV; LIU; CHEN; LIN *et al.*, 2022).

Devido a seu baixo custo, abundância e comportamento atóxico, o ferro é um elemento com grande potencial para síntese de nanopartículas. Partículas nanométricas de ferro têm sido empregadas como agentes de interesse para aplicação em processos de tratamento de sistemas poluídos devido sua propriedade redox, além de aplicações como sensores e engenharia biomédica (BOLADE; WILLIAMS; BENSON, 2020; SHARMA; KUMAR; NAUSHAD; KUMAR *et al.*, 2018).

Dentre os óxidos de ferro, a akaganeíta tem despertado interesse em diversas áreas, incluindo a química de materiais e a catálise, devido às suas propriedades únicas. Além disso, a facilidade de síntese a torna uma escolha atraente para várias aplicações.

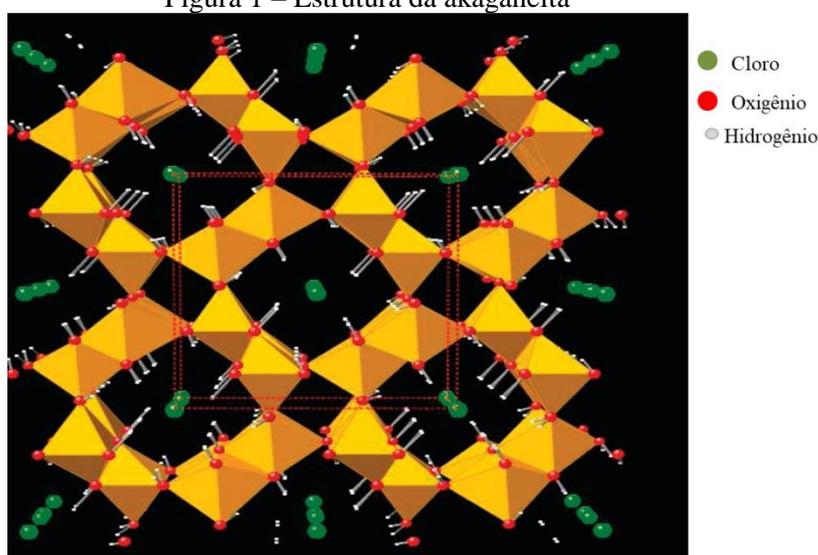
2.2 AKAGANEÍTA

A akaganeíta é caracterizada por ser um hidróxido de ferro, e sua cor pode variar de marrom a marrom-avermelhado. Essa fase de óxido de ferro também é importante em geologia, pois é encontrada naturalmente em depósitos minerais e pode ser usada para

entender a história geológica de uma região (HOLTSTAM, 2006; RÉMAZEILLES; REFAIT, 2007).

A akaganeita (β -FeOOH) estrutura apresentada na (Fig. 1) é um dos polimorfos de oxihidróxidos de ferro aplicada em catálise. Sua estrutura cristalina tem simetria monoclínica e forma uma matriz em túnel. Os pequenos canais geralmente são ocupados por íons Cl^- com raio menor que 0,35 nm, sendo esses íons considerados essenciais para a estabilização da estrutura e formação do óxido (β -FeOOH). Os túneis são rodeados por fileiras duplas de octaedros compartilhados contendo Fe^{3+} . Devido à estrutura do tipo túnel particularmente alongada as partículas da akaganeita prevalecem preferencialmente em forma de uma haste.

Figura 1 – Estrutura da akaganeita



Fonte: (CHITRAKAR; TEZUKA; SONODA; SAKANE *et al.*, 2009).

A akaganeita quando submetida a tratamento térmico pode ser facilmente convertida em hematita (α - Fe_2O_3), sendo um óxido mais estável. Uma peculiaridade desse processo de transformação é que a morfologia da estrutura da akaganeita original é retida na hematita (DOS SANTOS; GUIMARÃES; MESQUITA; GUERREIRO, 2016; FOMINYKH; BÖHM; ZHANG; FOLGER *et al.*, 2017).

Dentre os quatro polimorfos de oxihidróxidos de ferro com fórmula (FeOOH), a akaganeita (β - FeOOH) é o segundo mineral mais estável, ficando atrás apenas da fase gohetita (α - FeOOH) (KIM; PARK; CHOI; HAN *et al.*, 2021). As partículas dessa fase de óxido de ferro (β - FeOOH) geralmente estão presentes em escala nanométrica, podendo ser finas ou ultrafinas (SU; LIU; LIU; JIN *et al.*, 2019).

Óxidos de ferro como a akaganeita, apresentam algumas limitações para seu uso em catálise, como menor velocidade de reação, relacionada à presença apenas do Fe^{3+} . Com

intuito de melhorar a atividade dos óxidos de ferro é comum à substituição de uma pequena fração dos sítios ativos nesses materiais por outros metais, dando origem aos óxidos de ferro dopados (PIRES; LACERDA; CORRÊA; SILVA *et al.*, 2017). A akaganeita apresenta alta área de superfície e morfologia porosa favorecendo a substituição isomórfica (CHUNG; PARK; CHOI; SONG, 2020).

2.3 ÓXIDOS DE FERRO DOPADOS E APLICAÇÃO EM PROCESSOS CATALÍTICOS

Óxidos metálicos apresentam grande importância em diversos campos da ciência dos materiais, física, química e farmacêutica (LI; ZHOU; LIU; LIU *et al.*, 2023). Esses materiais possuem boa atividade catalítica e são aplicados em refinamento de petróleo, processos oxidativos avançados, reações de evolução de hidrogênio etc (DU; TAN; WEI; KOBAYASHI *et al.*, 2023; REN; CHU; LI; LAI *et al.*, 2023; ZHANG; HE; ZHU; WAN *et al.*, 2022).

Com o intuito de melhorar as propriedades catalíticas e estruturais dos óxidos metálicos, uma fração do metal principal pode ser substituída por íons isomórficos, formando os óxidos dopados (JUNAID; SHAH; NOOR; JAVED, 2021).

As regras de Hume-Rothery descrevem condições ideais para que uma boa solução sólida seja formada. As condições são as seguintes: os raios atômicos dos metais não devem diferir de 15%, a estrutura cristalina dos metais deve ser compartilhada, as valências dos metais devem ser semelhantes, caso contrário pode ocorrer à formação de complexos metálicos, e por fim, a eletronegatividade dos metais devem ser próximas, sendo ideal uma diferença de no máximo 0,4 unidades (UBUKATA; TAKEIRI; TASSEL; KOBAYASHI *et al.*, 2022; ZHIJUN; HUANG; LIU; LI *et al.*, 2019).

Catalisadores bimetálicos podem ser amplamente utilizados em processos envolvendo catálise heterogênea. No entanto, a aglomeração de partículas dos catalisadores e lixiviação do metal no meio reacional pode comprometer a eficiência do processo (PANG; FU; LI; ZHU *et al.*, 2019).

O alumínio e cromo podem ser utilizados para melhorar propriedades morfológicas, evitando a sinterização e auxiliando no aumento da área superficial da fase do óxido de ferro. O cobre por sua vez, auxilia o aumento da atividade catalítica. Estudos indicam que a introdução do cobre na estrutura de óxidos de ferro altera significativamente a cinética de reação, uma vez que o Cu (I) pode reduzir o Fe (III) a Fe (II) que são espécies mais reativas aumentando a atividade do catalisador (BULAVCHENKO; VINOKUROV; SARAIEV; TSAPINA *et al.*, 2019; XIONG; ZHAO; ZHENG; LI, 2020).

Óxidos à base de metais nobres como irídio, rutênio, ouro, são considerados melhores catalisadores, entretanto o elevado custo, escassez e baixa durabilidade em meios alcalinos torna seu uso limitado para processos catalíticos. Alguns elementos como ferro, cobre e níquel são abundantes e com custo relativamente baixo, sendo uma alternativa para substituição dos metais nobres. Além disso, a similaridade do raio iônico dos elementos acima citados permite a síntese dos óxidos de ferro modificados (CHOI; JEONG; KWON; WOO *et al.*, 2021; HAN; GOU; TANG; CHENG *et al.*, 2021; ZHAO; WU; RAN; ZHAO *et al.*, 2023).

Nanopartículas de ferritas apresentam características físicas promissoras, como propriedades elétricas, magnéticas e com potencial para serem aplicadas em processos catalítico. Khalaf e colaboradores (2020), relataram o emprego da ferrita dopada com níquel (NiFe_2O_4) para aplicações como sensor de gás, armazenamento de íons de lítio, adsorvente para óleos/poluentes orgânicos e degradação fotocatalítica. Uma vantagem do uso de óxidos de ferro é sua aplicação em larga escala considerando a abundância desses elementos na crosta terrestre.

Komova e colaboradores (2019) apresentaram o uso de um óxido de ferro misto a ferrita de cobre como catalisador de uma reação de desidrogenação do borano de amônia, que é um composto com alto teor de hidrogênio contendo 19,6% desse elemento em peso. Devido a suas propriedades condutoras e magnéticas, e a sua atividade catalítica a ferrita de cobre vem sendo estudada para aplicações em catálise.

2.4 AKAGANEITA COMO PRECURSOR CATALÍTICO PARA SÍNTESE DO FOSFETO DE FERRO

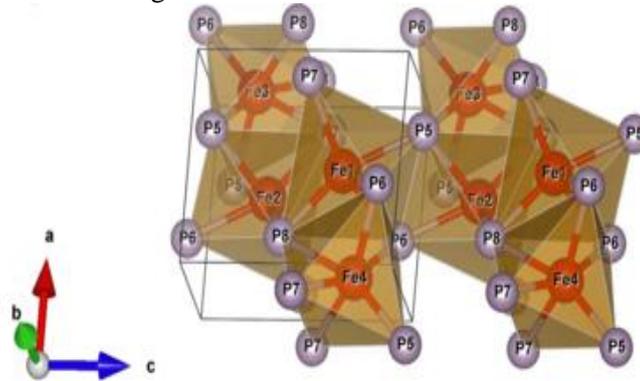
A fase de óxido de ferro akaganeita foi utilizada como precursor catalítico para síntese do fosfeto de ferro (FeP). De acordo com a literatura, compósitos podem ser mais eficientes do que o catalisador de componente único. O fosfeto de ferro difere estruturalmente de outros catalisadores a base de ferro como FeOCl , FeVO_4 , Fe_2O_3 e FeOOH . O metal ferro presente no fosfeto de ferro (FeP) é muito semelhante ao ferro metálico, entretanto carrega cargas positivas parciais que variam de 0 a 2 ($\text{Fe}^{\delta+}$, $0 < \delta + < 2$), já o fósforo carrega cargas negativas parciais ($\text{P}^{\delta-}$, $-1 < \delta - < 0$). Vale ressaltar que o fósforo pode formar redes semelhantes ao grafeno exibindo ótima condutividade eletrônica, o que pode afetar taxas de reações catalíticas interfaciais (MA; FENG; ZHOU; CHEN *et al.*, 2019).

Fosfetos de metais de transição não nobres são catalisadores que tem atraído a atenção de pesquisadores, por suas vantagens únicas como estabilidade, boa condutividade e alta atividade catalítica (CHOUKI; MACHREKI; RUTKOWSKA; RYTELEWSKA *et al.*, 2023).

Materiais a base de cobre e cobalto como CoP, Co₂P e Cu₃P apresentam excelente atividade para degradação de contaminantes orgânicos (YU; JI; YAN; XING, 2022).

Compõem a série de catalisadores baseados em ferro e fósforo (Fig 2), os fosfetos de ferro (Fe₄P, Fe₃P, Fe₂P, FeP, FeP₂ e FeP₄). Esses materiais apresentam atividade eletroquímica por transferência de elétrons e podem ser aplicados em reações de interesse (XIE; WANG; TONG; HU *et al.*, 2020).

Figura 2 - Estrutura do fosfeto de ferro.



Fonte: (GIPPIUS; TKACHEV; ZHURENKO; MAHAJAN *et al.*, 2020).

O fosfeto de ferro (FeP) pode ser obtido por meio da reação entre o sal hipofosfito de sódio (NaH₂PO₂) e o precursor catalítico akaganeita. Quando o sal hipofosfito de sódio é exposto a temperaturas elevadas ocorre sua decomposição. Em temperaturas inferiores a 200 °C a perda de massa é correspondente à remoção de água, e entre 300 – 340 °C ocorre a decomposição do hipofosfito de sódio Eq. 1. Entre 384 – 400 °C ocorre a desidratação do fosfato de sódio (Na₂HPO₄) a pirofosfato de sódio (Na₄P₂O₇) de acordo com a Eq. 2.



Há relatos de que a temperatura de liberação do gás fosfina (PH₃) é menor que 262°C. O composto fosfeto de ferro é obtido por meio da reação entre o gás (PH₃) e o precursor akaganeita (β-FeOOH) como mostrado na (Eq 3) (LIU; WANG; LIU; PRINS, 2017).



Ma e colaboradores (2019) relataram pela primeira vez o uso do fosfeto de ferro para aplicação em processos de oxidação avançados mais precisamente a reação Fenton com intuito de degradação da molécula azul de metileno, onde obtiveram resultados satisfatórios. A presença de outro metal poderia aumentar ainda mais a eficiência do processo, o elevado

potencial redox do cobre comparado a outros metais e a similaridade do raio iônico entre cobre 0,73 Å com ferro 0,78 Å tornam esse elemento atrativo para síntese de catalisadores bimetalicos (ZHU; XIE; DENG; NI *et al.*, 2023).

