



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL**

SÉRGIO MATOS FERNANDES

**ESTUDOS DE OXIDAÇÃO FENTON HETEROGÊNEA DO AZO CORANTE
ACID RED 66 SOBRE CATALISADORES À BASE DE ÓXIDOS DE FERRO**

FORTALEZA

2020



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL**

SÉRGIO MATOS FERNANDES

**ESTUDOS DE OXIDAÇÃO FENTON HETEROGÊNEA DO AZO CORANTE
ACID RED 66 SOBRE CATALISADORES À BASE DE ÓXIDOS DE FERRO**

Orientador: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Instituto Federal do Ceará - IFCE
Sistema de Bibliotecas - SIBI
Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- F363e Fernandes, Sérgio Matos.
ESTUDOS DE OXIDAÇÃO FENTON HETEROGÊNEA DO AZO CORANTE ACID RED 66 SOBRE
CATALISADORES À BASE DE ÓXIDOS DE FERRO / Sérgio Matos Fernandes. - 2020.
80 f. : il. color.
- Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental,
Campus Fortaleza, 2020.
Orientação: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo.
1. Acid Red 66. 2. Óxido de ferro. 3. Nanocompósito. 4. Processo Fenton Heterogêneo. 5. Otimização. I.
Título.

CDD 628



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
Av. 13 de maio, 2081, Bairro Benfica, CEP 60040-531, Fortaleza, CE, www.ifce.edu.br

AVALIAÇÃO

Processo: 23256.006257/2020-21

Interessado: Coordenadoria do Curso de Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental (PGTGA)

FOLHA DE APROVAÇÃO

SÉRGIO MATOS FERNANDES

ESTUDOS DE OXIDAÇÃO FENTON HETEROGÊNEA DO AZO CORANTE ACID RED 66 SOBRE CATALISADORES À BASE DE ÓXIDOS DE FERRO

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE), Campus Fortaleza, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental. Área de concentração: Gestão e Saneamento Ambiental.

Aprovada em 12/06/2020.



Documento assinado eletronicamente por **Aluísio Marques da Fonseca, Usuário Externo**, em 15/06/2020, às 13:09, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mayara de Sousa Oliveira Magalhaes, Coordenador da Comissão Permanente de Pessoal Docente**, em 16/06/2020, às 05:57, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rinaldo dos Santos Araujo, Professor do Ensino Básico, Técnico e Tecnológico**, em 16/06/2020, às 16:35, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

A autenticidade do documento pode ser conferida no site

[https://sei.ifce.edu.br/sei/controlador_externo.php?](https://sei.ifce.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0)

[acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0](https://sei.ifce.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0) informando o código verificador **1743483** e o código CRC **2D2550FB**.



*A minha família —
dádiva oferecida pelo Universo
e razão para fazer tudo o que faço.*

*O melhor caminho para encontrar
felicidade é primeiro se encontrar,
depois fazer o que se gosta e gostar
do que se faz. A vida se torna leve e,
assim, é possível dar maiores saltos.*

AGRADECIMENTOS

A minha esposa Aline Germano, presente em cada momento, por sua paciência e incentivo, cuidando para que eu tivesse suporte e equilíbrio em todos os aspectos.

A meus filhos André, Vinícius e Helena, pela alegria de viver.

A minha mãe, Maria da Natividade, que me impulsiona aos estudos desde antes que eu soubesse ler, com palavras de apoio e encorajamento.

A meu pai, Manuel Fernandes Filho (*in memoriam*) e a todos os meus irmãos, que sempre foram alicerce sobre o qual me edifiquei.

Ao meu amigo e orientador Professor Dr. Rinaldo Araújo, pela dedicação, pelo apoio dado para a realização deste trabalho e por contribuir para o meu crescimento acadêmico, científico e profissional.

À Professora Dra. Alcineia Oliveira, por sua contribuição imensurável para o desenvolvimento desta dissertação.

Aos meus professores do Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental, pelos serviços prestados ao meu engrandecimento.

Ao meu colaborador incansável Emanuel Jessé, pela grandiosa ajuda na execução da parte experimental desta pesquisa.

Aos meus colegas do Laboratório de Tecnologia Química (LTQ): Camila Brasil, Helenamara Fonseca, Josiany Costa, Jéssica Rocha, Lukas Angelim, Monique Souza e Tobias Oliveira, por compartilharem suas experiências acadêmicas.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) Campus Fortaleza, pela oportunidade discente no Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental.

RESUMO

Dentre as alternativas disponíveis para o tratamento de efluentes coloridos, os processos Fenton homogêneo e heterogêneo se destacam como métodos oxidativos que utilizam espécies de ferro e H_2O_2 para a geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), fortemente oxidantes e não seletivos. Óxidos de ferro como a magnetita e goetita são materiais sólidos de aplicabilidade na oxidação em fase heterogênea de corantes, uma vez que suas características magnéticas os tornam catalisadores de fácil recuperação. Neste contexto, o presente trabalho avaliou a eficiência de degradação do azo corante Acid Red 66 em meio aquoso via catálise heterogênea utilizando materiais magnéticos tipo óxidos de ferro (FeOx) e nanocompósito de óxidos de ferro revestido com carbono (FeNC). Os catalisadores foram sintetizados via processo hidrotérmico a $150\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando sacarose comercial como fonte de carbono e caracterizados segundo as técnicas de raios-X (XRD), espectroscopia no infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (SEM/EDS), análise superficial por adsorção de N_2 a 77 K , distribuição do tamanho de partículas, potencial zeta e magnetização (VSM). Os experimentos de otimização foram realizados à temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$) segundo um planejamento fatorial que avaliou os efeitos das variáveis pH inicial (2,0 a 8,0), concentração de H_2O_2 (50 a $250\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), dosagem de catalisador ($0,8$ a $3,2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) e concentração do corante (40 a $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) sobre a eficiência de degradação. Os resultados de degradação usando o catalisador FeOx mostraram eficiências máximas entre 60,1% e 68,7% do azo corante em condições unicamente de pH ácido (3,5) e sob altas dosagens de catalisador ($3,2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Por outro lado, os resultados com o catalisador FeNC apresentaram degradações superiores a 95% em pH ácido (3,5) e entre 75% e 90% em pH neutro (6,5) sob dosagens do catalisador próximas a $1,6\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Estes valores revelaram o caráter promissor da aplicação do nanocompósito magnético de ferro e carbono sintetizado na despoluição de águas residuárias têxteis.

Palavras-chaves: Acid Red 66, Óxido de ferro, Nanocompósito, Processo Fenton Heterogêneo, Otimização, Degradação.

ABSTRACT

Among the alternatives available for the treatment of colored effluents, the homogeneous and heterogeneous Fenton processes stand out as oxidative methods that use iron species and H_2O_2 for the generation of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$), strongly oxidizing and non-selective. Iron oxides such as magnetite and goethite are solid materials of applicability in the heterogeneous oxidation of dyes since their magnetic characteristics make them catalysts for easy recovery. In this context, the present work evaluated the degradation efficiency of azo dye Acid Red 66 in aqueous medium via heterogeneous catalysis using magnetic materials such as iron oxides (FeOx) and carbon-coated iron oxides nanocomposite (FeNC). The catalysts were synthesized via hydrothermal process at $150\text{ }^\circ\text{C}$ using commercial sucrose as a carbon source and characterized according to the techniques of X-ray (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM/EDS), surface analysis by adsorption of N_2 at 77 K , particle size distribution, zeta potential and magnetization (VSM). The optimization experiments were carried out at room temperature ($25\text{ }^\circ\text{C}$) according to a factorial design that evaluated the effects of the variables initial pH (2.0 to 8.0), H_2O_2 concentration (50 to $250\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), catalyst dosage (0.8 to $3.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) and dye concentration (40 to $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) on the degradation efficiency. The degradation results using the FeOx catalyst showed maximum efficiencies between 60.1% and 68.7% of the azo dye under conditions of only acidic pH (3.5) and under high dosages of catalyst ($3.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). On the other hand, the results with the FeNC catalyst showed degradations above 95% in acidic pH (3.5) and between 75% and 90% in neutral pH (6.5) under catalyst dosages close to $1.6\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. These values revealed the promising character of the application of the magnetic iron and carbon nanocomposite synthesized for the depollution of textile wastewater.

Keywords: Acid Red 66, Iron Oxide, Nanocomposite, Heterogeneous Fenton Process, Optimization, Degradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Classificação dos corantes de acordo com a solubilidade e método de aplicação	20
Figura 2 –	Estrutura do espinélio inverso AB_2O_4 da magnetita	33
Figura 3 –	Estrutura química do azo corante Acid Red 66 (AR 66).....	35
Figura 4 –	Esquema geral de síntese do nanocompósito de ferro e carbono (FeNC)..	36
Figura 5 –	Espectro por EDS para os catalisadores (a) FeOx e (b) FeNC	43
Figura 6 –	Difratogramas de raios-X para os catalisadores (a) FeNC e (b) FeOx.....	44
Figura 7 –	Espectros no FTIR para os materiais FeOx e FeNC	46
Figura 8 –	Imagens por SEM para os materiais (a) FeOx e (b) FeNC.....	47
Figura 9 –	(a) Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K e (b) curvas de distribuição de poros para os materiais FeOx e FeNC	48
Figura 10 –	Perfil de tamanho de partículas para os catalisadores (a) FeOx e (b) FeNC	49
Figura 11 –	Curvas de saturação magnética para os materiais FeOx e FeNC.....	50
Figura 12 –	Eficiência dos catalisadores FeNC e FeOx na degradação do azo corante Acid Red 66 pelo processo Fenton heterogêneo a 25 °C	52
Figura 13 –	Gráficos de Pareto para o planejamento fatorial de otimização do processo Fenton heterogêneo de degradação do corante Acid Red 66 usando nanocompósito FeNC a 25 °C.....	55
Figura 14 –	Valores preditos <i>versus</i> valores observados para a otimização do processo Fenton heterogêneo de degradação do corante Acid Red 66 usando o nanocompósito FeNC a 25 °C.....	b 57
Figura 15 –	Superfícies de resposta para a eficiência de degradação a 25 °C em função da dosagem de catalisador (x_1) e da concentração de H_2O_2 (x_2) na oxidação Fenton do corante Acid Red 66 usando o nanocompósito FeNC a 25 °C. C_0 (AR 66) = 40 mg·L ⁻¹ e pH = 2,0.....	58
Figura 16 –	Superfícies de resposta para a eficiência de degradação a 25 °C em função da dosagem de catalisador (x_1) e da concentração de H_2O_2 (x_2) na oxidação Fenton do corante Acid Red 66 usando o nanocompósito FeNC a 25 °C. C_0 (AR 66) = 40 mg·L ⁻¹ e pH = 5,0.....	59