2.5 TRATAMENTO DE EFLUENTES ORGÂNICOS PELO PROCESSO FENTON

O processo Fenton clássico se baseia na reação entre íons ferrosos (Fe^{2+}) e o agente oxidante peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Um dos produtos dessa reação é o radical hidroxila HO^\bullet . Com um elevado potencial redox (2,84 V), característica que faz dessa espécie química ser uma das mais consideradas para o tratamento de efluentes industriais problemáticos ao meio ambiente (CAI; XU; XIANG; ZHANG *et al.*, 2024).

Outras espécies radicalares são produzidas durante o processo Fenton como radicais superóxido ($^\bullet\text{O}_2^-$), oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), radical hidroperoxila (HOO^\bullet). Entretanto, o destaque é para o radical hidroxila por possuir maior potencial redox e ser uma espécie muito reativa e não seletiva, sendo aplicável para o tratamento de diferentes efluentes e classe de compostos, tais como efluentes contendo corantes, resíduos da indústria agrícola, farmacêutica (ALISTE; MARTÍNEZ; GARRIDO; HELLÍN *et al.*, 2023; RAMOS; SANTANA; VELLOSO; DA SILVA *et al.*, 2021; ZHAI; WANG; YAN; GONG *et al.*, 2023).

Quando os sítios ativos como Fe^{2+} estão em sua forma solúvel o processo é conhecido como Fenton homogêneo, que apresenta fatores operacionais limitantes como necessidade de pH 3 – 4 e a formação de lama ao término do processo, pois há a necessidade de neutralização do efluente tratado para o descarte correto, e nessa etapa o ferro solúvel é precipitado na forma de hidróxido (WANG; LI; ZHANG; HAN *et al.*, 2023).

Catalisadores heterogêneos são utilizados como alternativa ao processo homogêneo, e nesse caso não há necessidade de controle do pH que pode estar próximo a neutralidade, além da possibilidade de reuso do catalisador que é recuperado no fim do processo. Um fator que limita esse processo é a conversão lenta do $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, uma vez que a reação envolvendo íons férricos é muito lenta (LAI; SHI; LI; CHENG *et al.*, 2021).

A reação tipo Fenton pode ser uma alternativa para essa etapa limitante, nesse processo um catalisador bimetalico como óxidos de ferro dopado é utilizado e o metal auxiliar aumenta a taxa de reação atuando tanto na geração de radicais hidroxila e na redução do ferro (ZHANG; ZHOU; HUANG; ZHOU *et al.*, 2023).

Um processo interessante que promete de forma eficiente melhorar a cinética de reação do processo Fenton heterogêneo é o uso da fase de óxido de ferro akaganeita para sintetizar o fosfato de ferro. Nesse catalisador o fósforo forma uma rede semelhante ao grafeno e apresenta como característica excelente condutividade eletrônica promovendo o ciclo redox do ferro (MA; FENG; ZHOU; CHEN *et al.*, 2019).

Considerando as dificuldades para o tratamento eficiente de efluentes contendo substâncias que apresentam riscos ao meio ambiente o presente trabalho teve como objetivo a síntese de um material contendo diferentes elementos químicos que quando aplicados para promover a reação tipo Fenton degradasse de forma eficiente os poluentes orgânicos que são os compostos mais comumente encontrados em efluentes. Neste trabalho a reação tipo Fenton foi aplicada para degradação da molécula modelo azul de metileno. Sendo um diferencial o controle de temperatura e reuso do material sintetizado em diferentes ciclos de degradação.

3.0 METODOLOGIA

3.1 SÍNTESE DA AKAGANEITA

A akaganeita pura foi sintetizada segundo a metodologia proposta por Schwertmann e colaboradores (2008). Para a síntese, 75 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol L⁻¹ foram gotejados lentamente em 100 mL de solução de cloreto férrico hexahidratado (FeCl₃.6H₂O) 1 mol L⁻¹ sob agitação magnética constante.

A solução obtida foi deixada em repouso por 48 horas em temperatura ambiente. Em seguida foram gotejados 20 mL de solução de NaOH 10 mol L⁻¹ sob agitação magnética constante. O sistema foi deixado em repouso e após 24 horas a solução foi filtrada e o precipitado lavado com água deionizada até atingir pH 7. Em seguida, o material foi seco em estufa a 60°C por 15 horas. O sólido obtido foi macerado em almofariz com pistilo, e em seguida foi levado ao moinho de bola por 90 segundos. Este material foi nomeado como AK.

3.2 SÍNTESE DA AKAGANEITA DOPADA COM COBRE

O óxido de ferro modificado com cobre foi preparado seguindo os mesmos procedimentos para síntese da akaganeita pura.

Para a síntese da akaganeita dopada com cobre a solução inicial foi preparada com 26,14g de cloreto férrico hexahidratado (FeCl₃.6H₂O) onde a concentração da solução foi 0,967 mol L⁻¹ e 2,28g de nitrato de cobre trihidratado (Cu(NO₂)₂.3H₂O) resultando em uma solução com concentração de 0,094 mol L⁻¹ conforme Tabela 1.

As quantidades dos reagentes utilizados seriam suficientes para substituição do ferro na proporção de 10 % em mol em relação à quantidade de ferro. Este material foi nomeado AKCu. Os cálculos da quantidade de reagentes utilizados nas sínteses foram feitos para se obter um rendimento de 6g de material.

Tabela 1 - Proporções de cloreto férrico, nitratos de cobre.

Material	FeCl ₃ .6H ₂ O [mol L ⁻¹]	Cu(NO ₂) ₂ 3H ₂ O [mol L ⁻¹]
AK	1,00	-
AKCu	0,967	0,094

Fonte: Do autor (2022)

3.3 SÍNTESE DOS COMPÓSITOS FOSFETO DE FERRO E FOSFETO DE FERRO E COBRE

A síntese do fosfeto de ferro (FeP) foi realizada de acordo com Ma e colaboradores (2019). Em duas barcas de cerâmica foram adicionadas separadamente as seguintes quantidades 5,297g de $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 0,89g dos óxidos sintetizados (AK, AKCu) resultando numa proporção molar de 5:1. Essas duas barcas foram colocadas em um forno tubular. Em seguida as amostras foram submetidas a gradiente de temperatura, com rampa de aquecimento programada para uma taxa de 2°C min^{-1} até atingir uma temperatura máxima de 300°C que foi mantida por 2h sob atmosfera de nitrogênio (N_2). O gás fosfina (PH_3) é um dos produtos da decomposição térmica do sal hipofosfito de sódio ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Eq 2). Esse gás formado reage com a fase akaganeita levando a mudança dessa fase, e o produto obtido é o fosfeto de ferro. A posição das barcas dentro do forno foi de modo que o fluxo do gás nitrogênio (N_2) do gás fosfina (PH_3) fosse em direção a barca de cerâmica contendo o material sólido akaganeita.

Posteriormente as amostras foram resfriadas até temperatura ambiente sob atmosfera de (N_2).

Os materiais armazenados em frascos hermeticamente fechados e nomeados FeP e FeCuP.

Da mesma forma que a akaganeita pura e akaganeita dopada com cobre foram obtidas em processos separados, os materiais FeP e FeCuP também foram obtidos em processos diferentes.

3.1.1 CARACTERIZAÇÕES

3.1.2 Difração de raios – X (DRX)

A determinação da estrutura cristalina dos materiais foi realizada na Embrapa Instrumentação - São Carlos - SP, em um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-7000. A radiação utilizada foi $\text{Cu K}\alpha$ ($1,5406 \text{ \AA}$), corrente de 30 mA e tensão de 30 kV.

3.1.3 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier no modo refletância total atenuada (FTIR – ATR)

Os grupos funcionais foram avaliados por espectroscopia de infravermelho, usando a técnica de ATR. Os espectros foram registrados em um espectrofotômetro Varian-660 IR, Pike com resolução de 4 cm^{-1} com faixa espectral de $400 - 4400 \text{ cm}^{-1}$ e 16 scans, na Central de Análises e Prospecção Química do Departamento de Química da UFLA.

3.1.4 Fluorescência de raios – X portátil (pXRF)

Os elementos constituintes das amostras foram identificados pela técnica de pXRF. A análise por fluorescência de raios-X foi feita em um equipamento portátil Bruker, modelo tracer 5g com tubo de Rh, 5-50kV, 4,5-195 μ A no Departamento de Ciência do Solos da UFLA (SILVA; SILVA; ACUÑA-GUZMAN; SILVA *et al.*, 2021).

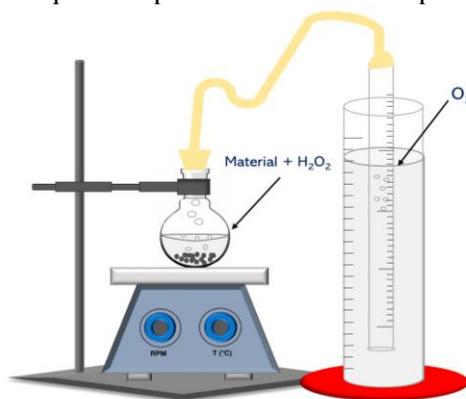
3.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A avaliação da morfologia dos materiais foi realizada por microscopia eletrônica de varredura. As imagens foram obtidas no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural do Departamento de Fitopatologia da UFLA em um equipamento LEO EVO 40 XVP com sistemas de microanálise de raios X da Bruker (Quantax EDS). As amostras foram depositadas em um porta amostras contendo fita de carbono e cobertas com 5 nm de filme de carbono, e realizado o mapeamento dos elementos.

3.2.1 TESTES CATALÍTICOS

3.2.2 EVOLUÇÃO DE O₂

A primeira avaliação da atividade catalítica dos óxidos de ferro foi realizada pelo teste de evolução de O₂. Para isso, 10 mg dos materiais Ak, AKCu, FeP, FeCuP, foram adicionados em um balão de fundo redondo, e em seguida foram adicionados 2 mL de H₂O₂ 50% e 5 mL de água deionizada. Os reagentes foram acoplados em um sistema equalizador de pressão sob agitação magnética, como representado na Fig. 3. A reação foi monitorada por 30 minutos e a formação de oxigênio molecular foi aferida a cada minuto. Para verificar se ocorreu lixiviação dos metais presentes nos catalisadores sólidos foi realizado o teste de lixiviação. O processo de lixiviação ocorre quando o metal presente em um material sólido é solubilizado e nesse caso a reação ocorreria em fase homogênea. Para realização do teste, ao término dos 30 minutos da reação anterior, a solução foi filtrada e ao sobrenadante foram adicionados 2mL de H₂O₂ 50%.

Figura 3 - Esquema representativo da decomposição de H₂O₂.

EVOLUÇÃO DE O₂ EM MEIO ORGÂNICO

Seguindo o mesmo procedimento descrito acima, o teste foi realizado substituindo a água por uma solução de azul de metileno com concentração 50 mg L⁻¹. A comparação dos resultados dos dois testes de evolução de O₂ em meio orgânico e meio aquoso permite identificar o mecanismo de decomposição da molécula orgânica azul de metileno. São conhecidos dois mecanismos de decomposição de H₂O₂, sendo um via radicalar, onde o metal presente no catalisador é oxidado transferindo um elétron para molécula de H₂O₂ dando origem ao ânion hidroxila (OH⁻) e um radical hidroxila (•OH). Outro mecanismo é via vacância, no qual uma molécula de H₂O₂ interage com uma vacância de oxigênio na superfície do catalisador (Eq 3), e em seguida o oxigênio adsorvido interage com outra molécula de H₂O₂ formando oxigênio molecular (Eq 4) (GÓMEZ-LARGO; MIRANDA; VILLAGRÁN-OLIVARES; LÓPEZ *et al.*, 2022).



Quando o volume de oxigênio formado em meio orgânico é menor que em meio aquoso é devido ao consumo de radical hidroxila pela molécula de azul de metileno, o que causa diminuição da formação de oxigênio molecular (O₂). Esse resultado é um indicativo de que o mecanismo de degradação é radicalar.

3.2.3 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO EM TEMPERATURA (22°C +/- 2 °C)

A reação de degradação do azul de metileno foi realizada utilizando 60 mg dos materiais Ak, AKCu, FeP, FeCuP, 60 mL de solução de azul de metileno (50 mg L⁻¹) e 0,6 mL de H₂O₂ 50%. Os frascos de reação foram mantidos em agitação constante de 150 rpm por intervalos de tempo que variaram de 5 a 300 minutos. Uma alíquota do volume contido nos frascos de reação foram centrifugadas e a oxidação do corante foi monitorada por medidas espectrofotométricas em um equipamento UV-visível (Shimadzu-UV-1601 PC), em $\lambda=665$ nm.

3.2.4 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO COM TEMPERATURA CONTROLADA

Similar ao processo descrito anteriormente foi realizado o teste de degradação do azul de metileno em banho maria digital com agitação em temperaturas de 30°C e 40°C. Para o teste, foram empregados 60 mg dos catalisadores Ak, AKCu, FeP, FeCuP, 60 mL de solução de azul de metileno 50 mg L⁻¹ e 0,6 mL de H₂O₂ 50%.

3.2.5 REUSO DOS MATERIAIS EM DIFERENTES CICLOS

Os catalisadores AK, AKCu, FeP e FeCuP foram reutilizados em 4 ciclos diferentes. A temperatura de 40°C foi fixada e a reação foi monitorada por medidas espectrofotométricas em um equipamento UV-visível (Shimadzu-UV-1601 PC), em $\lambda=665$ nm com intervalos de tempo de 30 minutos até 150 minutos. No término do processo, os frascos de reação foram deixados em repouso por aproximadamente 24 horas para decantação. Em seguida, o sobrenadante foi separado, e o material sólido foi seco em estufa a 60°C por 5 horas para ser reutilizado. Com os ciclos a massa inicial dos catalisadores variou, e a proporção de volume de AM e H₂O₂ foi ajustada de acordo com a massa de cada catalisador.

3.2.6 DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE FERRO E COBRE EM SOLUÇÃO AQUOSA POR ANÁLISE COLORIMÉTRICA

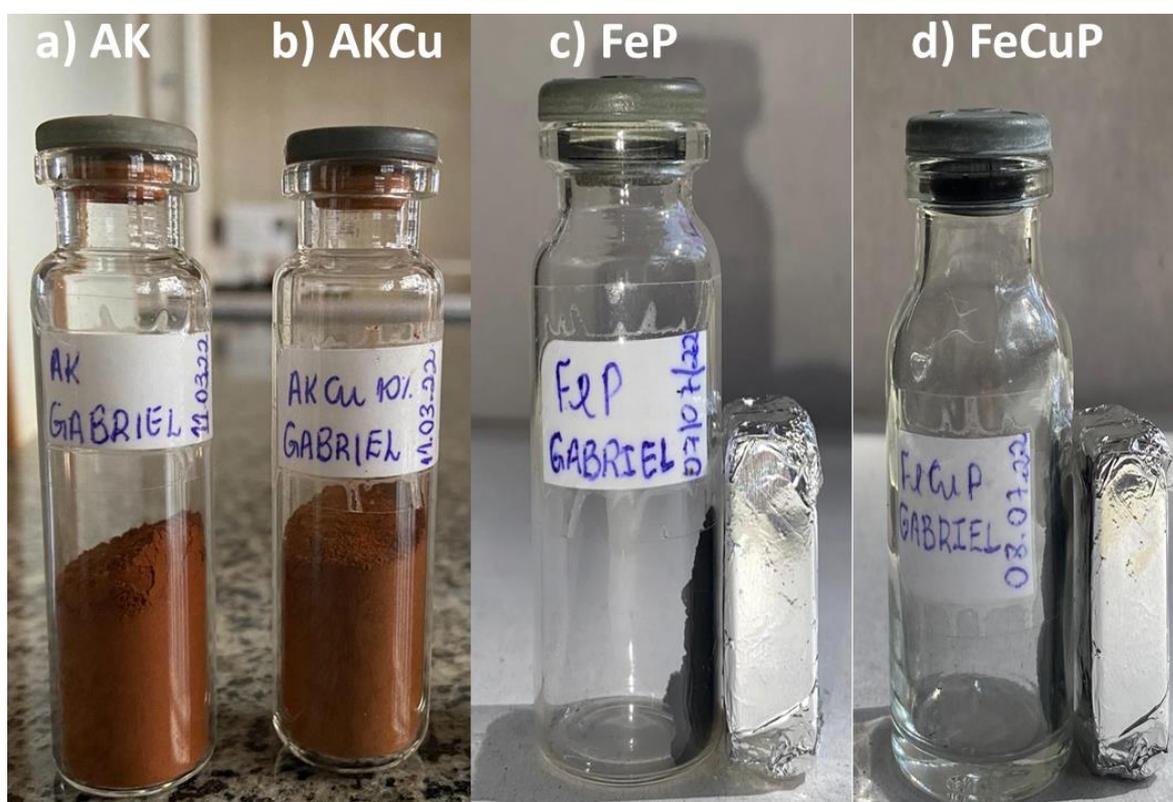
Após os 150 minutos de reação, a quantificação de ferro e cobre foi realizada utilizando 500 μ L de sobrenadante, 500 μ L ácido ascórbico (1% m/v), 500 μ L de solução de 2,2-bipiridina (0,25% m/v - preparada em etanol); 2,0 mL de etanol. O sobrenadante ficou em contato com a solução do ácido ascórbico por 10 minutos para ocorrer à redução dos íons metálicos, considerando que os complexos coloridos podem ser formados apenas com os íons Cu⁰ e Fe²⁺. Os complexos formados foram identificados em comprimentos de onda 435 nm para (cobre) e 510 nm (ferro).

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 APRESENTAÇÃO DOS CATALISADORES E COMPÓSITOS

Minerais de ferro podem apresentar diferentes cores como vermelho, marrom, amarelo, preto. Essa variação de cores depende de alguns fatores, entre eles se o mineral é natural ou sintético, teor de água, matéria orgânica, estado de oxidação do ferro, presença de outros metais diferentes do ferro e tamanho de partícula. O aspecto dos materiais obtidos neste trabalho é apresentado na (Fig. 4 a-d) (CUADROS; SÁNCHEZ-MARAÑÓN; MAVRIS; FIORE *et al.*, 2020; HILL; PARK; BRIDGES; WHITE, 2022; LU; WANG; WANG; ZHU *et al.*, 2023).

Figura 4 – Registro visual dos materiais obtidos.



Fonte: Do autor (2023).

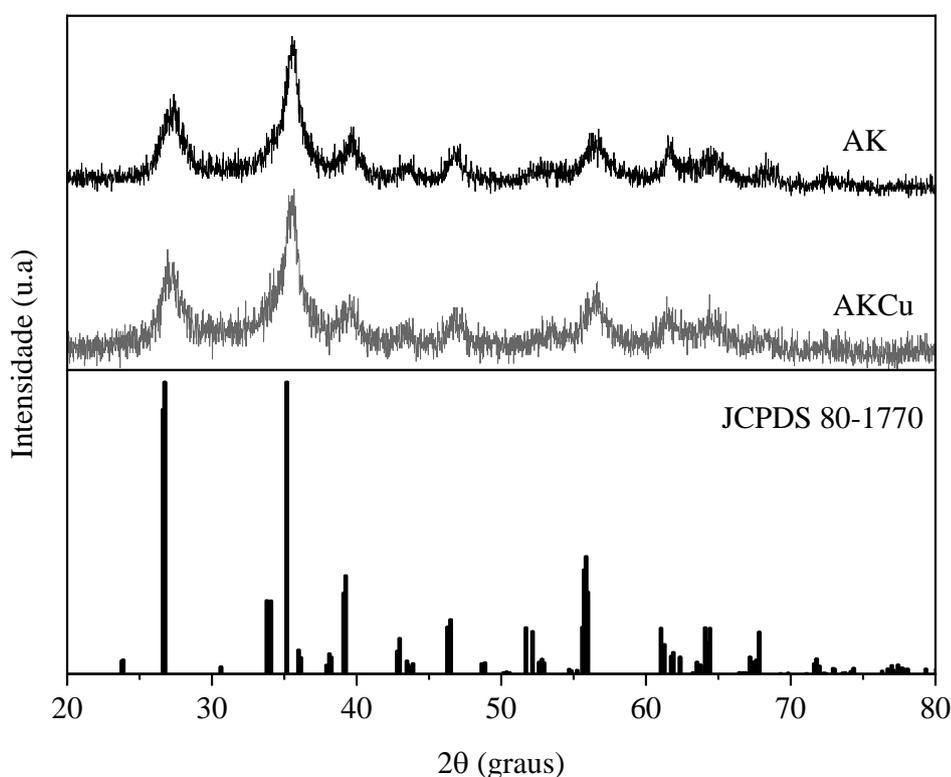
A fase akaganeita pura e dopada com cobre está apresentada na (Fig. 4 a-b). O estado de oxidação do ferro na akaganeita pura (Fig. 4a) é Fe^{3+} , e esse material apresenta cor marrom. Como pode-se observar na akaganeita dopada com cobre (Fig. 4b) a presença desse elemento não altera de forma significativa a cor. Já nos compostos é visível a mudança de cor para preto, uma vez que o tratamento térmico e a reação da fosfina (PH_3) com a fase akaganeita levam a essa mudança. Nos compostos, o Fe^{3+} é reduzido a Fe^{2+} , além disso, é possível observar um comportamento magnético nesses materiais, que pode ser atribuído a

formação, pelo elemento fósforo, de redes semelhantes ao grafeno com boa condutividade eletrônica (RANADE; GAUTAM; CHAE, 2023).

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS – X

Na (Fig. 5) estão representados os difratogramas dos catalisadores AK e AKCu. Os principais picos de difração $2\theta = 26,72^\circ, 35,16^\circ, 39,24^\circ, 55,85^\circ$ referente aos planos (1 0 3) (-1 1 2), (0 1 3), (-2 1 5) obtidos são característicos da fase akaganeita, e estão de acordo com a base de dados JCPDS 80-1770.

Figura 5 - Difratograma dos catalisadores AK e AKCu

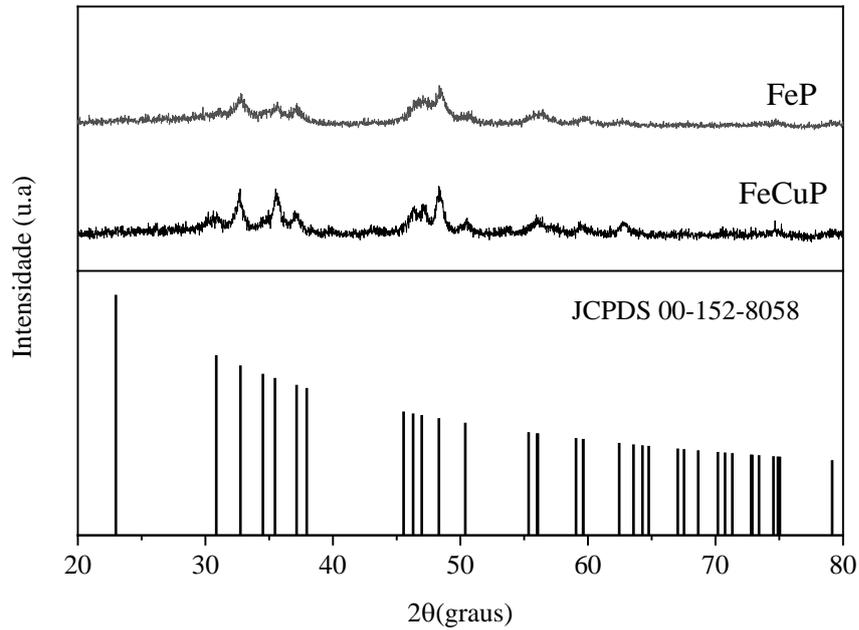


Fonte: Do autor (2023).

Outro aspecto notável são os alargamentos nos picos de difração, inferindo que os materiais sintetizados apresentam baixa cristalinidade. Além disso, essa característica pode estar relacionada ao tamanho médio das partículas. Picos mais largos estão associados a materiais sólidos com pequeno tamanho de partículas (CHRISTIAN; FOLEY; CIPRIAN; DARVIN *et al.*, 2023; LIRA; LÓPEZ; OROPEZA; BARTOLINI *et al.*, 2008).

Os difratogramas referentes aos compósitos fosfeto de ferro (FeP) e fosfeto de ferro e cobre (FeCuP) estão representados na (Fig 6 a-b).

Figura 6 - Difratoograma dos compostos FeP e FeCuP.



Fonte: Do autor (2023).

É nítido que o tratamento térmico na presença do sal hipofosfito de sódio (NaH_2PO_2) modificou a fase akaganeita. Os difratogramas apresentam deslocamentos e a presença de novos picos de difração. De acordo com a carta JCPDS 152-8058 referente à fase FeP praticamente todos os sinais são atribuídos às fases contendo o elemento fósforo na estrutura ficaram evidenciados $2\theta = 32,76^\circ$, $37,38^\circ$, $47,48^\circ$, $48,08^\circ$ e $55,16^\circ$ referentes aos planos cristalinos (0 1 1), (1 1 1), (2 2 0), (2 1 1), (0 3 1) (MEI; LI; HUANG; PAN *et al.*, 2023).

Por meio de tratamentos físicos ou químicos a fase akaganeita (β -FeOOH) pode ser convertida em diferentes óxidos de ferro como hematita (α - Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4), essas mesmas condições estão relacionadas a síntese do fosfeto de ferro que envolve temperatura e presença do gás fosfina (PH_3) (KAHANI; JAFARI, 2009; YUE; JIANG; YU, 2011).

O tamanho do cristalito dos materiais foi estimado por meio da equação de Scherrer (Eq. 3), em que k vale 0,89 e representa a constante de Scherrer, λ = comprimento de onda da fonte de radiação de raios X, β = alargamento do pico (largura a meia altura) e θ = ângulo de difração em graus (SAHADAT HOSSAIN; JAHAN; AHMED, 2023). Os resultados estão representados na tabela 2.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{Eq. 3})$$

Tabela 2. Tamanho médio do cristalito dos materiais.