Figura 17 –	Superfícies de resposta para a eficiência de degradação a 25 °C em função da dosagem de catalisador (x_1) e da concentração de H_2O_2 (x_2) na oxidação Fenton do corante Acid Red 66 usando o nanocompósito FeNC a 25 °C. C_0 (AR 66) = 40 mg·L ⁻¹ e pH = 8,0.....	59
Figura 18 –	Superfícies de resposta para a eficiência de degradação a 25 °C em função da dosagem de catalisador (x_1) e da concentração de H_2O_2 (x_2) na oxidação Fenton do corante Acid Red 66 usando o nanocompósito FeNC a 25 °C. C_0 (AR 66) = 120 mg·L ⁻¹ e pH = 2,0.....	61
Figura 19 –	Superfícies de resposta para a eficiência de degradação a 25 °C em função da dosagem de catalisador (x_1) e da concentração de H_2O_2 (x_2) na oxidação Fenton do corante Acid Red 66 usando o nanocompósito FeNC a 25 °C. C_0 (AR 66) = 120 mg·L ⁻¹ e pH = 5,0.....	61
Figura 20 –	Superfícies de resposta para a eficiência de degradação a 25 °C em função da dosagem de catalisador (x_1) e da concentração de H_2O_2 (x_2) na oxidação Fenton do corante Acid Red 66 usando o nanocompósito FeNC a 25 °C. C_0 (AR 66) = 120 mg·L ⁻¹ e pH = 8,0.....	62
Figura 21 –	Superfícies de resposta para a eficiência de degradação a 25 °C em função da dosagem de catalisador (x_1) e da concentração de H_2O_2 (x_2) na oxidação Fenton do corante Acid Red 66 usando o nanocompósito FeNC a 25 °C. C_0 (AR 66) = 200 mg·L ⁻¹ e pH = 2,0.....	63
Figura 22 –	Superfícies de resposta para a eficiência de degradação a 25 °C em função da dosagem de catalisador (x_1) e da concentração de H_2O_2 (x_2) na oxidação Fenton do corante Acid Red 66 usando o nanocompósito FeNC a 25 °C. C_0 (AR 66) = 200 mg·L ⁻¹ e pH = 5,0.....	63
Figura 23 –	Superfícies de resposta para a eficiência de degradação a 25 °C em função da dosagem de catalisador (x_1) e da concentração de H_2O_2 (x_2) na oxidação Fenton do corante Acid Red 66 usando o nanocompósito FeNC a 25 °C. C_0 (AR 66) = 200 mg·L ⁻¹ e pH = 8,0	64
Figura 24 –	Espectro de absorção no UV-Vis para a degradação do azo corante Acid Red 66 a 25 °C segundo processo Fenton heterogêneo usando catalisador FeNC.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Classes de corantes de acordo com o grupo cromóforo estrutural.....	21
Tabela 2 –	Potencial de redução de espécies oxidantes comuns.....	29
Tabela 3 –	Domínio de variáveis no estudo de oxidação avançada Fenton do corante Acid Red 66 usando como catalisador o nanocompósito de ferro e carbono.....	40
Tabela 4 –	Matriz de experimentos das variáveis usadas na oxidação avançada Fenton do azo corante usando material FeNC como catalisador	41
Tabela 5 –	Composição química dos catalisadores sintetizados.....	44
Tabela 6 –	Propriedades texturais para os catalisadores sintetizados.....	48
Tabela 7 –	Medidas de potencial zeta e tamanho de partícula para os materiais FeOx e FeNC.....	49
Tabela 8 –	Eficiência de degradação, pH final e tempo de tratamento na degradação do corante Acid Red 66 usando o processo Fenton heterogêneo a 25 °C..	51
Tabela 9 –	Análise de variância para o planejamento fatorial de otimização do processo Fenton usando o nanocompósito FeNC na degradação do corante Acid Red 66 a 25 °C.....	54
Tabela 10 –	Coeficientes do modelo usado na otimização do processo Fenton heterogêneo de degradação do corante Acid Red 66 usando o nanocompósito FeNC a 25 °C.....	56

ABREVIATURAS E SIGLAS

θ	Ângulo de difração de raios-X
λ	Comprimento de onda de fóton
ΔVR	Amplitude de variação
ABIT	Associação Brasileira de Indústria Têxtil e Confecção
ANOVA	Análise de variância
AR 66	Corante Acid Red 66
BET	Modelo matemático de Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Modelo matemático de Barrett, Joyner e Halenda
C_0	Concentração inicial de corante ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
C_f	Concentração final de corante ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
df	Graus de liberdade
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DR 343	Corante Disperse Red 343
EB	Corante Eriochrome Black T
E_{bg}	Energia de <i>band-gap</i> (intervalo de banda)
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva de raios-X
F	Estatística do teste F de Snedecor
FeNC	Catalisador de óxidos de ferro revestido com carbono
FeOx	Catalisador de óxidos de ferro
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
$h\nu$	Energia do fóton
HSA	Albumina sérica
IFCE	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará
JCPDS	Joint Committee of Powder Diffraction Standard
L	Interação linear
MO	Corante Methyl Orange
MS	Quadrado médio
p	Probabilidade de significância
POA	Processo de Oxidação Avançada
Q	Interação quadrática

<i>R</i>	Fator de correlação
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
SS	Soma dos quadrados
UERN	Universidade do Estado do Rio Grande do Norte
UFC	Universidade Federal do Ceará
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte
UV	Radiação ultravioleta
UV-C	Radiação ultravioleta do tipo C
UV-Vis	Espectrofotometria na região de ultravioleta-visível
VC	Valor codificado da variável
VR	Valor real da variável
<i>VR(PC)</i>	Valor da variável no ponto central
VSM	Magnetômetro de amostra vibrante
x_1	Valor codificado para a dosagem de catalisador
x_2	Valor codificado para a concentração de H ₂ O ₂
x_3	Valor codificado para o pH inicial da solução
x_4	Valor codificado para a concentração de corante
XRD	Difração de raios-X
<i>Y</i>	Eficiência de degradação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	Geral.....	18
2.2	Específicos	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	Corantes Têxteis	19
3.1.1	<i>Azo Corantes</i>	22
3.2	Tecnologia de Tratamento de Efluentes.....	24
3.2.1	<i>Adsorção</i>	24
3.2.2	<i>Processos Oxidativos Avançados</i>	25
3.2.2.1	<i>Ozonização</i>	25
3.2.2.2	<i>Oxidação Fotolítica</i>	26
3.2.2.3	<i>Degradação fotocatalítica</i>	27
3.2.2.4	<i>Oxidação eletroquímica</i>	27
3.2.2.5	<i>Processo Fenton</i>	28
3.3	Óxidos de Ferro na Reação Fenton	32
4	MATERIAL E MÉTODOS	35
4.1	Reagentes	35
4.2	Síntese dos Catalisadores.....	35
4.3	Caracterização	37
4.3.1	<i>Difração de raios-X (XRD)</i>	37
4.3.2	<i>Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)</i>	37
4.3.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (SEM/EDS)</i>	37
4.3.4	<i>Propriedades Texturais</i>	38
4.3.5	<i>Potencial Zeta e Tamanho de Partículas</i>	38
4.3.6	<i>Magnetização (VSM)</i>	38
4.4	Estudos de Oxidação Fenton	38
4.5	Análises dos Produtos de Degradação.....	42

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
5.1	Síntese e Caracterização dos Catalisadores	43
5.1.1	<i>Composição Química, Caracterização Cristalográfica e Morfológica</i>	43
5.1.1.1	<i>EDS</i>	43
5.1.1.2	<i>XRD.....</i>	44
5.1.1.3	<i>Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)</i>	46
5.1.1.4	<i>Microscopia estrutural (SEM).....</i>	47
5.1.1.5	<i>Caracterização textural, magnética, potencial zeta e tamanho de partícula</i>	47
5.2	Estudos de Oxidação Fenton Heterogênea.....	51
5.3	Caracterização dos Produtos de Degradação	67
6	CONCLUSÕES.....	69
	REFERÊNCIAS.....	70
	ANEXO	79

1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é um importante fator de crescimento econômico do Brasil, contribuindo fortemente na geração de emprego e renda. Segundo a Associação Brasileira de Indústria Têxtil e Confecção (ABIT) houve crescimento de cerca de 5% na produtividade do setor. O biênio 2016-2017 exibiu aumento no faturamento, com resultados de US\$ 42,94 bilhões no primeiro ano para US\$ 51,58 bilhões no ano seguinte (ABIT, 2017).

Apesar de sua importância no contexto econômico, a indústria têxtil é uma das maiores responsáveis pela geração de efluentes, cuja composição pode apresentar substâncias prejudiciais à saúde humana e ao ambiente. A natureza das atividades da indústria têxtil faz dela uma consumidora de elevados volumes de água e grande produtora de águas residuárias. A composição química dos efluentes gerados pelo segmento compreende materiais inorgânicos e orgânicos, tais como metais pesados, corantes, surfactantes etc. (NÚÑEZ *et al.*, 2019).

O termo corante refere-se à substância capaz de transmitir sua cor ao substrato. Os corantes são utilizados isoladamente ou em combinação com outros ingredientes, os quais conferem ou alteram a cor do produto (PAVITHRA *et al.*, 2019).

Os corantes, quando descartados no ambiente, têm grande influência nas atividades fotossintéticas de organismos aquáticos, reduzindo a qualidade da água e a solubilidade do oxigênio, além de suas ações teratogênica e mutagênica em organismos e efeito carcinogênico em seres humanos (ALMEIDA *et al.*, 2019; CRINI, 2006; CAMARGO; MORALES, 2013).

Os azo corantes representam o grupo orgânico de uso mais comum na indústria têxtil. Esses compostos são caracterizados pelo grupo funcional $-N=N-$, anéis aromáticos e grupos sulfonato. Cerca de 70% dos corantes produzidos anualmente pertencem ao grupo azo, cuja natureza xenobiótica e recalcitrante representa um grande desafio para o funcionamento de determinados ecossistemas. A coloração característica do corante está diretamente relacionada ao grupo $-N=N-$ e aos cromóforos associados (RAWAT; MISHRA; SHARMA, 2016; ALMEIDA *et al.*, 2019; SUKUMAR; SIVASAMY; SWAMINTHAN, 2009).

Muitos métodos são usados na remoção dos contaminantes dos efluentes, com destaque para a biodegradação, coagulação e filtração por membrana. Processos de Oxidação Avançada (POA) têm recebido grande notoriedade no tratamento de efluentes devido a geração de espécies altamente reativas, como os radicais hidroxila ($\cdot OH$) e superóxido ($\cdot O_2^-$). A eficiência no tratamento de rejeitos se baseia na não seletividade quanto a compostos orgânicos em sistemas aquosos (FARSHCHI; AGHDASINIA; KHATAE, 2019; DAOUD *et al.*, 2019).