Material	Tamanho (nm)	2θ
AK	0,1671	35,54
AKCu	0,0635	35,68
FeP	0,1940	46,72
FeCuP	0,2243	47,06

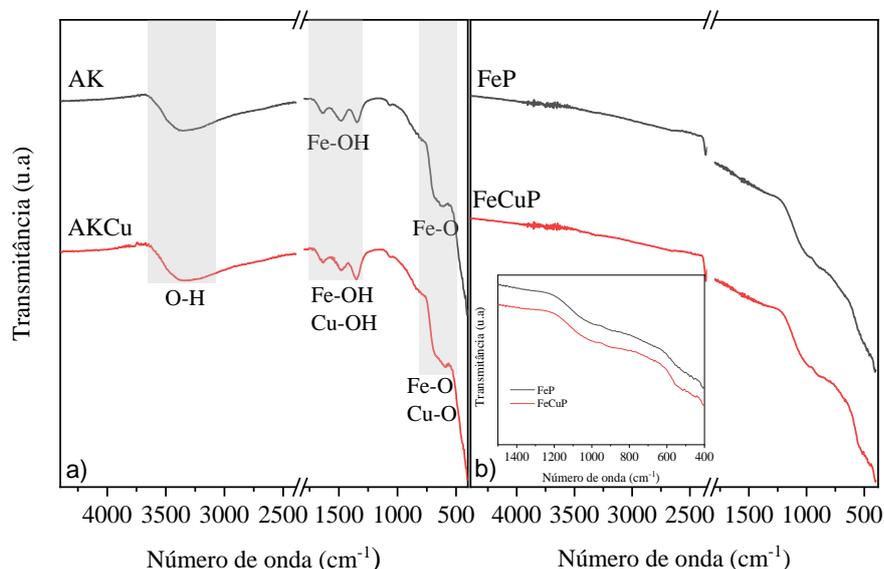
Fonte: Do autor (2023).

Os compósitos FeP e FeCuP apresentaram um tamanho superior comparado a seus precursores AK e AKCu. Uma possível explicação é a presença do elemento fósforo nos compósitos que possui um raio atômico maior que o do oxigênio.

4.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER COM REFLETÂNCIA TOTAL ATENUADA (FTIR – ATR)

A espectroscopia de infravermelho auxilia na identificação de grupos funcionais e ligações químicas presentes no material analisado. Na Fig. 7a estão representados os resultados de infravermelho para os materiais AK e AKCu. A banda intensa na região de 3500 – 3000 cm^{-1} pode ser observada para todos os materiais AK e AKCu, essa vibração pode ser atribuída ao estiramento das ligações O-H, presentes na estrutura da akaganeita (β -FeOOH) ou água adsorvida em sua superfície (PAL SINGH; KUMARI SINGH; GUPTA, 2022).

Figura 7(a-b) - Espectros de infravermelho dos materiais Ak, AkCu, FeP e FeCuP.



Fonte: Do autor (2022).

As bandas na região $1650 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ correspondem as vibrações referentes a ligações metal-OH (Fe-OH, Cu-OH). Já em relação a região de menor frequência, a banda entre $750 - 625 \text{ cm}^{-1}$ é característica do estiramento metal-O (Fe-O, Cu-O) (KOENGGAN; FUINHAS; KAZEMZADEH; ALAVIJEH *et al.*, 2022; SCHWERTMANN; CORNELL, 2008).

Após o tratamento térmico (Fig. 7b) é notório a ausência das bandas relacionadas a vibrações de ligações OH o que indica que não houve interferência de umidade presente no material e metal-OH.

O decaimento da linha de base de $1000 - 850 \text{ cm}^{-1}$ pode indicar a presença de espécies fosfato (P-O) presentes nos compósitos, assim como na fase precursora a região por volta de $750 - 625 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídas as vibrações metal-O (Fe-O, Cu-O) (CHOUKI; MACHREKI; RUTKOWSKA; RYTELEWSKA *et al.*, 2023).

4.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS – X (PXRF)

Por meio da técnica foi possível estimar a proporção do elemento dopante cobre e fósforo nos materiais, e os resultados estão representados na Tabela 3.

Tabela 3. Proporção de ferro e cobre nos catalisadores.

Elementos % em mol			
Material	Fe	Cu	P
Ak	100,0	-	-
AkCu	92,3	7,69	-
FeP	68,0	-	32,0
FeCuP	66,8	6,18	27,3

Fonte : Do autor (2022).

Os resultados mostram que a substituição do ferro pelo elemento dopante foi próximo ao esperado que era 10% em mol. Essa diferença pode ser justificada pela pureza dos reagentes, perdas no processo de síntese e até mesmo durante a análise instrumental considerando que é uma técnica semi quantitativa.

Com o processo de síntese dos compósitos o teor de ferro diminui e os materiais passam a ter um elevado teor de fósforo na composição. Todas as análises foram feitas no método de análise de solos e apenas os elementos de interesse foram semi quantificados. O elevado teor de fósforo nos materiais fornece indícios que houve a formação do fosfeto de ferro a partir da reação do hipofosfito de sódio NaH_2PO_2 e o precursor catalítico akaganeita.

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

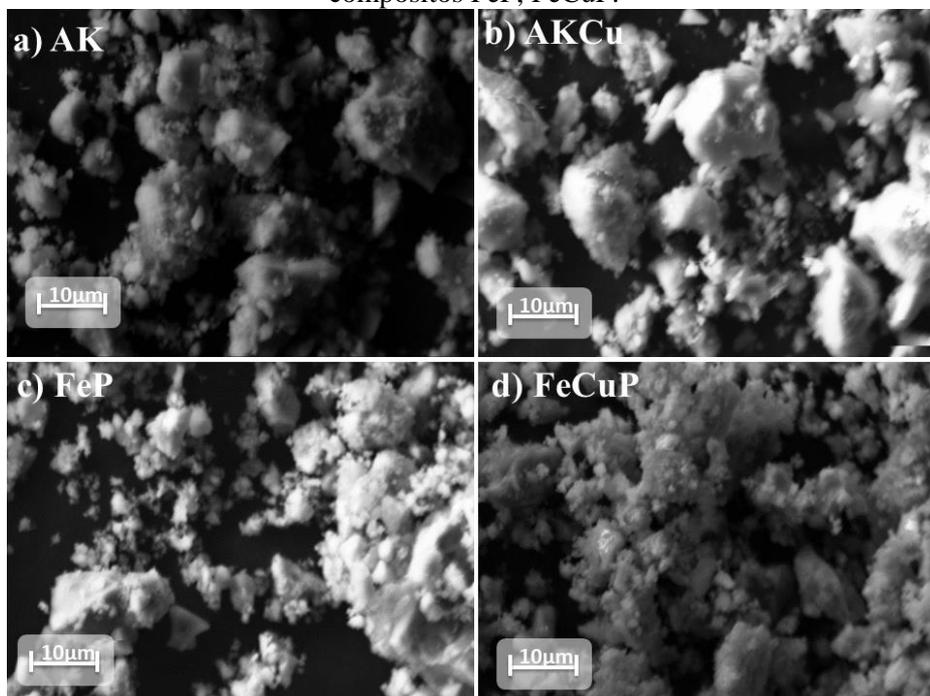
A morfologia da akaganeita foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura e o mapeamento químico dos elementos constituintes dessa fase de óxido de ferro por sistema de energia dispersiva (EDS).

Os catalisadores AK e AKCu (Fig.8 a-b) possuem uma superfície irregular com distribuição de partículas heterogêneas, apresentando em algumas regiões aglomerados. A característica da superfície dessas fases pode favorecer processos catalíticos considerando que os sítios ativos estarão mais expostos no meio reacional. O elemento substituinte cobre não levou a uma mudança na morfologia do catalisador (Fig. 8 b) (DOS SANTOS; GUIMARÃES; MESQUITA; GUERREIRO, 2016).

A distribuição das partículas do fosfeto de ferro se apresentaram de forma heterogênea como visto na (Fig. 8c) com uma superfície rugosa. Já na (Fig. 8 d) formas geométricas próximas a esferas em algumas regiões da superfície dos catalisadores podem ser observadas.

Os materiais obtidos pela fosforização da fase de óxido de ferro akaganeita apresentaram uma morfologia que se assemelha a pequenas esferas distribuídas pela superfície do material (Fig. 8 c-d) (ALEXOPOULOU; PETALA; FRONTISTIS; DRIVAS *et al.*, 2019).

Figura 8(a-d) - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos catalisadores AK , AKCu e compósitos FeP, FeCuP.



Fonte: Do autor (2023).

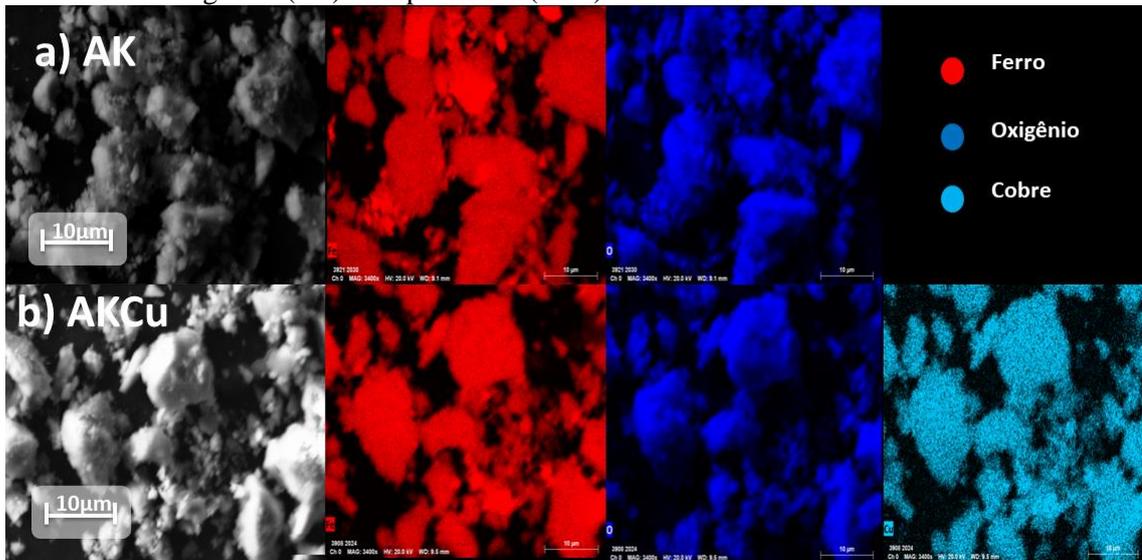
Este formato esférico pode ser atribuído a formação dos fosfetos de ferro (AL-HUSSEINY; EBRAHIM, 2022; MA; FENG; ZHOU; CHEN *et al.*, 2019; ŁOŃSKI; ŁUKOWIEC; BARBUSIŃSKI; BABILAS *et al.*, 2023). Após o processo de síntese dos compósitos envolvendo elevadas temperaturas foi observado um leve magnetismo nas amostras.

Os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura (Fig. 8c-d) para FeP e FeCuP diferem um pouco da literatura que relata a morfologia do fosfeto de ferro sendo esferas bem definidas (MA; FENG; ZHOU; CHEN *et al.*, 2019).

4.6 MAPEAMENTO POR SISTEMA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

O mapeamento EDS (Fig. 9a-b) mostra claramente a presença dos elementos que estão presentes na fase akaganeita. A distribuição dos elementos ferro, oxigênio e cobre se dá de forma homogênea em toda a superfície dos materiais, além disso, o mapeamento para o elemento ferro revela uma cor mais intensa comparada ao cobre devido ao alto teor de ferro nos catalisadores.

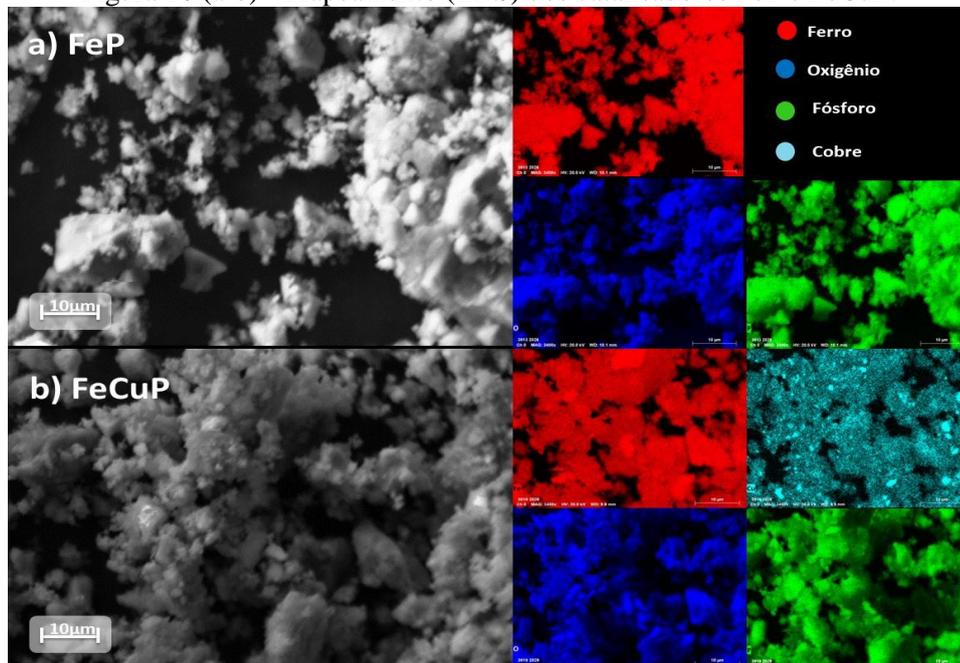
Figura 9 (a-b) - Mapeamento (EDS) dos catalisadores AK e AKCu.



Fonte: Do autor (2023).

Para os compósitos FeP e FeCuP o mapeamento dos elementos revela uma distribuição homogênea em toda superfície do material para os elementos ferro, oxigênio e fósforo (Fig. 10 a-b).

Figura 10 (a-b) - Mapeamento (EDS) dos catalisadores FeP e FeCuP.