Os radicais hidroxila, muito importantes para a oxidação de contaminantes, podem ser produzidos facilmente em sistemas contendo íons Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), caracterizando o processo Fenton. Apesar de ser muito conveniente para tratamento de contaminantes em larga escala e não apresentar seletividade para remoção de contaminantes orgânicos, a reação só ocorre em pH ácido ($\sim 3,0$) e gera lodo com alto teor de óxido de ferro (RUSEVOVA; KOPINKE; GEORGI, 2012; VORONTSOV, 2019).

A utilização de um catalisador sólido representa uma das principais alternativas para a substituição do método homogêneo. As vantagens incluem a completa degradação de orgânicos recalcitrantes, oxidação a baixa concentração de catalisador, ausência de lodo para tratamento, boa reatividade, baixo consumo de energia e efetiva oxidação dos contaminantes orgânicos em pH neutro ou próximo da neutralidade (FARSHCHI; AGHDASINIA; KHATAEE, 2018; SUN; LEMLEY, 2011).

Catalisadores à base de ferro são eficientes para reações do tipo Fenton. No entanto, a magnetita (Fe_3O_4) tem recebido maior atenção, devido a sua maior eficiência no tratamento de contaminantes nocivos ao ambiente. A separação do meio reacional por uso de campo magnético é fácil, rápida e de baixo custo, além de dispensar etapas de pós-tratamento de lodo ao final da reação. Como catalisador sólido, a magnetita demonstra eficiência em pH próximo da neutralidade. A estrutura comporta as formas de Fe^{2+} e Fe^{3+} , o que significa que o Fe^{2+} necessário para catalisar a reação pode ser oxidado e em seguida reduzido, mantendo sua posição (MUNOZ *et al.*, 2015).

Estudos vêm demonstrando que Fe suportado em estruturas de carbono tem aumentado a eficiência da reação Fenton. O uso de catalisadores suportados é uma alternativa atrativa, pois sua aplicação aumenta a possibilidade de reuso em bateladas consecutivas. O carvão ativado tem grande destaque devido a sua grande área superficial, alta porosidade, alta capacidade de adsorção e composição química superficial variável (WANG *et al.*, 2014).

Dentro desse contexto, o presente estudo avaliou a otimização da degradação em meio aquoso do corante Acid Red 66 utilizando óxidos de ferro como catalisadores da reação Fenton heterogênea.

O desenvolvimento deste trabalho seguiu uma metodologia estatística de planejamento fatorial experimental expandido do tipo estrela, cuja aplicação objetiva a otimização do processo reacional. O planejamento proposto avaliou os efeitos individuais e as interações entre variáveis e otimizou os parâmetros dos processos com um número limitado e, na maioria das vezes, menor de experimentos.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar a degradação do azo corante Acid Red 66 em solução aquosa segundo o processo Fenton heterogêneo utilizando materiais magnéticos do tipo óxidos de ferro.

2.2 Específicos

- Sintetizar e caracterizar catalisadores do tipo óxidos magnéticos de ferro para aplicações no tratamento ambiental de efluentes aquosos contendo corantes.
- Avaliar a eficiência de degradação e descoloração do azo corante Acid Red 66 em meio aquoso usando os catalisadores sintetizados.
- Otimizar variáveis e realizar a modelagem na degradação do azo corante a partir da metodologia estatística de planejamento fatorial experimental expandido do tipo estrela.
- Investigar a formação de coprodutos reacionais após o tratamento oxidativo realizado.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corantes Têxteis

Corantes têxteis são compostos químicos que, normalmente aplicados em solução, se fixam às superfícies ou tecidos lhes proporcionando uma cor. A maioria dos corantes possui estrutura orgânica complexa, cujas características incluem resistência à ação de diversos agentes químicos e biológicos (YAGUB, *et al.*, 2014).

Até o século XIX todas as fontes desses compostos coloridos tinham origem natural, incluindo plantas, insetos ou moluscos. Era necessária uma quantidade elevada de matéria-prima para a produção de uma pequena porção de um produto impuro, que dependia de um grande montante de mão de obra e extensivas horas de trabalho (CHRISTIE, 2001).

Os processos de produção em larga escala tornaram-se possíveis após a histórica descoberta de William Henry Perkin em 1856, do primeiro corante sintético: a mauveína, também chamada de *anilina púrpura*. Após o avanço tecnológico na produção dos corantes sintéticos, apenas uma pequena porção de processos ainda utiliza corantes de origem natural (GREGORY, 1991)

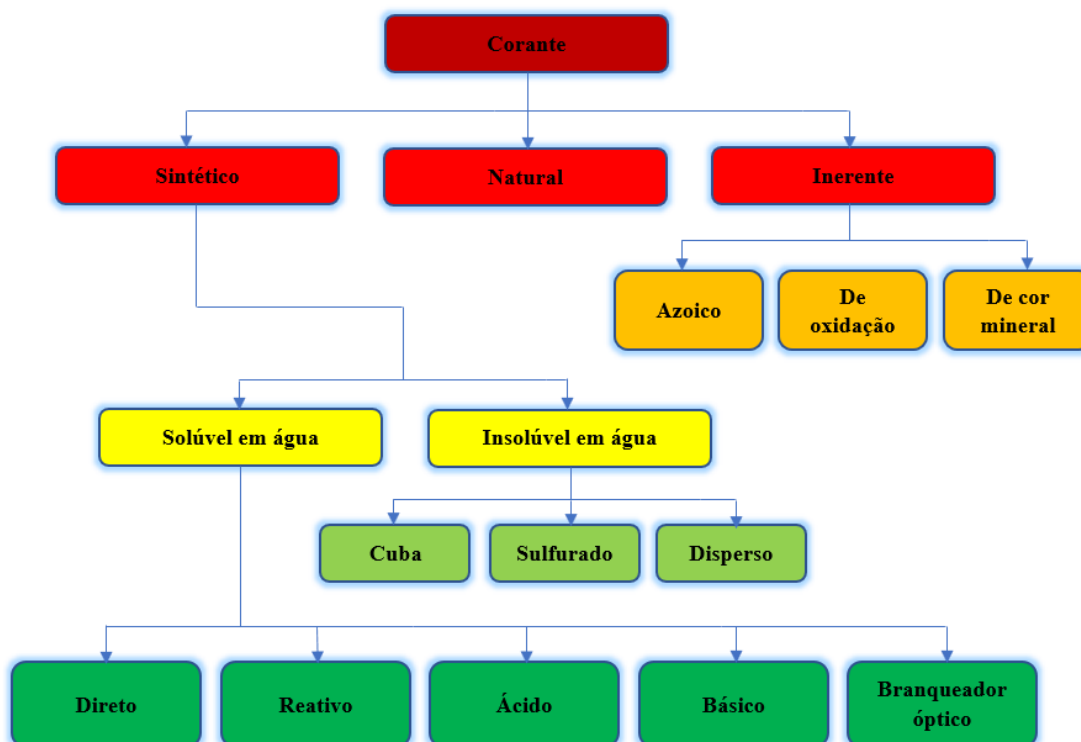
A classificação dos corantes é baseada na estrutura presente na molécula do composto e no seu método de aplicação. A classificação também é usualmente realizada de acordo com a carga gerada na dissolução do corante. De acordo com a estrutura química é eficiente agrupar componentes conforme o grupo cromóforo, porém a classificação por método de aplicação é mais recomendada para as espécies comerciais (HUNGER *et al.*, 2003; YAGUB *et al.*, 2014).

O grupo cromóforo é o elemento principal da estrutura dos corantes, sendo responsável pela absorção de luz e geralmente representado por um sistema contendo elétrons deslocalizados em ligações duplas conjugadas.

Os cromóforos geralmente contêm na molécula heteroátomos como nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S), os quais possuem elétrons não ligantes, que são importantes na atuação dos mesmos (ALI, 2010).

A Figura 1 apresenta as principais classes de corantes sintéticos de acordo com a solubilidade e método de aplicação.

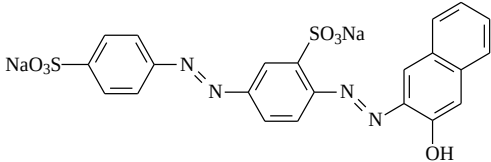
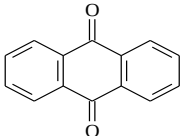
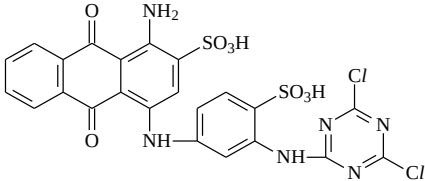
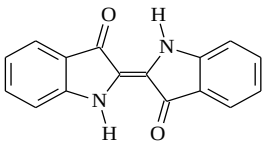
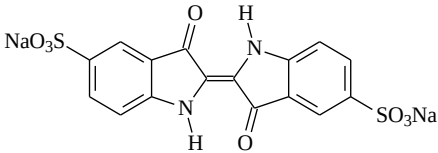
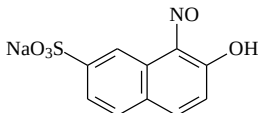
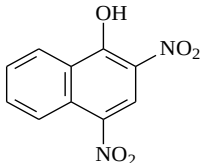
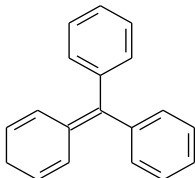
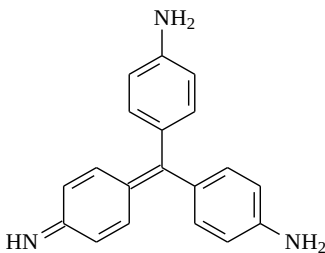
Figura 1 – Classificação dos corantes de acordo com a solubilidade e método de aplicação.



Fonte: Adaptado de Pavithra *et al.* (2019).

A Tabela 1 apresenta as principais classes de corantes baseadas no grupo cromóforo.

Tabela 1 – Classes de corantes de acordo com o grupo cromóforo estrutural.

Classe	Grupo Cromóforo	Exemplo
Azo	$—N=N—$	 <chem>[Na]OS(=O)c1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)/N=N/c3c(O)ccc4ccccc34</chem> Acid Red 66
Antraquinônico		 <chem>NC1=CC(=C(C(=O)c2ccccc2C1=O)S(=O)(=O)O)Nc3ccc(S(=O)(=O)Nc4nc(Cl)c(Cl)n4)cc3</chem> Reactive Blue 4
Índigo		 <chem>[Na]OS(=O)c1ccc2c(c1)c3c(c2)C(=O)Nc4ccc(S(=O)(=O)[Na])cc4C3=O</chem> Acid Blue 71
Nitroso	$—N=O$	 <chem>[Na]OS(=O)c1ccc2c(c1)c(O)c([N+](=O)[O-])cc2</chem> Acid Green 1
Nitro	$—N(=O)O$	 <chem>Oc1cc(O)c([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-]</chem> Acid Yellow 24
Triarilmetânico		 <chem>Nc1ccc(cc1)C(=Nc2ccc(cc2)N)C3=CC=C(C=C3)S(=O)(=O)N</chem> Basic Red 9

Fonte: Adaptado de Freire (2016).