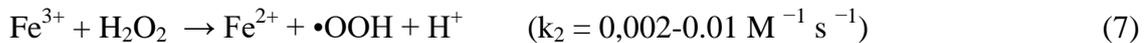
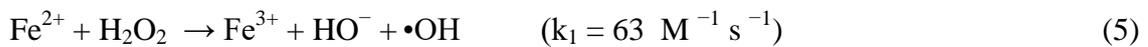


Fonte: Do autor (2023).

4.2.1 POTENCIAL CATALÍTICO POR EVOLUÇÃO DE O₂

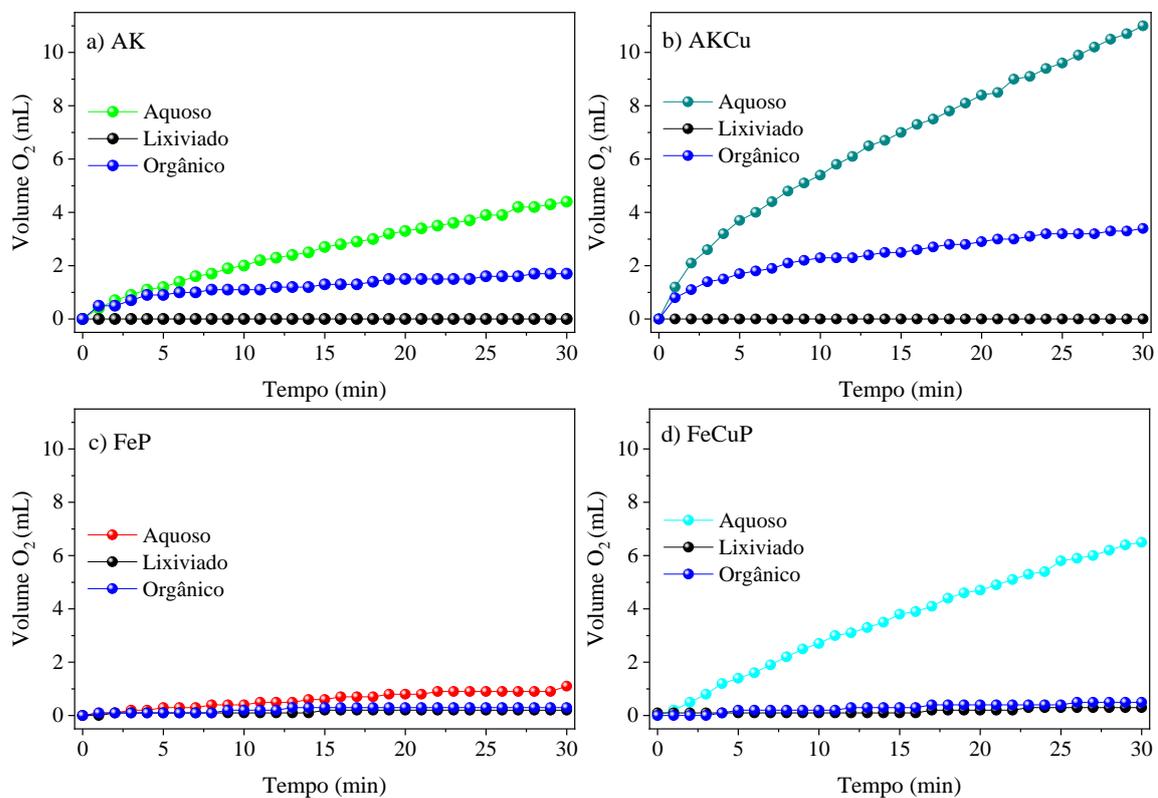
O processo de decomposição do peróxido de hidrogênio pelos íons Fe²⁺, Fe³⁺ apresenta várias possíveis reações (Eq. 5-8). A atividade dos materiais pode ser verificada por meio do teste de evolução de O₂, pois em uma das etapas da decomposição do peróxido de hidrogênio para formação dos radicais HO• (Eq.5), também é formado oxigênio molecular (Eq.8) em estado gasoso que pode ser quantificado pelo deslocamento do gás oxigênio na bureta, conforme mostrado na (Fig. 3) (MARTINS MONTEIRO LIMA; DO ROSÁRIO GUIMARÃES; SILVEIRA VIEIRA; BATISTA CHAGAS *et al.*, 2020).

As reações envolvidas no processo de decomposição de H₂O₂ por Fe²⁺ estão descritas:



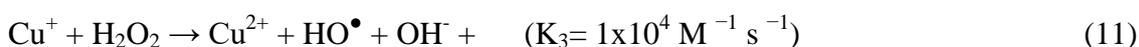
Os resultados do teste de evolução de O₂ estão representados na (Fig. 11 a-d).

Figura 11 (a-d) - Evolução de O₂ dos materiais a) AK, b) AKCu, c) FeP, d) FeCuP. 5 mol L⁻¹ H₂O₂ 50%, 5mL H₂O/AM 150 mg.L⁻¹, 10 mg catalisador.



Fonte: Do autor (2023).

Como pode ser visto o material que mais evoluiu quanto a formação de O₂ é AKCu, atingindo um volume de 11 mL em 30 minutos (Fig. 11b), o que pode ser justificado pela presença do cobre que aumenta a atividade catalítica do material. As reações envolvendo íons Cu⁺ (Eq. 9-12) são muito mais rápidas que reações envolvendo íons ferrosos e as espécies Cu⁺ formadas reduzem o Fe³⁺ a Fe²⁺ (Eq.12) (DOS SANTOS; GUIMARÃES; MESQUITA; GUERREIRO, 2016; HAN; GOU; TANG; CHENG *et al.*, 2021).



A fase AK em 30 minutos de reação evoluiu 4,4 mL de O₂ (Fig. 11a). Já os materiais tratados termicamente na presença do gás fosfina, FeP e FeCuP, apresentaram um menor potencial para a reação de decomposição de H₂O₂, formando 1,1 e 6,4 mL de O₂, respectivamente. Novamente, o material contendo Cobre exibiu maior desempenho catalítico.

Quando o teste de evolução de oxigênio é conduzido na presença de um composto orgânico ocorre a inibição da formação de O₂ considerando que o substrato orgânico atua como um sequestrador de radicais hidroxila sendo essa espécie fundamental para formação de oxigênio molecular (Eq 6 e 8). Como o volume de oxigênio reduz praticamente pela metade na presença do composto orgânico (Fig. 11a-d) fica evidenciado que o mecanismo de decomposição do H₂O₂ ocorre via radicalar.

Os testes de lixiviação não apresentaram atividade significativa, evidenciando que a reação ocorre em fase heterogênea.

4.2.2 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO

A atividade dos materiais foi avaliada em diferentes condições de temperatura. O primeiro teste foi realizado em temperatura ambiente 22°C +/- 2°C. Os resultados estão representados na (Fig. 12 a).

O material que apresenta maior atividade para degradação da molécula azul de metileno é AKCu, com degradação de 92,20%. Como mencionado anteriormente as reações

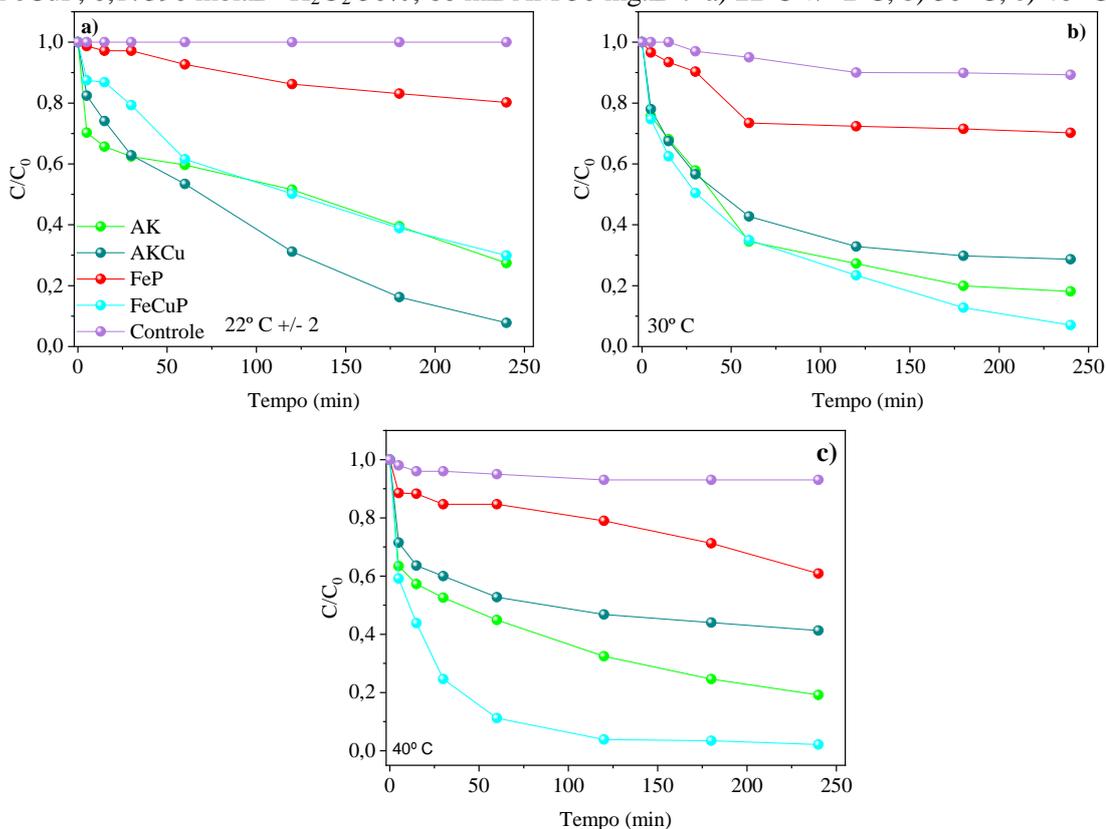
envolvendo o elemento cobre conhecidas como Cupro Fenton ocorrem com uma maior velocidade que as demais reações (FENG; ZHANG; REN; LUO *et al.*, 2023; SILVA JUNIOR; MONTEIRO; OLIVEIRA; ARAÚJO *et al.*, 2019).

Em seguida, os materiais que apresentam os resultados mais significativos foram AK e FeCuP, 72,60% e 70,10%, respectivamente. As reações envolvidas nesse processo são semelhantes as descritas anteriormente (Eq. 9 – 12).

O elemento fósforo pode formar redes semelhantes ao grafeno com excelente condutividade eletrônica. O estado de oxidação do ferro presente em FeP é variável $Fe^{\delta+}$ ($0 < \delta^+ < 2$), ao ser exposto ao ar parte do ferro superficial pode ser oxidado. A boa condutividade eletrônica auxilia na conversão Fe^{3+}/Fe^{2+} o que leva a maior formação de radical HO^{\bullet} aumentando a eficiência do sistema que apresenta maiores taxas de remoção de AM do meio reacional (MA; FENG; ZHOU; CHEN *et al.*, 2019).

Além disso os compósitos apresentam menor resistência de transferência de elétrons comparado a outras fases contendo ferro como os oxihidróxidos (FeOOH), magnetita (F_3O_4) e hematita (Fe_2O_3) contribuindo para melhoria do processo Fenton (MEI; LI; HUANG; PAN *et al.*, 2023).

Figura 12 (a-c) - Cinética de degradação do azul de metileno. 60 mg catalisador AKCu, AKCu, FeP, FeCuP, 0,17390 mol.L⁻¹ H₂O₂ 50%, 60 mL AM 50 mg.L⁻¹. a) 22°C +/- 2°C, b) 30 °C, c) 40° C.



Fonte: Do autor (2023).

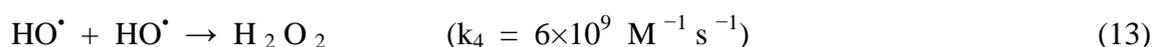
O compósito FeP não apresentou resultado significativo alcançando uma porcentagem de degradação de 19,80%. Os resultados obtidos na cinética de degradação podem ser comparados com o teste de evolução de O₂ cujos resultados foram semelhantes. Nesse teste, os compostos FeP e FeCuP não apresentaram maior atividade que seus precursores AK e AKCu.

Com o aumento da temperatura para 30 °C, o perfil catalítico dos materiais sofre uma pequena modificação (Fig 12b). O compósito FeCuP passa a exibir maior atividade de degradação. O teste controle removeu 10,70% da concentração de azul de metileno. O FeP novamente apresentou baixa atividade, com uma remoção de 29,80% do azul de metileno, além da reação entrar em equilíbrio em apenas 60 minutos. Os materiais AKCu, AK e FeCuP catalisaram a reação de degradação do azul de metileno de forma satisfatória, com remoção de 71,40, 81,90 e 93%, respectivamente.

A taxa de remoção do azul de metileno foi mais satisfatória no experimento conduzido a 40°C (Fig 12c). O teste controle realizado apenas com peróxido de hidrogênio (H₂O₂ 50%) apresentou uma taxa de remoção de 7% do AM. Com o aumento da temperatura a atividade catalítica do compósito FeP aumenta alcançando uma remoção de 39,15%. A atividade da

akaganeita permanece praticamente inalterada com remoção de 80,85% da cor do corante. Novamente o material destaque no processo tipo Fenton foi FeCuP, mostrando um excelente percentual de remoção da concentração de azul de metileno 98% em 90 minutos de reação.

Um fato curioso é que com o aumento da temperatura a atividade da AKCu diminui. O aumento da temperatura aumenta a colisão das moléculas no meio reacional. O tempo de vida do HO• é muito curto cerca de (20 ns), além disso duas moléculas de radical hidroxila podem reagir e formar peróxido de hidrogênio (Eq. 13).



O teor de ferro e cobre na AKCu é maior comparado ao compósito FeCuP, dessa forma uma possível explicação para a redução da atividade catalítica com o aumento da temperatura da AKCu seria a produção excessiva de radicais HO• seguida de sua eliminação (BOKARE; CHOI, 2014; YANG; REN; HU; ZHANG *et al.*, 2022).

4.2.3 ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO

O estudo cinético foi realizado com intuito de determinar as constantes de velocidade e as ordens de reação. Através do cálculo diferencial e integral obtemos equações que relacionam a concentração inicial de uma substância e a concentração em qualquer outro momento. A (Eq. 14) é conhecida como lei de velocidades integradas para uma reação de primeira ordem (RAHEB; MANLLA, 2021).

$$\ln[C]_t - \ln[C]_0 = -kt \quad (14)$$

Para uma reação de segunda ordem a equação da lei de velocidades integradas é descrita na (Eq. 15)

$$1/[A]_t + kt = 1/[A]_0 \quad (15)$$

Os resultados obtidos para as constantes de velocidade (k) e ordem de reação estão representados na Tabela 4

Tabela 4. Determinação das constantes de velocidades e ordem de reação.

Temperatura (°C)	Material	R ²	Ordem de reação	Constante k (M ⁻¹ s ⁻¹)
22 +/- 2	AK	0,9631	1 ^a	0,00370
	AKCu	0,9921	1 ^a	0,00970
	FeP	0,9736	2 ^a	0,00002
	FeCuP	0,9889	1 ^a	0,00460
30	AK	0,9802	2 ^a	0,00045
	AKCu	0,9824	2 ^a	0,00030
	FeP	0,9891	1 ^a	0,00330
	FeCuP	0,9929	1 ^a	0,00960
40	AK	0,9924	2 ^a	0,00030
	AKCu	0,9486	2 ^a	0,00010
	FeP	0,9598	2 ^a	0,00003
	FeCuP	0,9708	1 ^a	0,02430

Fonte: Do autor (2023).

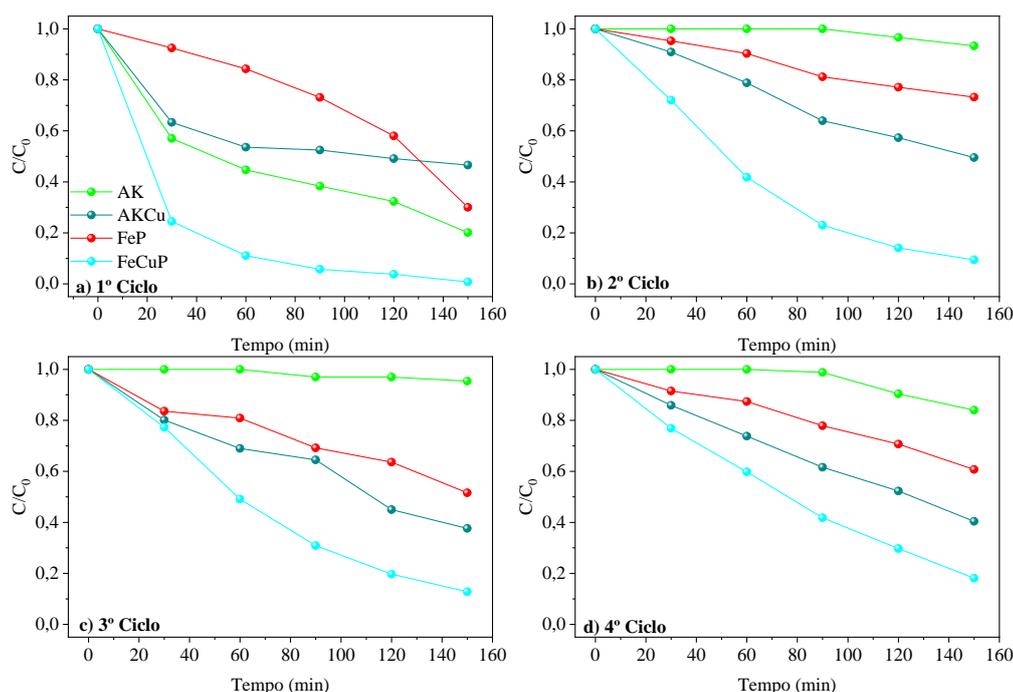
Após o estudo cinético os dados não apresentaram uma ordem de reação que prevalecesse. Os maiores valores de constante de velocidade (k) foram obtidos para os materiais contendo cobre na estrutura sendo o maior 0,0243 pra FeCuP sendo a reação catalisada por esse material 54 vezes mais rápida que a reação catalisada pela AK que apresenta uma constante de velocidade (k) $4,5 \cdot 10^{-4}$. A medida que a temperatura da reação é aumentada os valores de k vão diminuindo para as reações envolvendo AKCu, o que está associado ao fato de que com o aumento da colisão entre os radicais hidroxila (Eq 13) leva a formação de H_2O_2 que tem um menor potencial de oxidação o que consequentemente não contribui de forma efetiva para a degradação do azul de metileno (BOKARE; CHOI, 2014).

Os menores valores de constante de velocidade encontrados são atribuídos ao composto fosfeto de ferro (FeP) sendo esse material com menor potencial catalítico na degradação do azul de metileno, entretanto apresenta atividade em mais de um ciclo comparado a AK que praticamente perde sua atividade a partir do segundo ciclo.

4.2.4 REÚSO DOS MATERIAIS EM DIFERENTES CICLOS

Os materiais foram reutilizados em 4 diferentes ciclos cuja temperatura foi fixada em $40^\circ C$. O tempo de monitoramento de 150 minutos foi determinado devido as reações nos testes anteriores entrarem em equilíbrio em aproximadamente 2 horas. O perfil cinético da reação está ilustrado na (Fig. 13a-d).

Figura 13 (a-d) - Reutilização dos materiais Cinética de degradação do azul de metileno. 60 mg catalisador AKCu, AKCu, FeP, FeCuP, $0,17390 \text{ mol.L}^{-1} H_2O_2$ 50%, 60 mL AM 50 mg.L^{-1} , $40^\circ C$.



Fonte: Do autor (2023).

O catalisador AK praticamente perde atividade a partir do segundo ciclo, diferente da fase AKCu que a partir do segundo ciclo apresenta um ligeiro aumento em sua atividade catalítica. O composto FeP apresenta boa atividade no primeiro ciclo, que reduz nos ciclos seguintes. Já o fosfeto de ferro e cobre (FeCuP) apresenta boa atividade em todos os ciclos o que pode ser justificado pela conversão Fe^{3+}/Fe^{2+} promovida pela boa condutividade do composto e o efeito sinérgico promovido pela interação dos metais ferro e cobre.

Para uma melhor visualização e comparação de remoção de azul de metileno estão representados na Tabela 5 cujo resultado foi obtido através da (Eq. 13).

$$\% \text{ Remoção} = 1 - C/C_0 * 100 \quad (13)$$

Tabela 5. percentual de remoção do azul de metileno.

Ciclo	Material	Percentual de remoção do AM
1°	AK	79,9
	AKCu	53,4
	FeP	70,0
	FeCuP	99,2
2°	AK	6,7
	AKCu	50,5
	FeP	26,8
	FeCuP	90,5
3°	AK	4,6
	AKCu	62,4
	FeP	48,4
	FeCuP	87,2
4°	AK	16,0
	AKCu	59,6
	FeP	39,3
	FeCuP	81,9

Fonte: Do autor (2023).

É natural que a haja um declínio na atividade dos materiais com a reutilização. Esse fenômeno ocorre devido ao consumo gradual de Fe^{2+}/Fe^{3+} nos diferentes ciclos, e como

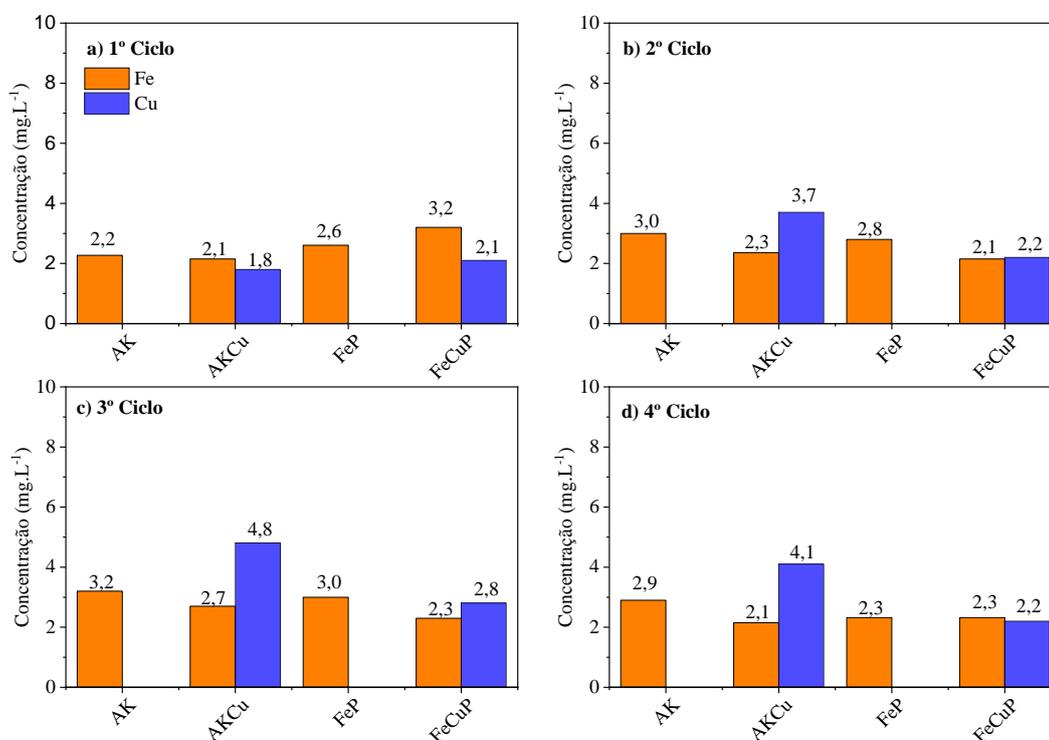
mostrado na (Eq. 7), a reação catalisada por íons Fe^{3+} seria a etapa limitante do processo Fenton / tipo Fenton (REN; LIU; LI; LAI *et al.*, 2023).

O excesso de sítios ativos na AKCu justifica a atividade reduzida nos primeiro e segundo ciclos. A redução das espécies $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ pelos íons cuprosos Cu^+ é termodinamicamente favorável, além dessas espécies contribuírem diretamente para formação de radicais HO^\bullet (REN; SHI; ZHANG; DIONYSIOU *et al.*, 2020). Como há o consumo gradual de sítios ativos, o aumento da atividade da AKCu a partir do segundo ciclo pode estar associada a esse fato.

4.2.5 DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE FERRO E COBRE EM SOLUÇÃO AQUOSA POR ANÁLISE COLORIMÉTRICA

Após o uso dos materiais na reação de degradação do azul de metileno, o teor dos íons metálicos ferro e cobre lixiviados foi quantificado por espectrofotometria utilizando um equipamento UV-Vis. A seguir na (Fig. 14a-d) os resultados estão apresentados.

Figura 14 (a-d) - Quantificação de ferro e cobre pelo método colorimétrico da biperidina



Fonte: Do autor (2023).

Dos metais quantificados, as concentrações do elemento cobre em solução foram as maiores em praticamente todos os ciclos chegando a 4,8 mg L⁻¹. As partículas da AK e AKCu

apresentaram um tamanho reduzido comparado aos compósitos FeP e FeCuP, conferindo a esses materiais uma área maior aumentando o que pode contribuir para maior lixiviação dos metais (S; MANU; M Y, 2021).

5.0 CONCLUSÕES

Por meio das técnicas de caracterização ficou comprovado que a fase de óxido de ferro akaganeita foi e os compósitos FeP e FeCuP foram obtidos. O tamanho das partícula dos materiais calculado pela equação de Sherrer e a característica rugosa da superfície analisada por microscopia eletrônica de varredura foram aspectos que favoreceram a atividade dos materiais. A proporção do metal substituinte cobre foi próxima ao esperado, o que ficou comprovado pela técnica de Fluorescência de raios-X portátil, além disso os resultados dessa técnica mostram também a presença do elemento fósforo indicando que a obtenção dos compósitos foi obtida.

O mecanismo de degradação foi identificado como sendo via radicalar por meio do teste de decomposição da molécula de peróxido de hidrogênio em meio orgânico. Além disso o ensaio realizado no sobrenadante dessa mesma análise em meio aquoso e a quantificação dos metais por análise colorimétrica mostrou que a fase ativa dos materiais não lixiviou, indicando que a reação ocorreu preferencialmente em fase heterogênea. Na cinética de degradação do azul de metileno os materiais contendo o elemento cobre sobressaiu aos demais. O aumento da temperatura potencializou o processo Fenton e os maiores percentuais de remoção do azul de metileno do meio reacional foram obtidos para o compósito FeCuP. Os valores das constantes de velocidade de reacional mostraram que a reação catalisada pelo fosfato de ferro e cobre é dezenas de vezes mais rápida comparada a velocidade do precursor AKCu a uma temperatura de quarenta graus celsius. Com exceção da akaganeita pura os outros materiais apresentaram boa atividade no reuso, e o perfil dos gráficos indica que a atividade não cessou mesmo após quatro ciclos.