Os processos úmidos na indústria têxtil são responsáveis pelo consumo de um grande volume de água. Deste, 90% resultam em águas residuárias, cuja composição consiste principalmente de corantes e sais (5-6% de NaCl e 5% de Na₂SO₄). As concentrações dos componentes nos efluentes são variáveis e dependem principalmente do tecido e do tipo de processo a ser realizado, máquinas utilizadas e quantidade de produtos químicos (PAZDZIOR; BILINSKA; LEDAKOWICZ, 2019).

Os efluentes contendo corantes se encaixam entre aqueles de difícil tratamento, pois os produtos de forma geral apresentam elevada estabilidade, tornando ineficientes os processos de tratamento por via biológica e por lodos ativados (YUSUF, 2018).

Os principais efeitos de toxicidade causados por corantes são a irritação dérmica e dos olhos. Existem evidências de dermatites, alergias, asma, rinite, além de outras reações alérgicas. O problema ocorre devido à habilidade de alguns corantes de se combinarem com a albumina sérica (HSA), resultando em um conjugado corante-HSA que se comporta como um antígeno, favorecendo reações alérgicas do organismo (CHRISTIE, 2007).

Muitos tipos de corantes produzem carcinogenicidade e induzem desordens genéticas em seres humanos. Em alguns testes de genotoxicidade, muitos produtos químicos carcinogênicos foram encontrados em animais. Alguns dos corantes também são capazes de causar diferentes tipos de aberrações cromossômicas (KHAN, 2020).

A polaridade do corante e o tamanho das moléculas são fatores essenciais para a permeabilidade do composto pela membrana celular. Para a maioria dos agentes carcinogênicos a espécie ativa é um eletrófilo, que em contato com o DNA pode formar ligações covalentes com os nucleófilos presentes em sua estrutura, geralmente nitrogênio, oxigênio ou carbono (CHRISTIE, 2007).

3.1.1 Azo Corantes

Azo Corantes são representados pelo grupo cromóforo azo ($-N=N-$) presente em sua estrutura e geralmente contêm moléculas aromáticas ligadas a ambos os átomos de nitrogênio. A molécula corante, no entanto, pode conter apenas um grupo aromático e outro composto aceptor de elétrons, cuja estrutura apresenta um substituinte que se comporta como auxocromo. Auxocromos são grupos funcionais que alteram a capacidade de absorção de luz pela estrutura, sendo o $-OH$ e o $-NH_2$, os exemplos mais comuns de auxocromos (TUNÇ; GÜRKAN; DUMAN; 2012; HUNGER *et al.*, 2003).

Corantes cujo grupo cromóforo está ligado apenas a substituintes aromáticos, como benzeno e naftaleno, são denominados azo corantes carbocíclicos ou azo corantes heterocíclicos, caso possuam um ou mais grupos heterocíclicos. A forma mais estável da estrutura molecular dos azo corantes tem configuração trans ao invés de cis.

Azo corantes correspondem a cerca de 70% da produção total de corantes comerciais e são uma das classes mais estudadas no mundo. Azo corantes são substâncias capazes de prover alta intensidade de cor, duas vezes mais intensa do que no caso das antraquinonas. A maior importância comercial dos azo corantes está relacionada a seu custo-benefício superior às outras classes de corantes e pigmentos (RAWAT *et al.*, 2018; CHRISTIE, 2001).

A versatilidade da química envolvida na síntese de azo corantes implica em um número elevado de corantes produzidos. Em escala industrial os processos são diretos, fazendo uso de plantas químicas capazes de realizar diversas funções na rota sintética, geralmente com altos rendimentos de produção, pouco consumo de energia e baixos custos (WANG; HUANG; XU, 2018).

Azo corantes são sintetizados visando estabilidade fotolítica e resistência à maioria dos agentes oxidantes. Sua presença no ambiente se tornou uma grande preocupação por serem altamente recalcitrantes a métodos convencionais de tratamentos de água. A maioria desses compostos demonstra respostas mutagênicas em culturas celulares de mamíferos. Tais efeitos são resultado da ação da molécula ou dos produtos oriundos da clivagem do cromóforo (AYED *et al.*, 2017; YUSUF, 2018; GREGORY, 1991).

A clivagem de alguns azo corantes pode produzir aminas aromáticas como subprodutos, as quais sob as condições adequadas resultam em íons nitrênio (R_2N^+), um eletrófilo altamente reativo, capaz de reagir com os nucleófilos presentes no DNA (CHRISTIE, 2014).

Bactérias presentes na pele humana são capazes de metabolizar azo corantes, como o Direct Blue 14, produzindo metabólitos contendo o-toluidina, uma amina aromática de caráter carcinogênico. As bactérias *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis* e *Pseudomonas aeruginosa* presentes na derme são exemplos de microrganismos capazes de realizar azo-redução de corantes como Methyl Red e Orange II, produzindo N,N-dimetil-p-fenilenodiamina e ácido 2-aminobenzoico como subprodutos (STINGLEY *et al.*, 2010; PLATZEK *et al.*, 1999).

3.2 Tecnologias de Tratamento de Efluentes

3.2.1 Adsorção

Adsorção é um fenômeno de superfície que pode ser definido como uma operação unitária que se baseia na utilização das forças de superfície de materiais sólidos para a concentração de alguma substância sobre o mesmo (BAJPAI; RAJPOOT, 1999).

A adsorção é um processo de remoção eficiente cuja aplicação está baseada nas características físico-químicas do adsorvato e sua interação com a superfície do sólido. Tem ampla utilização em processos de descolorização de água e apresenta performance superior a outros métodos de tratamento, como floculação e separação por membrana. A principal vantagem da adsorção está na possibilidade de regeneração do adsorvente para reuso em novos ciclos (ZHANG *et al.*, 2019).

Entre os adsorventes destacam-se as zeólitas, as quais são aluminossilicatos hidratados com estrutura em multicamadas. As vantagens destes materiais incluem relativa abundância na natureza, custos reduzidos, baixa toxicidade e uma grande área superficial. As estruturas das zeólitas são naturalmente cristalinas e microporosas (ZHOU *et al.*, 2019).

A eficácia da adsorção de corantes por zeólitas é resultante da capacidade desse aluminossilicato de realizar trocas catiônicas. No entanto, apresenta baixa eficiência na adsorção de ânions e de compostos orgânicos, sendo necessárias ativações via pré-tratamentos ácidos, básicos ou por impregnação com surfactantes (WANG; PENG, 2010).

O carvão ativado é outro sólido bastante estudado na adsorção de corantes têxteis, podendo ser produzido a partir de resíduos vegetais ricos em celulose e lignina. Apesar da disponibilidade de matéria-prima, a eficiência do adsorvente depende da qualidade do carbono utilizado e das características do efluente a ser tratado. A taxa de remoção aumenta à medida que há incremento da dosagem do adsorvente, porém sua grande desvantagem está na dificuldade de recuperação do material, o que torna o processo relativamente caro (GONZÁLEZ; VILLALOBOS; CID, 2019; ROBINSON *et al.*, 2001).

3.2.2 Processos Oxidativos Avançados

Os rejeitos industriais apresentam componentes orgânicos e inorgânicos de concentrações não definidas e que geram danos socioambientais quando descartados sem o devido tratamento (VORONTSOV, 2019).

Processos oxidativos avançados são uma alternativa no tratamento de efluentes e seus componentes orgânicos. Os POAs se baseiam na geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), espécies químicas altamente reativas e não seletivas que reagem com produtos orgânicos, levando à completa mineralização desses componentes em CO_2 e H_2O (KAVITHA; PALANIVELU, 2004; PARSONS, 2004).

3.2.2.1 Ozonização

A ozonização é um processo bastante utilizado em alguns países para tratamento de água visando melhorar características de cor, sabor e biodegradabilidade dos efluentes tratados.

O ozônio também é usado na remoção de poluentes recalcitrantes presentes em efluentes industriais. Durante o processo de oxidação, os compostos poluentes podem ser oxidados pela ação do gás ou por ação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) gerados pela decomposição do O_3 em meio alcalino. O ozônio é altamente seletivo e reage preferencialmente com olefinas, aromáticos e aminas (HOIGNÉ; BADER, 1983; FU *et al.*, 2019).

A ozonização é um eficiente método de pré-tratamento que auxilia na biodegradação de corantes presentes em efluentes, reduzindo a toxicidade e favorecendo a completa remoção dos contaminantes. O tratamento via O_3 tem alto poder oxidante, mesmo em baixas concentrações (VENKATESH; VENKATESH; QUAFF, 2017).

Apesar do elevado poder oxidante, a ozonização não é eficiente na degradação de corantes dispersos e Vat, sendo necessário um tempo elevado para degradação. A oxidação das ligações duplas de alguns corantes resulta em azobenzenos e compostos carbonílicos. A estrutura de azo corantes influencia diretamente na cinética reacional com O_3 . Estruturas contendo anel naftalênico são mais rapidamente oxidadas, se comparadas a estruturas contendo anel benzênico. Geralmente o tratamento de efluentes por uso de O_3 necessita de processos adicionais para obtenção de resultados satisfatórios (SOUZA; BONILLA; SOUZA, 2010).

Algumas reações envolvendo o ozônio estão representadas pelas Equações 1 a 7 a seguir. A Equação 6 apresenta a geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) a partir do ozônio, enquanto a Equação 7 mostra a degradação do anel benzênico por ozonização.



3.2.2.2 Oxidação fotolítica

Tecnologias fotoquímicas têm se destacado sobre outros métodos convencionais de tratamento de poluentes, como ozonização e adsorção, devido às vantagens de serem mais limpas, exigirem processos menos sofisticados e por dispensarem tratamento ou pós-tratamento adicional. A oxidação fotolítica é um processo de oxidação avançada que se baseia na geração de radicais $\cdot\text{OH}$ para eliminação de contaminantes. Os agentes ativos da oxidação geralmente são gerados a partir da fotólise do H_2O_2 , como mostra a Equação 8:



O uso de H_2O_2 como oxidante exibe vantagens como miscibilidade em água, estabilidade, disponibilidade comercial, simplicidade de operação, ausência de problemas de transferência de fases e baixo custo (SKODIC *et al.*, 2017; PARSONS, 2004).