Os resultados mostraram que os materiais sintetizados promoveram a reação Fenton de forma satisfatória, dessa forma efluentes contendo substâncias prejudiciais ao meio ambiente podem ser tratados atendendo a legislação e diminuindo impactos ambientais.

REFERÊNCIAS

- AL-HUSSEINY, R. A.; EBRAHIM, S. E. Synthesis of nano-magnetite and magnetite/synthetic geopolymer nano-porous composite for application as a novel adsorbent. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, 18, p. 100700, 2022/12/01/ 2022.
- ALEXOPOULOU, C.; PETALA, A.; FRONTISTIS, Z.; DRIVAS, C. *et al.* Copper phosphide and persulfate salt: A novel catalytic system for the degradation of aqueous phase micro-contaminants. **Applied Catalysis B: Environmental**, 244, p. 178-187, 2019/05/05/ 2019.
- ALISTE, M.; MARTÍNEZ, C. M.; GARRIDO, I.; HELLÍN, P. *et al.* Multivariate effect of inorganic wastewater matrix on the removal of pesticides by solar photo-Fenton. **Journal of Environmental Management**, 345, p. 118699, 2023/11/01/ 2023.
- BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, 275, p. 121-135, 2014/06/30/ 2014.
- BOLADE, O. P.; WILLIAMS, A. B.; BENSON, N. U. Green synthesis of iron-based nanomaterials for environmental remediation: A review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, 13, p. 100279, 2020/05/01/ 2020.
- BULAVCHENKO, O. A.; VINOKUROV, Z. S.; SARAIEV, A. A.; TSAPINA, A. M. *et al.* The Influence of Cu and Al Additives on Reduction of Iron(III) Oxide: In Situ XRD and XANES Study. **Inorganic Chemistry**, 58, n. 8, p. 4842-4850, 2019/04/15 2019.
- CAI, Y.-L.; XU, Y.-H.; XIANG, J.-Z.; ZHANG, Z.-Q. *et al.* Iron-doped bismuth oxybromides as visible-light-responsive Fenton catalysts for the degradation of atrazine in aqueous phases. **Journal of Environmental Sciences**, 137, p. 321-332, 2024/03/01/ 2024.
- CHAKRABORTY, S.; PISZEL, P. E.; BRENNESSEL, W. W.; JONES, W. D. A Single Nickel Catalyst for the Acceptorless Dehydrogenation of Alcohols and Hydrogenation of Carbonyl Compounds. **Organometallics**, 34, n. 21, p. 5203-5206, 2015/11/09 2015.
- CHEN, C.; WANG, Z.-Q.; GONG, Y.-Y.; WANG, J.-C. *et al.* Cobalt embedded in nitrogen-doped porous carbon as a robust heterogeneous catalyst for the atom-economic alcohol dehydrogenation to carboxylic acids. **Carbon**, 174, p. 284-294, 2021/04/15/ 2021.
- CHITRAKAR, R.; TEZUKA, S.; SONODA, A.; SAKANE, K. *et al.* Bromate Ion-Exchange Properties of Crystalline Akaganéite. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 48, n. 4, p. 2107-2112, 2009/02/18 2009.
- CHOI, H. W.; JEONG, D. I.; KWON, S. B.; WOO, S. *et al.* Nickel-Iron nitrides and alloy heterojunction with amorphous N-doped carbon Shell: High-efficiency synergistic electrocatalysts for oxygen evolution reaction. **Applied Surface Science**, 566, p. 150706, 2021/11/15/ 2021.
- CHOUKI, T.; MACHREKI, M.; RUTKOWSKA, I. A.; RYTELEWSKA, B. *et al.* Highly active iron phosphide catalysts for selective electrochemical nitrate reduction to ammonia. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 11, n. 2, p. 109275, 2023/04/01/ 2023.
- CHRISTIAN, J. H.; FOLEY, B. J.; CIPRIAN, E.; DARVIN, J. *et al.* Probing the thermal decomposition of plutonium (III) oxalate with IR and Raman spectroscopy, X-ray diffraction, and electron microscopy. **Journal of Nuclear Materials**, 584, p. 154596, 2023/10/01/ 2023.

CHUNG, D.; PARK, C.; CHOI, W.; SONG, Y. Structural Refinement and Density Functional Theory Study of Synthetic Ge-Akaganéite (β -FeOOH). **Crystals**, 10, n. 4, 2020.

CUADROS, J.; SÁNCHEZ-MARAÑÓN, M.; MAVRIS, C.; FIORE, S. *et al.* Color analysis and detection of Fe minerals in multi-mineral mixtures from acid-alteration environments. **Applied Clay Science**, 193, p. 105677, 2020/08/01/ 2020.

DOS SANTOS, P. L.; GUIMARÃES, I. R.; MESQUITA, A. M.; GUERREIRO, M. C. Copper-doped akaganéite: Application in catalytic Cupro-Fenton reactions for oxidation of methylene blue. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 424, p. 194-202, 2016/12/01/ 2016.

DU, X.; TAN, M.; WEI, T.; KOBAYASHI, H. *et al.* Highly efficient and robust nickel-iron bifunctional catalyst coupling selective methanol oxidation and freshwater/seawater hydrogen evolution via CO-free pathway. **Chemical Engineering Journal**, 452, p. 139404, 2023/01/15/ 2023.

FENG, C.; ZHANG, H.; REN, Y.; LUO, M. *et al.* Enhancing zerovalent iron-based Fenton-like chemistry by copper sulfide: Insight into the active sites for sustainable Fe(II) supply. **Journal of Hazardous Materials**, 452, p. 131355, 2023/06/15/ 2023.

FOMINYKH, K.; BÖHM, D.; ZHANG, S.; FOLGER, A. *et al.* Nonagglomerated Iron Oxyhydroxide Akaganéite Nanocrystals Incorporating Extraordinary High Amounts of Different Dopants. **Chemistry of Materials**, 29, n. 17, p. 7223-7233, 2017/09/12 2017.

FREITAS, N. S.; ALZAMORA, M.; SÁNCHEZ, D. R.; LICEA, Y. E. *et al.* Green palladium nanoparticles prepared with glycerol and supported on maghemite for dye removal application. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 9, n. 1, p. 104856, 2021/02/01/ 2021.

FU, X.; JIA, L.; WANG, A.; CAO, H. *et al.* Thermal stability of akaganéite and its desiccation process under conditions relevant to Mars. **Icarus**, 336, p. 113435, 2020/01/15/ 2020.

GIPPIUS, A.; TKACHEV, A.; ZHURENKO, S.; MAHAJAN, A. *et al.* NMR study of magnetic structure and hyperfine interactions in the binary helimagnet FeP. **Phys Rev B. Solid State**, 102, p. 214416, 12/14 2020.

GÓMEZ-LARGO, P. M.; MIRANDA, C. D.; VILLAGRÁN-OLIVARES, A. C.; LÓPEZ, C. A. *et al.* Study of cobalt-iron mixed oxides and catalytic behavior for decomposition of hydrogen peroxide. **Molecular Catalysis**, 530, p. 112639, 2022/09/01/ 2022.

HAN, X.; GOU, L.; TANG, S.; CHENG, F. *et al.* Enhanced heterogeneous Fenton-like degradation of refractory organic contaminants over Cu doped (Mg,Ni)(Fe,Al)₂O₄ synthesized from laterite nickel ore. **Journal of Environmental Management**, 283, p. 111941, 2021/04/01/ 2021.

HILL, I.; PARK, D.; BRIDGES, W.; WHITE, D. Soil water content and photosynthetically active radiation influences soil color assessment. **Geoderma Regional**, 31, p. e00581, 2022/12/01/ 2022.

HOLTSTAM, D. Akaganéite as a corrosion product of natural, non-meteoritic iron from Qeqertarsuaq, West Greenland. **GFF**, 128, n. 1, p. 69-71, 2006/03/01 2006.

JOJOA-SIERRA, S. D.; HERRERO-ALBILLOS, J.; ORMAD, M. P.; SERNA-GALVIS, E. A. *et al.* Wüstite as a catalyst source for water remediation: Differentiated antimicrobial activity of by-products, action

routes of the process, and transformation of fluoroquinolones. **Chemical Engineering Journal**, 435, p. 134850, 2022/05/01/ 2022.

JUNAID, M.; SHAH, M. U. M.; NOOR, U. A.; JAVED, M. Hydrothermal preparation of iron doped nickel oxide for electrochemical sensing of urea. **Chemical Physics Impact**, 3, p. 100052, 2021/12/01/ 2021.

KAHANI, S. A.; JAFARI, M. A new method for preparation of magnetite from iron oxyhydroxide or iron oxide and ferrous salt in aqueous solution. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 321, n. 13, p. 1951-1954, 2009/07/01/ 2009.

KARTHI, S.; SANGEETHA, R. K.; ARUMUGAM, K.; KARTHIKA, T. *et al.* Removal of methylene blue dye using shrimp shell chitin from industrial effluents. **Materials Today: Proceedings**, 66, p. 1945-1950, 2022/01/01/ 2022.

KAŹMIERCZAK, K.; SALISU, A.; PINEL, C.; BESSON, M. *et al.* Activity of heterogeneous supported Cu and Ru catalysts in acceptor-less alcohol dehydrogenation. **Catalysis Communications**, 148, p. 106179, 2021/01/05/ 2021.

KIM, B. G.; PARK, J.; CHOI, W.; HAN, D. S. *et al.* Electrocatalytic arsenite oxidation using iron oxyhydroxide polymorphs (α -, β -, and γ -FeOOH) in aqueous bicarbonate solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, 283, p. 119608, 2021/04/01/ 2021.

KOENGGAN, M.; FUINHAS, J. A.; KAZEMZADEH, E.; ALAVIJEH, N. K. *et al.* The impact of renewable energy policies on deaths from outdoor and indoor air pollution: Empirical evidence from Latin American and Caribbean countries. **Energy**, 245, p. 123209, 2022/04/15/ 2022.

KOHANTORABI, M.; MOUSSAVI, G.; OULEGO, P.; GIANNAKIS, S. Deriving an α -Fe₂O₃/g-C₃N₄ nanocomposite from a naturally hematite-rich soil, for dual photocatalytic and photo-Fenton degradation of Acetaminophen under visible light. **Separation and Purification Technology**, 299, p. 121723, 2022/10/15/ 2022.

KOMOVA, O. V.; ODEGOVA, G. V.; GORLOVA, A. M.; BULAVCHENKO, O. A. *et al.* Copper–iron mixed oxide catalyst precursors prepared by glycine-nitrate combustion method for ammonia borane dehydrogenation processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, 44, n. 44, p. 24277-24291, 2019/09/13/ 2019.

KUMARI, P.; KUMAR, A. ADVANCED OXIDATION PROCESS: A remediation technique for organic and non-biodegradable pollutant. **Results in Surfaces and Interfaces**, 11, p. 100122, 2023/05/01/ 2023.

LAI, C.; SHI, X.; LI, L.; CHENG, M. *et al.* Enhancing iron redox cycling for promoting heterogeneous Fenton performance: A review. **Science of The Total Environment**, 775, p. 145850, 2021/06/25/ 2021.

LALWANI, J.; GUPTA, A.; THATIKONDA, S.; SUBRAHMANYAM, C. An industrial insight on treatment strategies of the pharmaceutical industry effluent with varying qualitative characteristics. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 8, n. 5, p. 104190, 2020/10/01/ 2020.

LI, L.; ZHOU, J.; LIU, D.; LIU, X. *et al.* Performance and mechanism of co-doped Ce–Mn perovskite for degradation of tetracycline via heterogeneous photocatalysis coupled PMS oxidation. **Materials Science in Semiconductor Processing**, 154, p. 107229, 2023/02/01/ 2023.

LIRA, E.; LÓPEZ, C. M.; OROPEZA, F.; BARTOLINI, M. *et al.* HMS mesoporous silica as cobalt support for the Fischer–Tropsch Synthesis: Pretreatment, cobalt loading and particle size effects. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 281, n. 1, p. 146-153, 2008/02/18/ 2008.

LIU, D.; WANG, A.; LIU, C.; PRINS, R. Ni₂P/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts prepared by separating the nickel compound and hypophosphite. **Catalysis Today**, 292, p. 133-142, 2017/09/01/ 2017.

LU, Y.; WANG, X.; WANG, M.; ZHU, B. *et al.* Soil color mapping based on Munsell system in the northeast of China. **Geoderma**, 439, p. 116669, 2023/11/01/ 2023.

LV, Y.; LIU, J.; CHEN, C.; LIN, X. *et al.* Enhanced immobilization of phosphate by ferrihydrite during the photoreductive dissolution process. **Science of The Total Environment**, 838, p. 155835, 2022/09/10/ 2022.

MA, C.; FENG, S.; ZHOU, J.; CHEN, R. *et al.* Enhancement of H₂O₂ decomposition efficiency by the co-catalytic effect of iron phosphide on the Fenton reaction for the degradation of methylene blue. **Applied Catalysis B: Environmental**, 259, p. 118015, 2019/12/15/ 2019.

MARTINS MONTEIRO LIMA, M.; DO ROSÁRIO GUIMARÃES, I.; SILVEIRA VIEIRA, S.; BATISTA CHAGAS, P. M. *et al.* Combined Haber-Weiss and vacancy mechanism: Ce⁴⁺ used as intelligent isomorphous ions in iron oxides. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 8, n. 3, p. 103731, 2020/06/01/ 2020.