Alternativamente aos processos de tratamento de efluentes têxteis como precipitação e adsorção, o tratamento fotolítico não produz lodo e dispensa a necessidade de regeneração de materiais. Os radicais gerados pela irradiação de luz UV sobre H_2O_2 apresentam potencial de redução de 2,05 V maior que o do cloro (Cl_2). Além disso, há a possibilidade de realizar o processo em condições ambientais e garantir a completa mineralização de carbono orgânico a CO_2 (BANAT *et al.*, 2005).

3.2.2.3 Degradação fotocatalítica

Dentre as técnicas disponíveis para tratamento de efluentes, a fotocatalise é outro processo eficiente na degradação de corantes em meio aquoso. Materiais semicondutores, como TiO_2 , SnO_2 , CdS , ZnS , ZnO , SiO_2 e WO_3 têm sido amplamente utilizados como catalisadores para tratamentos ambientais em corpos de água (BHUVANESWARI *et al.*, 2020).

Uma representação geral da degradação fotocatalítica é mostrada na Equação 9, na qual E_{bg} é a energia correspondente ao *band-gap*, ou intervalo de banda, do semicondutor:



Tomando como base as tecnologias limpas, a fotocatalise tem ganhado expressivo interesse, primariamente com foco no uso de TiO_2 , que se apresenta como um catalisador versátil por apresentar baixa toxicidade, baixo custo e estabilidade térmica e química. O TiO_2 possui um grande intervalo de banda (3,0 a 3,2 eV) que é ativado sob radiação UV.

Uma desvantagem no uso do TiO_2 está na sua sensibilidade a radiação UV. Entretanto, visando melhorar seu desempenho, alternativas como a dopagem com não metais, metais nobres e deposição de metais de transição, têm produzido bons resultados catalíticos (ROSU *et al.*, 2017; ADLY; EL-DAFRAWY; EL-HAKAM, 2019).

3.2.2.4 Oxidação eletroquímica

A oxidação anódica é um processo oxidativo avançado eficiente no tratamento de águas residuárias e efluentes. Sua vantagem se baseia no baixo consumo de produtos químicos e ausência de lodo gerado após tratamento de poluentes. A reação de oxidação anódica da água ocorre com geração de radicais $\cdot\text{OH}$, de acordo com a Equação 10 a seguir. Esses radicais não são seletivos para a maioria dos compostos orgânicos (SONG *et al.*, 2010).



Por outro lado, o aspecto crítico da oxidação anódica está no consumo elevado de energia devido às reações laterais (Equações 11 a 13) que ocorrem no meio e que diminuem sua eficiência (PARSONS, 2004).



Anodos ativos como a platina favorecem a formação de radicais superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) com poder oxidante inferior ao $\cdot\text{OH}$. Esses anodos convertem compostos aromáticos em ácidos carboxílicos de cadeias curtas. No entanto, anodos não ativos, como PbO_2 , possuem altos valores de sobrepotencial, permitindo a completa mineralização dos poluentes aromáticos (SANTOS *et al.*, 2019).

3.2.2.5 Processo Fenton

Dentre os POAs, o processo Fenton tem proeminência por sua aplicabilidade no tratamento de contaminantes em meio aquoso e no solo. O processo convencional em fase homogênea utiliza um ou mais agentes oxidantes (H_2O_2 e/ou O_2) e um catalisador (sal de metal ou óxido metálico), enquanto o processo foto-Fenton ainda envolve irradiação por luz visível ou UV (ZHU *et al.*, 2019; DEMARCHIS *et al.*, 2015).

A reação Fenton produz uma série de radicais livres, que podem reagir com a maioria dos compostos orgânicos. Os reagentes chaves da reação, H_2O_2 e $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ são de baixo custo, relativamente abundantes e não são tóxicos.

A completa mineralização dos compostos orgânicos a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos necessitaria de um montante de reagentes que eliminariam a vantagem do custo-benefício associada ao processo Fenton. No entanto, a degradação parcial reduz a toxicidade dos poluentes e aumenta sua biodegradabilidade (KAVITHA; PALANIVELU, 2004).

O mecanismo tradicionalmente atribuído ao processo Fenton ocorre pela reação do Fe^{2+} dissolvido com H_2O_2 em meio acidificado com consequente oxidação do metal a Fe^{3+} e a geração de radicais $\cdot\text{OH}$ altamente reativos. A reação é espontânea e pode ocorrer sem a presença de luz (ZHU *et al.*, 2019).

As Equações 14 a 19 mostram as principais reações do processo Fenton:



Fonte: Parsons (2004).

A reação 14 é mais rápida do que as reações 15 e 16, pois a redução do Fe^{3+} é muito lenta comparada a oxidação do Fe^{2+} , interferindo na atividade catalítica (GAO *et al.*, 2019).

Grande parte dos agentes oxidantes fortes não é constituída por radicais livres. No entanto, entre as espécies radicalares, o $\cdot\text{OH}$ é o agente oxidante mais poderoso, superado apenas pelo flúor (Tabela 2).

Tabela 2 – Potencial de redução de espécies oxidantes comuns.

Espécies	Potencial de redução (V)
F_2	2,87
$\cdot\text{OH}$	2,80
O_3	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^+$	1,78
$\cdot\text{OOH}$	1,70
$\text{MnO}_4^-/\text{H}^+$	1,51
ClO_2	1,57
Cl_2	1,36

Fonte: Adaptado de Malik, Ghaffar e Malik (2001).

As reações que ocorrem entre radicais livres e compostos orgânicos acontecem pela subtração de átomos de H de ligações C–H, N–H ou O–H e a adição de HO em ligações insaturadas, como $-\text{C}=\text{C}-$ ou em anéis aromáticos (HE *et al.*, 2016).

Quando os reagentes necessários para a reação estão dissolvidos em apenas uma fase diz-se que o processo é homogêneo. A utilização do processo homogêneo tem sido limitada por inconveniências como a impossibilidade do reuso do catalisador, necessidade de meio acidificado (pH de 2,0 a 3,0) para evitar precipitação do ferro, perda de H_2O_2 para geração de O_2 e a geração de lodos contendo cargas elevadas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Para o tratamento de solos, a limitação do método convencional resultante do pH acidificado prejudica características como a qualidade, compatibilidade com a vegetação e biodegradabilidade (VORONTSOV, 2019; WANG *et al.*, 2018; USMAN *et al.*, 2012).

As fontes de Fe sólidas usadas como catalisadores na reação Fenton podem ser óxidos de ferro (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) ou materiais sólidos incorporados com Fe (carvão ativado, zeólitas, nanotubos de carbono). Se a reação ocorre por intermédio de material sólido ela é denominada reação Fenton heterogênea.

Reações heterogêneas são particularmente interessantes, uma vez que o Fe permanece na fase sólida e o uso desses catalisadores elimina a necessidade de soluções altamente acidificadas, como ocorre na reação homogênea. O processo heterogêneo garante a estabilidade do metal na estrutura do catalisador e ainda pode efetivamente produzir $\cdot\text{OH}$ a partir da clivagem de H_2O_2 , contornando a formação de lodos (ZHU *et al.*, 2019).

Em alguns sistemas de reação heterogênea, catalisadores à base de ferro servem como fonte de dissolução do metal no meio aquoso em soluções acidificadas. À medida que o pH de um sistema diminui, a lixiviação do metal aumenta e, conseqüentemente, a ativação do H_2O_2 e a degradação do composto orgânico tornam-se mais rápidas (HE *et al.*, 2016).

Alguns materiais à base de Fe são estáveis e sofrem baixa lixiviação, como nanopartículas de Fe^0 e óxidos de ferro. No entanto, a maioria dos catalisadores apresenta o metal na forma Fe^{3+} , sendo sua redução a Fe^{2+} a etapa crítica, pois determina a eficiência e continuidade da reação. Comparada à interação $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, a redução $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ é extremamente lenta (MATTA; HANNA; CHIRON, 2007; PARSONS, 2004).

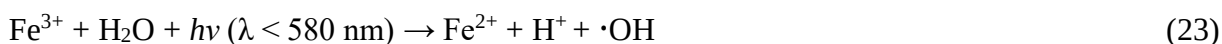
A reação Fenton heterogênea é um fenômeno que depende da concentração de H_2O_2 sobre o sólido e na solução. Não existe consenso sobre o mecanismo de reação, porém é razoável considerar que ocorra conforme as Equações 20, 21 e 22, descritas a seguir.

Kwan e Voelker (2003) após avaliarem a cinética de geração de $\cdot\text{OH}$ por um catalisador sólido à base de Fe, propuseram um mecanismo de reação que inicia pela adsorção de H_2O_2 sobre a superfície do sólido (Equação 20), seguida pela redução do Fe^{3+} e pela geração de radical hidroperoxila (Equação 21). O H_2O_2 reage com Fe^{2+} , oxidando-o a Fe^{3+} e produzindo o radical $\cdot\text{OH}$ (Equação 22).



O radical $\cdot\text{OOH}$ também tem participação na degradação de contaminantes, no entanto é menos reativo que o radical $\cdot\text{OH}$ (MATTA; HANNA; CHIRON, 2007).

A reação Fenton, apesar de ocorrer na ausência de luz, torna-se menos eficiente à medida que os íons Fe^{2+} dissolvidos são convertidos a Fe^{3+} . Uma maneira de contornar a deficiência no processo é o uso conjunto de irradiação com luz UV, a qual origina radicais $\cdot\text{OH}$ pela foto-redução dos íons Fe^{3+} (Equação 23) e pela fotólise do H_2O_2 (Equação 24). Os íons Fe^{2+} produzidos pela foto-redução reagem novamente com H_2O_2 produzindo mais radicais $\cdot\text{OH}$ e íons Fe^{3+} , dando continuidade ao ciclo reacional (RUPPERT; BAUER, 1993).



O processo foto-Fenton apresenta melhor efeito de degradação quando realizado em pH ácido ($\sim 3,0$), onde os íons Fe^{3+} são muito solúveis e os íons Fe^{2+} são mais fotoativos. O uso de luz solar tem sido uma alternativa para a redução de custos, porém oferece menor degradação dos componentes orgânicos, visto que a luz UV corresponde somente a cerca de 4-5% da energia solar (AMETA; AMETA, 2018; GAO *et al.*, 2019).

A reação realizada sob irradiação de luz UV reduz a alta carga de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nos lodos formados durante a reação homogênea, uma vez que ocorre a foto-redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} . Complexos estáveis podem ser formados por componentes já presentes no meio como os íons oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) que produzem ferrioxalato ($\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$). O complexo, sob irradiação solar, produz radicais capazes de degradar poluentes orgânicos, uma vez que consegue utilizar um intervalo maior do espectro da luz, diferentemente do TiO_2 (LUMBAQUE *et al.*, 2019; RAMIREZ, 2010; SELVAM; MURUGANANDHAM; SWAMINATHAN, 2005).

O uso da magnetita (Fe_3O_4) como catalisador sólido no tratamento de contaminantes na reação foto-Fenton, tem ganhado destaque pela facilidade na operação, baixo custo, facilidade de separação e sua não toxicidade. O Fe^{2+} presente na estrutura octaédrica catalisa a geração de radicais $\cdot\text{OH}$, convertendo-se a Fe^{3+} e mantendo sua posição na estrutura cristalina (GONG; DANG, 2019).

Alguns semicondutores tipo BiVO_4 e TiO_2 sob irradiação UV podem transferir seus elétrons para catalisadores sólidos, reduzindo a espécie Fe^{3+} e acelerando o processo de regeneração de Fe^{2+} com consequente aumento da eficiência do processo foto-Fenton (ZHU *et al.*, 2018).

3.3 Óxidos de Ferro na Reação Fenton

Sistemas de Fe suportados são caracterizados pela imobilização de íons de Fe em superfícies sólidas, de forma que sua eficiência depende de fatores com área superficial, acidez, morfologia e superfície química. A impregnação de Fe em superfícies sólidas de alta porosidade e a presença de sítios ácidos ativos aumentam a eficiência na degradação de contaminantes, além do que esses materiais apresentam elevada estabilidade.

A eficiência de alguns catalisadores é limitada pelo pH inicial da solução, de forma que valores próximos à neutralidade fornecem baixa degradação e mineralização dos compostos orgânicos (SABLE; PANCHANGAM; LO, 2018).

A dispersão dos íons de Fe na superfície do sólido é um fator que interfere na eficiência de degradação. Catalisadores que apresentam alta concentração de íons causam o bloqueio dos poros, impedindo a interação do componente orgânico com sua superfície e, consequentemente, diminuindo a degradação dos contaminantes. Catalisadores de Fe suportados apresentam sensibilidade a ataque de íons oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), gerando complexos e queda de eficiência (GHIME; GHOSH, 2017).

Suportes à base de Si e Fe apresentam boa estabilidade à lixiviação, devido à ligação Si–O–Fe. A composição química da superfície do material sólido garante a efetiva degradação dos poluentes, pois os contaminantes adsorvidos são mais facilmente atacados pelos radicais $\cdot\text{OH}$ (RUBEENA *et al.*, 2018).

Adicionalmente, óxidos de Fe têm sido usados com destaque em sistemas Fenton. Esses óxidos são compostos comuns na natureza e facilmente sintetizados em laboratório, estando presentes nos mais variados locais do planeta: biosfera, hidrosfera e litosfera. A consequência dessa alta disponibilidade sobre o globo está relacionada ao grande interesse de diversas áreas da ciência, buscando aplicabilidade para estes materiais.

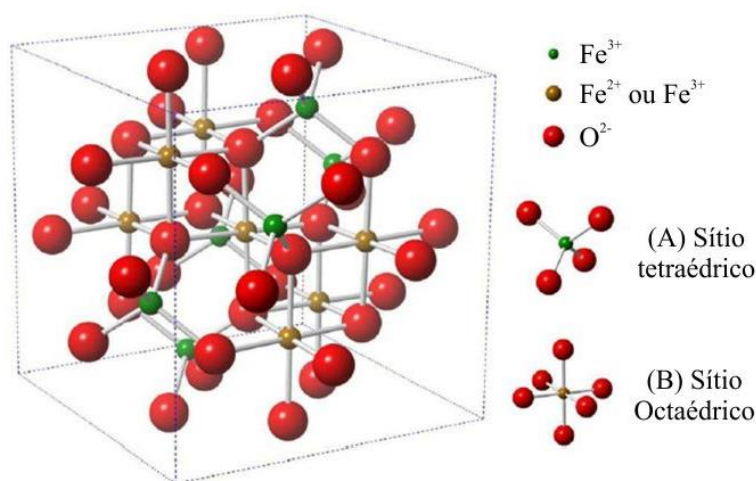
Óxidos, hidróxidos e óxidos-hidróxidos são classes pertencentes ao grupo de óxidos de Fe. Essas substâncias são constituídas de átomos de Fe junto a átomos de O ou grupos OH, formando matrizes compactas, onde o Fe é circundado por ânions. Os óxidos se diferenciam pelo arranjo de suas unidades estruturais básicas.

Óxidos de ferro se tornaram uma alternativa com vistas à remediação ambiental, principalmente no tratamento de águas residuárias. Os custos relativamente baixos e sua alta disponibilidade os tornam espécies promissoras. As alternativas para o uso compreendem, além das reações Fenton, os tratamentos por adsorção ou degradação fotocatalítica, entre outros (KHATAEE; GHOLAMI; SHEYDAEI, 2016).

As principais formas apresentadas na literatura envolvem a hematita (α -Fe₂O₃, hexagonal e antiferromagnética) a magnetita (Fe₃O₄, cúbica e ferromagnética), a maghemita (γ -Fe₂O₃, cúbica ou tetragonal e ferromagnética) e a goetita (α -FeO(OH), ortorrômbica e antiferromagnética), conforme relatado por Cornell e Schwertmann (2003).

A magnetita (Fe₃O₄) é um óxido de ferro que possui uma estrutura em espinélio inverso (do tipo AB₂O₄) com empacotamento cúbico de face centrada para o oxigênio e sítios octaédricos e tetraédricos ocupados por cátions de ferro, como mostra a Figura 2.

Figura 2 – Estrutura de espinélio inverso AB₂O₄ da magnetita.



Fonte: Adaptado de Galvão *et al.* (2016).

Nanopartículas de Fe_3O_4 representam um dos grandes interesses tecnológicos e científicos, graças a suas características magnéticas e elétricas. Os elétrons podem saltar entre os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , o que rende ao material tais características (SUN; ZENG, 2002).

A ampla aplicação dessas nanopartículas magnéticas inclui o armazenamento de dados de alta densidade, aplicação em dispositivos eletrônicos, uso médico e catálise (CAI; WAN, 2007).

A magnetita exibe algumas características que são de extrema importância para a reação Fenton: contém íons de Fe^{2+} necessários para a reação e sua estrutura octaédrica consegue acomodar ambos os cátions de Fe, possibilitando a reversibilidade dos íons Fe^{3+} a Fe^{2+} , além de possuir capacidade para ativar H_2O_2 (HOU *et al.*, 2014).

Compósitos à base de Fe_3O_4 e carbono apresentam características únicas, devido a sua atividade catalítica e propriedades magnéticas. Apresentam elevada área superficial, que aumenta a atividade catalítica, e sua sensibilidade a campos magnéticos favorece a separação do meio reacional e a possibilidade de reuso em bateladas consecutivas (ZHOU *et al.*, 2015).

A magnetita pode ser considerada um dos óxidos mais eficientes para aplicação Fenton. Suas nanopartículas desempenham importante papel no tratamento de contaminantes orgânicos halogenados, nitroaromáticos e corantes (SUN; LEMLEY, 2011).

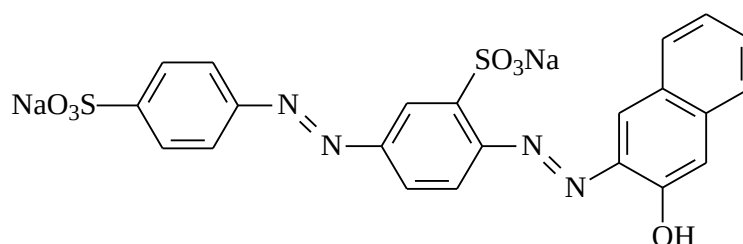
4 MATERIAL E MÉTODOS

Nesta seção são relatados os reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho, a metodologia de síntese e as técnicas de caracterização dos catalisadores de Fe. Além disso está apresentada também a metodologia de planejamento estatístico utilizado na otimização do processo de oxidação Fenton heterogênea do azo corante Acid Red 66 em meio aquoso.

4.1 Reagentes

O azo corante Acid Red 66 ($C_{22}H_{14}N_4Na_2O_7S_2$, 556,49 g/mol), conhecido comercialmente como *Ponceau BS* (Figura 3), foi fornecido pela Sigma-Aldrich e utilizado sem qualquer processo de purificação adicional. $Fe_2(SO_4)_3$ 99%, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 99% e NH_4OH 28% com grau analítico foram fornecidos pela Vetec[®]. H_2O_2 30% (m/m) estabilizado de grau analítico foi fornecido pela Êxodo Científica. O reagente foi submetido à avaliação do teor de peróxido de hidrogênio por permanganatometria antes do uso. A sacarose usada possui grau comercial e a água ultrapura (18,2 M Ω /cm) utilizada no preparo das soluções foi obtida de uma unidade de osmose reversa Purelab[®]. NaOH e H_2SO_4 de grau analítico usados no ajuste do pH das soluções aquosas foram também fornecidos pela Vetec[®].

Figura 3 – Estrutura química do azo corante Acid Red 66 (AR 66).



Fonte: Autor (2019).

4.2 Síntese dos Catalisadores

A síntese do nanocompósito magnético foi realizada de acordo com a metodologia adaptada de Liu *et al.* (2015) utilizando sulfato ferroso hepta-hidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 99% Vetec[®]), sulfato férrico anidro ($Fe_2(SO_4)_3$, 99% Vetec[®]), sacarose comercial e hidróxido de amônio (NH_4OH 28%, Vetec[®]).

A preparação do nanocompósito foi realizada em três processos por batelada. Cada lote utilizou aproximadamente 10,2 g de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e 3,6 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como fontes de Fe^{3+} e Fe^{2+} (razão molar de 1:4) e 21,0 g de sacarose. As fontes de Fe^{2+} , Fe^{3+} e sacarose comercial foram dissolvidas em 120 mL de água ultrapura, em seguida homogeneizadas. Após a completa mistura dos componentes a solução final foi alcalinizada ($\text{pH} = 12$) pela adição de 27 mL de NH_4OH 28%.

Posteriormente, a mistura com volume final de 127 mL foi transferida para um reator autoclave. O tratamento hidrotérmico foi executado a 150 °C por 24 h. Ao final de cada lote o reator foi deixado resfriar até temperatura próxima à ambiente. A mistura ($\text{pH} \sim 9,0$) foi então deixada em repouso para completa deposição do sólido no fundo do reator, visando melhor separação das partículas presentes no sobrenadante.

O precipitado obtido foi sucessivamente lavado com água ultrapura até a neutralidade das águas de lavagem e então separado do meio por um ímã. A fim de remover os excessos de sacarose e dos demais reagentes, o produto sintetizado foi exposto a diálise por seis dias usando membrana de acetato de celulose. O material ao final da lavagem foi seco por 24 h em estufa a 100 °C. Os sólidos resultantes foram homogeneizados em um volume único. O material assim obtido foi designado de FeNC.