MEI, S.-C.; LI, L.; HUANG, G.-X.; PAN, X.-Q. *et al.* Heterogeneous Fenton water purification catalyzed by iron phosphide (FeP). **Water Research**, 241, p. 120151, 2023/08/01/ 2023.

MITHUN PRAKASH, R.; NINGARAJU, C.; GAYATHRI, K.; TEJA, Y. N. *et al.* One-step solution auto-combustion process for the rapid synthesis of crystalline phase iron oxide nanoparticles with improved magnetic and photocatalytic properties. **Advanced Powder Technology**, 33, n. 2, p. 103435, 2022/02/01/ 2022.

PAL SINGH, S.; KUMARI SINGH, A.; GUPTA, J. Synthesis of nickel-doped iron oxide nanoparticles by Co-precipitation method and investigation of its structural and opto-electronic properties. **Materials Today: Proceedings**, 66, p. 1890-1896, 2022/01/01/ 2022.

PANDEY, Y.; VERMA, A.; TOOR, A. P. Abatement of paraquat contaminated water using solar assisted heterogeneous photo-Fenton like treatment with iron-containing industrial wastes as catalysts. **Journal of Environmental Management**, 325, p. 116550, 2023/01/01/ 2023.

PANG, J.; FU, F.; LI, W.; ZHU, L. *et al.* Fe-Mn binary oxide decorated diatomite for rapid decolorization of methylene blue with H₂O₂. **Applied Surface Science**, 478, p. 54-61, 2019/06/01/ 2019.

PIRES, M.; LACERDA, L.; CORRÊA, S.; SILVA, T. *et al.* Iron Oxides Applied to Catalysis. *In*, 2017. p. 409-425.

POREDDY, R.; ENGELBREKT, C.; RIISAGER, A. Copper oxide as efficient catalyst for oxidative dehydrogenation of alcohols with air. **Catalysis Science & Technology**, 5, n. 4, p. 2467-2477, 2015. 10.1039/C4CY01622J.

PRADHAN, D. R.; PATTANAIK, S.; KISHORE, J.; GUNANATHAN, C. Cobalt-Catalyzed Acceptorless Dehydrogenation of Alcohols to Carboxylate Salts and Hydrogen. **Organic Letters**, 22, n. 5, p. 1852-1857, 2020/03/06 2020.

- QAYOOM, M.; SHAH, K. A.; FIRDOUS, A.; DAR, G. N. Synthesis of sodium acetate oriented Ni (II)-doped iron oxide nanospheres for efficient acetone sensing. **Sensors International**, 3, p. 100150, 2022/01/01/ 2022.
- RAHEB, I.; MANLLA, M. S. Kinetic and thermodynamic studies of the degradation of methylene blue by photo-Fenton reaction. **Heliyon**, 7, n. 6, p. e07427, 2021/06/01/ 2021.
- RAMOS, M. D. N.; SANTANA, C. S.; VELLOSO, C. C. V.; DA SILVA, A. H. M. *et al.* A review on the treatment of textile industry effluents through Fenton processes. **Process Safety and Environmental Protection**, 155, p. 366-386, 2021/11/01/ 2021.
- RANADE, V.; GAUTAM, S.; CHAE, K. H. Magnetism in carbon-based fiber materials. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 586, p. 171210, 2023/11/15/ 2023.
- REN, Y.; CHU, Y.; LI, N.; LAI, B. *et al.* A critical review of environmental remediation via iron-mediated sulfite advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, 455, p. 140859, 2023/01/01/ 2023.
- REN, Y.; LIU, C.; LI, N.; LAI, B. *et al.* A bimetallic co-doped iron and copper in polymeric graphitic carbon nitride to enhance catalytic activity and reusability of Fenton-like oxidation. **Separation and Purification Technology**, 316, p. 123782, 2023/07/01/ 2023.
- REN, Y.; SHI, M.; ZHANG, W.; DIONYSIOU, D. D. *et al.* Enhancing the Fenton-like Catalytic Activity of nFe₂O₃ by MIL-53(Cu) Support: A Mechanistic Investigation. **Environmental Science & Technology**, 54, n. 8, p. 5258-5267, 2020/04/21 2020.
- RIVERA-ESCOBEDO, L. A.; SÁNCHEZ-OROZCO, J. L.; GARCÍA-CERDA, L. A.; PUENTE-URBINA, B. *et al.* Hafnium-doped nano-magnetite/poly(N-vinylcaprolactam) composites for doxorubicin release. **Materials Chemistry and Physics**, 301, p. 127670, 2023/06/01/ 2023.
- RÉMAZEILLES, C.; REFAIT, P. On the formation of β -FeOOH (akaganéite) in chloride-containing environments. **Corrosion Science**, 49, n. 2, p. 844-857, 2007/02/01/ 2007.
- S, B.; MANU, B.; M Y, S. Bioleaching of iron from laterite soil using an isolated Acidithiobacillus ferrooxidans strain and application of leached laterite iron as Fenton's catalyst in selective herbicide degradation. **PLOS ONE**, 16, n. 3, p. e0243444, 2021.
- SAHADAT HOSSAIN, M.; JAHAN, S. A.; AHMED, S. Crystallographic characterization of bio-waste material originated CaCO₃, green-synthesized CaO and Ca(OH)₂. **Results in Chemistry**, 5, p. 100822, 2023/01/01/ 2023.
- SAMANTA, P. K.; RAY, S.; DAS, T.; GAGE, S. H. *et al.* Palladium oxide nanoparticles intercalated mesoporous silica for solvent free acceptorless dehydrogenation reactions of alcohols. **Microporous and Mesoporous Materials**, 284, p. 186-197, 2019/08/01/ 2019.
- SCHMIDT, S.; LANER, D. Environmental Waste Utilization score to monitor the performance of waste management systems: A novel indicator applied to case studies in Germany. **Resources, Conservation & Recycling Advances**, 18, p. 200160, 2023/10/01/ 2023.
- SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization**. John Wiley & Sons, 2008. 3527613234.

SHARMA, G.; KUMAR, A.; NAUSHAD, M.; KUMAR, A. *et al.* Photoremediation of toxic dye from aqueous environment using monometallic and bimetallic quantum dots based nanocomposites. **Journal of Cleaner Production**, 172, p. 2919-2930, 2018/01/20/ 2018.

SILVA, F. M.; SILVA, S. H. G.; ACUÑA-GUZMAN, S. F.; SILVA, E. A. *et al.* Chemical and mineralogical changes in the textural fractions of quartzite-derived tropical soils, along weathering, assessed by portable X-ray fluorescence spectrometry and X-ray diffraction. **Journal of South American Earth Sciences**, 112, p. 103634, 2021/12/01/ 2021.

SILVA JUNIOR, O. J.; MONTEIRO, A. F. F.; OLIVEIRA, J. B. L.; ARAÚJO, A. M. U. *et al.* Coordination polymer-derived CuO catalysts for oxidative degradation of methylene blue. **Materials Chemistry and Physics**, 235, p. 121737, 2019/09/01/ 2019.

SODIPO, B. K.; NOQTA, O. A.; AZIZ, A. A.; KATSIKINI, M. *et al.* Influence of capping agents on fraction of Fe atoms occupying octahedral site and magnetic property of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles by one-pot co-precipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**, 938, p. 168558, 2023/03/25/ 2023.

SU, S.; LIU, Y.; LIU, X.; JIN, W. *et al.* Transformation pathway and degradation mechanism of methylene blue through B-FeOOH@GO catalyzed photo-Fenton-like system. **Chemosphere**, 218, p. 83-92, 2019. Article.

UBUKATA, H.; TAKEIRI, F.; TASSEL, C.; KOBAYASHI, S. *et al.* Trihalide Mixing by Size-Flexible H⁻ Ions in Layered Ba₂H₃ (Cl, Br, I). **Chemistry of Materials**, 34, n. 12, p. 5654-5662, 2022/06/28 2022.

USMAN, M.; BYRNE, J. M.; CHAUDHARY, A.; ORSETTI, S. *et al.* Magnetite and Green Rust: Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Mixed-Valent Iron Minerals. **Chemical Reviews**, 118, n. 7, p. 3251-3304, 2018/04/11 2018.

WANG, N.; LI, L.; ZHANG, Y.; HAN, Y. *et al.* Fe₂O₃/coal fly ash Fenton-like catalyst for the elimination of organic pollutants in wastewater: Kinetic, mechanism, and application feasibility. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 11, n. 5, p. 110961, 2023/10/01/ 2023.

WANG, P.; PU, Z.; LI, Y.; WU, L. *et al.* Iron-Doped Nickel Phosphide Nanosheet Arrays: An Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Water Splitting. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 9, n. 31, p. 26001-26007, 2017/08/09 2017.

WU, M.; WANG, Y.; LU, B.; XIAO, B. *et al.* Efficient activation of peroxymonosulfate and degradation of Orange G in iron phosphide prepared by pickling waste liquor. **Chemosphere**, 269, p. 129398, 2021/04/01/ 2021.

XIE, Y.; WANG, X.; TONG, W.; HU, W. *et al.* FexP/biochar composites induced oxygen-driven Fenton-like reaction for sulfamethoxazole removal: Performance and reaction mechanism. **Chemical Engineering Journal**, 396, p. 125321, 2020/09/15/ 2020.

XIONG, H.; HU, D.; SHI, K.; ZHU, S. *et al.* Adsorptive removal of arsenic ions from contaminated water using low-cost schwertmannites and akaganéites. **Materials Chemistry and Physics**, 297, p. 127411, 2023/03/01/ 2023.

XIONG, Y.; ZHAO, J.; ZHENG, Z.; LI, W. Effect of copper dopant on the mixed cobalt-iron oxides for hydrogen generation via chemical looping redox cycles. **International Journal of Hydrogen Energy**, 45, n. 53, p. 28372-28382, 2020/10/30/ 2020.

YANG, Y.; REN, W.; HU, K.; ZHANG, P. *et al.* Challenges in radical/nonradical-based advanced oxidation processes for carbon recycling. **Chem Catalysis**, 2, n. 8, p. 1858-1869, 2022/08/18/ 2022.

YU, H.; JI, J.; YAN, Q.; XING, M. Transition metal phosphides for heterogeneous Fenton-like oxidation of contaminants in water. **Chemical Engineering Journal**, 449, p. 137856, 2022/12/01/ 2022.

YUE, J.; JIANG, X.; YU, A. Experimental and theoretical study on the β -FeOOH nanorods: growth and conversion. **Journal of Nanoparticle Research**, 13, n. 9, p. 3961-3974, 2011/09/01 2011.

ZHAI, J.; WANG, X.; YAN, J.; GONG, C. *et al.* Oxidized pyrite as an efficient Fenton reagent to generate active species for the degradation of carbamazepine in a wide pH range. **Applied Surface Science**, 638, p. 158098, 2023/11/30/ 2023.

ZHANG, X.; HE, Y.; ZHU, B.; WAN, X. *et al.* A bottom-up method to construct Ru-doped FeP nanosheets on foam iron with ultra-high activity for hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2022/11/21/ 2022.

ZHANG, X.-W.; JIANG, G.-Q.; LEI, S.-H.; SHAN, X.-H. *et al.* Iron-Catalyzed α,β -Dehydrogenation of Carbonyl Compounds. **Organic Letters**, 23, n. 5, p. 1611-1615, 2021/03/05 2021.

ZHANG, Y.; ZHOU, P.; HUANG, R.; ZHOU, C. *et al.* Iron boride boosted Fenton oxidation: Boron species induced sustainable FeIII/FeII redox couple. **Journal of Hazardous Materials**, 443, p. 130386, 2023/02/05/ 2023.

ZHAO, Z.; WU, Y.; RAN, W.; ZHAO, H. *et al.* AuFe₃@Pd/ γ -Fe₂O₃ Nanosheets as an In Situ Regenerable and Highly Efficient Hydrogenation Catalyst. **ACS Nano**, 17, n. 9, p. 8499-8510, 2023/05/09 2023.

ZHENG, N.; HE, X.; HU, R.; WANG, R. *et al.* In-situ production of singlet oxygen by dioxygen activation on iron phosphide for advanced oxidation processes. **Applied Catalysis B: Environmental**, 307, p. 121157, 2022/06/15/ 2022.

ZHIJUN, W.; HUANG, Y.; LIU, C. T.; LI, J. *et al.* Atomic packing and size effect on the Hume-Rothery rule. **Intermetallics**, 109, p. 139-144, 06/01 2019.

ZHU, Y.; XIE, Q.; DENG, F.; NI, Z. *et al.* The differences in heterogeneous Fenton catalytic performance and mechanism of various iron minerals and their influencing factors: A review. **Separation and Purification Technology**, p. 124702, 2023/08/01/ 2023.

ŁOŃSKI, S.; ŁUKOWIEC, D.; BARBUSIŃSKI, K.; BABILAS, R. *et al.* Flower-like magnetite nanoparticles with unfunctionalized surface as an efficient catalyst in photo-Fenton degradation of chemical dyes. **Applied Surface Science**, 638, p. 158127, 2023/11/30/ 2023.

ZHANG, X.-W.; JIANG, G.-Q.; LEI, S.-H.; SHAN, X.-H. *et al.* Iron-Catalyzed α,β -Dehydrogenation of Carbonyl Compounds. **Organic Letters**, 23, n. 5, p. 1611-1615, 2021/03/05 2021.

ZHU, Y.; XIE, Q.; DENG, F.; NI, Z. *et al.* The differences in heterogeneous Fenton catalytic performance and mechanism of various iron minerals and their influencing factors: A review. **Separation and Purification Technology**, p. 124702, 2023/08/01/ 2023.