Um material magnético contendo somente ferro e oxigênio (FeOx) foi preparado pelo mesmo procedimento excluindo-se, entretanto, a fonte de carbono.

A Figura 4 a seguir mostra o esquema geral da preparação do nanocompósito de ferro e carbono.

Figura 4 – Esquema geral de síntese do nanocompósito de ferro e carbono (FeNC).



Fonte: Adaptado de Paz (2019).

4.3 Caracterização

Os catalisadores foram inicialmente caracterizados segundo as técnicas de difração de raios-X (XRD), espectroscopia no infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (SEM/EDS), análise superficial por adsorção de N₂ a 77 K, distribuição do tamanho de partículas, potencial zeta e magnetização.

4.3.1 Difração de Raios-X (XRD)

Os nanocompósitos de Fe foram analisados por difratômetro de raios-X Rigaku Mini Flex II com radiação CuK_α de $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Os dados de intensidade foram obtidos a 2θ na faixa de 20-70°. Os padrões foram indexados usando os arquivos do banco de dados do Joint Committee of Powder Diffraction Standard (JCPDS). A caracterização por XRD foi realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Os espectros característicos dos catalisadores foram obtidos em espectrofotômetro Spectrum 100 FTIR da Perkin Elmer. As amostras foram preparadas sob forma de pastilha de KBr e a leitura foi realizada na região de 500-4000 cm⁻¹. Para as análises foram utilizados cerca de 10 mg dos catalisadores de Fe e 20 mg de KBr previamente seco e mantido a vácuo. Os espectros no FTIR foram obtidos no Laboratório de Tecnologia Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará Campus Fortaleza (IFCE).

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (SEM/EDS)

A morfologia dos materiais foi determinada em microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 FEG (SEM). O equipamento possui uma unidade para análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) que foi utilizada para a determinação da composição química da superfície dos catalisadores. As micrografias e quantificação da composição por EDS foram obtidas junto à Central Analítica da Universidade Federal do Ceará (UFC).

4.3.4 Propriedades Texturais

A determinação das propriedades texturais dos sólidos sintetizados (área superficial, diâmetro e volume de poros) via isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K foi realizada em aparelho ASAP 2420 da Micromeritics. As amostras foram inicialmente limpas por aquecimento a 150 °C durante 8 horas sob atmosfera de N₂.

A área superficial específica foi calculada por meio da equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e a distribuição do tamanho dos poros utilizou o modelo de Barrett, Joyner e Halenda (BJH). A análise foi realizada na Central Analítica da UFC.

4.3.5 Potencial Zeta e Tamanho de Partículas

As determinações do potencial zeta e do tamanho das partículas foram executadas em um sistema Zetasizer Nano ZS da Malvern. Para a análise foi produzida uma dispersão contendo cerca de 50 g das amostras em 50 mL de água ultrapura. As determinações foram realizadas no Laboratório de Tecnologia Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará Campus Fortaleza (IFCE).

4.3.6 Magnetização (VSM)

As características de magnetização dos materiais foram determinadas em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM). A análise foi realizada em equipamento Mini 5T Cryogenic Ltd. na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN). As curvas de magnetização foram obtidas à temperatura ambiente.

4.4 Estudos de Oxidação Fenton

Para os estudos de otimização das variáveis experimentais na oxidação Fenton heterogênea do azo corante Acid Red 66 foi empregado um planejamento fatorial expandido do tipo estrela.

Um planejamento fatorial estrela origina um modelo quadrático de interação entre as variáveis e a resposta de interesse a partir de um planejamento composto central de três partes: uma fatorial (ou cúbica), uma axial (ou estrela) e uma contendo pontos centrais.

A codificação de variáveis para a descrição do planejamento é descrita a partir da Equação 25:

$$VC = \frac{VR - VR(PC)}{\Delta VR} \quad (25)$$

VC é o valor codificado das variáveis, VR é o valor real, VR(PC) é o valor da variável no ponto central (média dos pontos -1 e +1) e ΔVR é a amplitude de variação (Equação 26):

$$\Delta VR = \frac{VR_{\text{máximo}} - VR_{\text{mínimo}}}{2} \quad (26)$$

As variáveis escolhidas para o estudo de oxidação Fenton heterogênea foram a dosagem de catalisador (x_1), a concentração de H_2O_2 (x_2), o pH inicial (x_3) e a concentração do corante (x_4). Preliminarmente, a eficiência de descoloração (Y, %) foi escolhida como resposta experimental de interesse.

A eficiência de descoloração foi calculada a partir das concentrações inicial e residual (pós-tratamento) do corante AR 66 (Equação 27), as quais foram determinadas por espectrofotometria UV-Vis usando a curva de calibração do azo corante a 510 nm.

$$Y\% = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) \times 100 \quad (27)$$

Y (%) é a eficiência de degradação-descoloração do corante, C_0 e C_f ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) são as concentrações inicial e final do corante.

A Tabela 3 apresenta o domínio experimental associado às variáveis ou fatores estudados na reação de oxidação Fenton do azo corante AR 66.

Tabela 3 – Domínio de variáveis no estudo de oxidação avançada Fenton do corante Acid Red 66 usando como catalisador o nanocompósito de ferro e carbono.

Variável	Unidade	Variável codificada	Nível				
			-2	-1	0	+1	+2
Dosagem de catalisador	$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	x_1	0,8	1,6	2,4	3,2	4,0
Concentração de H_2O_2	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	x_2	50	100	150	200	250
pH inicial	–	x_3	2,0	3,5	5,0	6,5	8,0
Concentração de corante	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	x_4	40	80	120	160	200

Fonte: Autor (2019).

A definição do domínio experimental para o planejamento foi realizada a partir de dados já disponíveis na literatura (CHEN et al. 2014, ELHALIL et al. 2016) e estudos prévios de adsorção com o catalisador sintetizado (PAZ *et al.*, 2020).

De acordo com Hassani *et al.* (2018) a oxidação apresenta melhores resultados quando realizada em meio ácido. O melhor intervalo de pH para a degradação deve acontecer entre 2,0 e 3,5. Shi *et al.* (2018) afirma que o pH é um fator importante na geração de radicais $\cdot\text{OH}$ necessários à reação Fenton, visto que um meio com pH superior a 7,0 resulta na queda da eficiência da reação Fenton heterogênea.

Testes preliminares foram realizados para determinar a condição ótima da concentração de H_2O_2 . Reações foram conduzidas em níveis fixos de dosagem do nanocompósito ($5,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), pH (3,0) e concentração de corante ($150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) na presença de peróxido em concentrações de 200, 300 e $450 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Os resultados obtidos foram de 97,3, 97,4 e 98,3% de degradação, respectivamente. Os valores demonstraram pouca variação na descoloração do corante ao se duplicar a menor concentração do oxidante, justificando seu nível máximo em $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Os ensaios oxidativos realizados com o catalisador FeNC foram executados em duplicata, conforme a Tabela 4.

Tabela 4 – Matriz de experimentos das variáveis usadas na oxidação avançada Fenton do azo corante usando material FeNC como catalisador.

Ensaio	Variável			
	x ₁ (FeNC)	x ₂ (H ₂ O ₂)	x ₃ (pH)	x ₄ (Corante)
01	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0
02	+1,0	-1,0	-1,0	-1,0
03	-1,0	+1,0	-1,0	-1,0
04	+1,0	+1,0	-1,0	-1,0
05	-1,0	-1,0	+1,0	-1,0
06	+1,0	-1,0	+1,0	-1,0
07	-1,0	+1,0	+1,0	-1,0
08	+1,0	+1,0	+1,0	-1,0
09	-1,0	-1,0	-1,0	+1,0
10	+1,0	-1,0	-1,0	+1,0
11	-1,0	+1,0	-1,0	+1,0
12	+1,0	+1,0	-1,0	+1,0
13	-1,0	-1,0	+1,0	+1,0
14	+1,0	-1,0	+1,0	+1,0
15	-1,0	+1,0	+1,0	+1,0
16	+1,0	+1,0	+1,0	+1,0
17	0,0	0,0	0,0	0,0
18	0,0	0,0	0,0	0,0
19	0,0	0,0	0,0	0,0
20	-2,0	0,0	0,0	0,0
21	+2,0	0,0	0,0	0,0
22	0,0	-2,0	0,0	0,0
23	0,0	+2,0	0,0	0,0
24	0,0	0,0	-2,0	0,0
25	0,0	0,0	+2,0	0,0
26	0,0	0,0	0,0	-2,0
27	0,0	0,0	0,0	+2,0
28	0,0	0,0	0,0	0,0
29	0,0	0,0	0,0	0,0

Fonte: Autor (2019).

Os ensaios utilizaram um volume fixo de 25 mL da solução do corante e foram realizados em shaker orbital MA 410 da Marconi[®] sob rotação de 150 rpm à temperatura ambiente (25 °C). O tempo de reação variou entre os ensaios e a degradação foi acompanhada até o momento em que a cinética de degradação não mostrava mais alteração significativa da concentração (absorbância) da solução do corante.

Ao final de cada reação, a solução contendo residual do corante foi submetida a leituras de absorvância por espectrofotômetro Evolution 60S® da Thermo Scientific. Uma curva de calibração para o AR 66 no UV-Vis (Anexo A) foi construída com a finalidade de determinar a concentração final do corante. O pH final das soluções tratadas foi medido em um potenciômetro Thermo Scientific Orion Dual Star.

A análise estatística dos dados e a otimização das variáveis foi realizada com o auxílio do pacote estatístico computacional STATISTICA StatSoft Inc. (2014), version 12.

Neste trabalho adotou-se um planejamento fatorial fracionário, o qual admite como desprezíveis os fatores de interação cúbica e quártica, de significâncias irrelevantes para o modelo. Desse modo, assume-se que a resposta experimental (eficiência de degradação, Y) seja calculada pela equação 28 (LUNDSTEDT *et al.*, 1998; WU; HAMADA, 2009).

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (28)$$

β_0 é o intercepto da função, β_i , β_{ii} , β_{ij} são os coeficientes dos fatores lineares, quadráticos e de interação dupla, respectivamente. O termo residual ε inclui todos os fatores de interação cúbica (x_i^3 , $x_i^2 x_j$ e $x_i x_j x_k$) e quártica (x_i^4 , $x_i^3 x_j$, $x_i^2 x_j^2$, $x_i^2 x_j x_k$ e $x_i x_j x_k x_l$).

4.5 Análises dos Produtos de Degradação

A caracterização dos produtos após os tratamentos oxidativos Fenton foi realizada a partir de determinação de absorção molecular no UV-Vis de algumas amostras selecionadas. Os espectros no UV-Vis foram obtidos em espectrofotômetro Evolution 60S® da Thermo Scientific.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de síntese e caracterização dos catalisadores, de degradação via oxidação Fenton do azo corante Acid Red 66 e de caracterização físico-química das soluções tratadas estão apresentados a seguir.

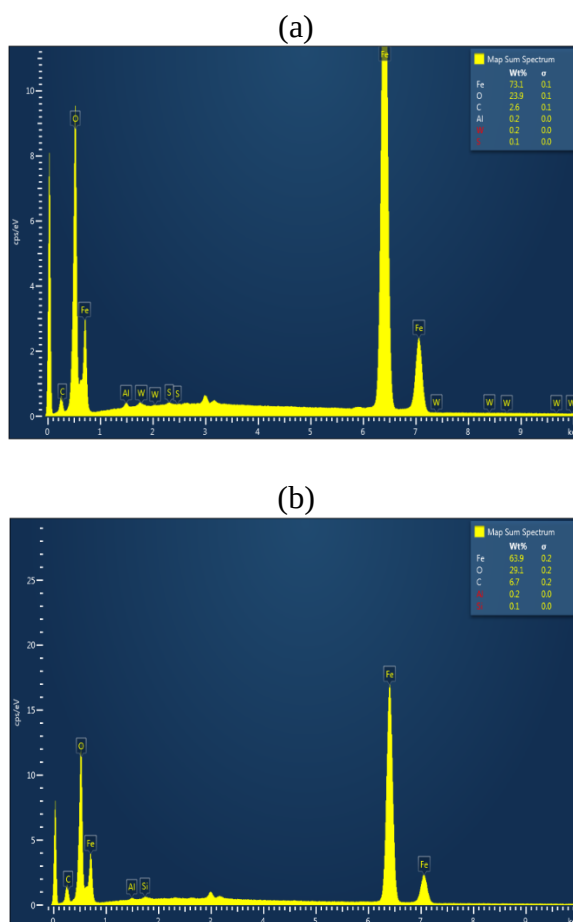
5.1 Síntese e Caracterização dos Catalisadores

5.1.1 Composição química, caracterizações cristalográficas e morfológicas

5.1.1.1 EDS

A análise por EDS foi realizada para determinar a composição química dos sólidos sintetizados. Os resultados obtidos estão dispostos na Figura 5 e na Tabela 5 a seguir.

Figura 5 – Espectro por EDS para os catalisadores (a) FeOx e (b) FeNC.



Fonte: Paz (2019) e autor (2019).

Tabela 5 – Composição química dos catalisadores sintetizados.

Amostra	Composição (%)			
	Fe	O	C	Outros
FeOx	73,1	23,9	–	3,0
FeNC	63,9	29,1	6,7	0,9

Fonte: Paz (2019) e autor (2019).

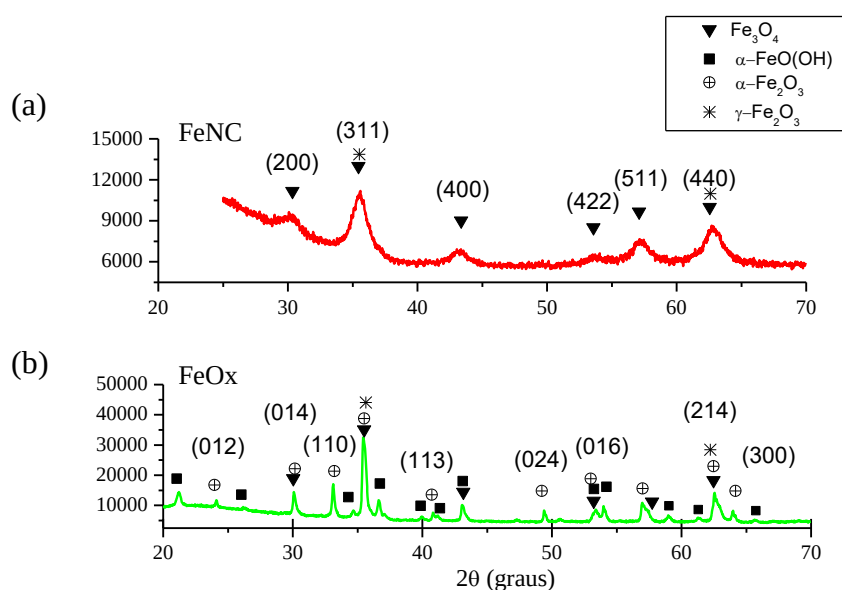
A análise elementar por EDS da composição superficial dos materiais sintetizados mostra teores de ferro e oxigênio de 73,1% e 23,9%, respectivamente (Tabela 5), os quais são próximos da composição teórica dos óxidos Fe_3O_4 (72,5% de Fe) e Fe_2O_3 (70% de Fe). Outras impurezas também foram observadas em menor quantidade e possivelmente são oriundas de contaminações durante a preparação. A partir dos espectros foi possível observar uma composição superficial de 6,7% de carbono na amostra do nanocompósito.

Em geral, os resultados sugerem que a composição seja representada por uma mistura de óxidos de ferro, decorrente do excesso estequiométrico usado durante a etapa de síntese, o que foi confirmado nos estudos de caracterização por difração de raios-X.

5.1.1.2 XRD

A Figura 6 apresenta os perfis por difração de raios-X das amostras sintetizadas.

Figura 6 – Difratogramas de raios-X para os catalisadores (a) FeNC e (b) FeOx.



Fonte: Paz (2019) e autor (2019).

Na Figura 6 os picos cristalográficos foram indexados a um padrão da fase cúbica de espinélio inverso do Fe_3O_4 (magnetita) correspondente ao arquivo JCPDS 85-1436 disponível na literatura, conforme descrito por Ramos *et al.* (2011).

Notadamente, observa-se também as formações de hidróxido e óxido-hidróxido de ferro, respectivamente $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{FeO}(\text{OH})$. Posteriormente, os primeiros hidróxidos ferrosos nuclearam e cresceram formando os óxidos-hidróxidos na presença de íons OH^- da solução de amônia e sacarose. Finalmente, os óxidos-hidróxidos foram convertidos em magnetita (Fe_3O_4) após tratamento hidrotérmico, o que também foi observado para o nanocompósito de FeNC, corroborando com os resultados descritos por Ian *et al.* (2004) e Cornell (1985).

Adicionalmente, os picos em $2\theta = 35,4^\circ$ (311) e $62,7^\circ$ (440) são atribuídos ao espinélio cúbico da maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), conforme o arquivo JCPDS 01-089-5892 e relatado por Castro *et al.* (2012). Em função dos picos largos de difração, os parâmetros de rede das fases de magnetita e maghemita no material FeNC estão intimamente relacionados e difíceis de serem resolvidos e diferenciados. Particularmente, símbolos de asteriscos foram usados no padrão de Fe_3O_4 para destacar a maghemita como impureza.

Diferentemente do observado no nanocompósito FeNC, a amostra de FeOx apresenta picos estreitos atribuídos ao crescimento uniforme das partículas e à redução da deformação na rede estrutural. O catalisador FeOx exibiu picos de baixa cristalinidade em 2θ de $21,5^\circ$, $33,5^\circ$, $36,9^\circ$, $41,4^\circ$, $53,5^\circ$ e $59,3^\circ$, correspondente aos planos (110), (130), (111), (210), (131) e (211) da fase $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ de estrutura hexagonal (goetita, JCPDS 03-0249), como relatados na literatura por Ian *et al.* (2004) e Rout *et al.* (2014).

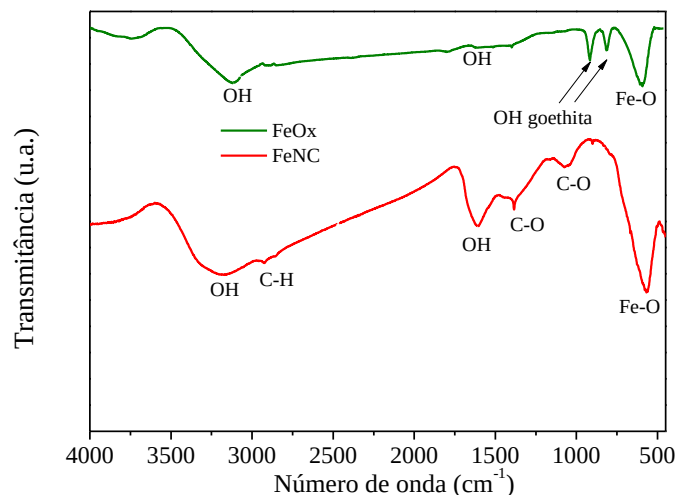
Adicionalmente, os picos em 2θ de $23,9^\circ$, $30,3^\circ$, $34,8^\circ$, $38,7^\circ$, $41,3^\circ$, $47,5^\circ$, $58,7^\circ$ e $63,6^\circ$ indexam os planos (012), (104), (110), (113), (024), (116), (214) e (300) e referem-se a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), conforme o arquivo JCPDS 33-0664. A formação da hematita no produto é atribuída ao excesso de íons Fe^{3+} durante a síntese, como observado também por Castro *et al.* (2012). Notadamente, os picos de difração das fases maghemita e magnetita também não podem ser descartados e diferenciados no sólido FeOx.

Em geral, os perfis por XRD das duas amostras preparadas indicam que o método de síntese nas condições de excesso estequiométrico originou uma mistura de óxidos de hematita, maghemita, magnetita e goetita, sendo a magnetita a fase predominante, com mais de 70% da composição.

5.1.1.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Os espectros no FTIR para os catalisadores estão mostrados na Figura 7 a seguir.

Figura 7 – Espectros no FTIR para os materiais FeOx e FeNC.



Fonte: Paz (2019) e autor (2019).

Na análise dos espectros no FTIR foram observadas as bandas a 3320 cm^{-1} e 1615 cm^{-1} relacionadas ao alongamento e flexão dos grupos O–H da água fisissorvida, ou também aos grupos OH ligados à superfície dos óxidos de Fe (IYENGAR *et al.*, 2014). Em todas as amostras foram observadas absorções a 550 cm^{-1} , as quais podem ser associadas às vibrações das ligações Fe–O em posições tetraédricas e octaédricas da magnetita.

As vibrações a 903 cm^{-1} e 800 cm^{-1} no catalisador de FeOx, por sua vez, são associadas ao alongamento e a flexão dos grupos O–H na estrutura da goetita (STOI; ISTRATI; PĂCURARIU, 2016). Estes resultados ratificam nas amostras a presença de uma mistura de óxidos de ferro, como visto por XRD para a amostra de FeOx.

Além disso, vibrações de alongamento dos grupos C–H são observadas em torno de 2918 cm^{-1} , enquanto as vibrações de estiramento simétricas e assimétricas em torno de 1522 cm^{-1} , 1337 cm^{-1} e 1065 cm^{-1} são atribuídas às bandas de grupos carbonílicos (LUO *et al.*, 2009).

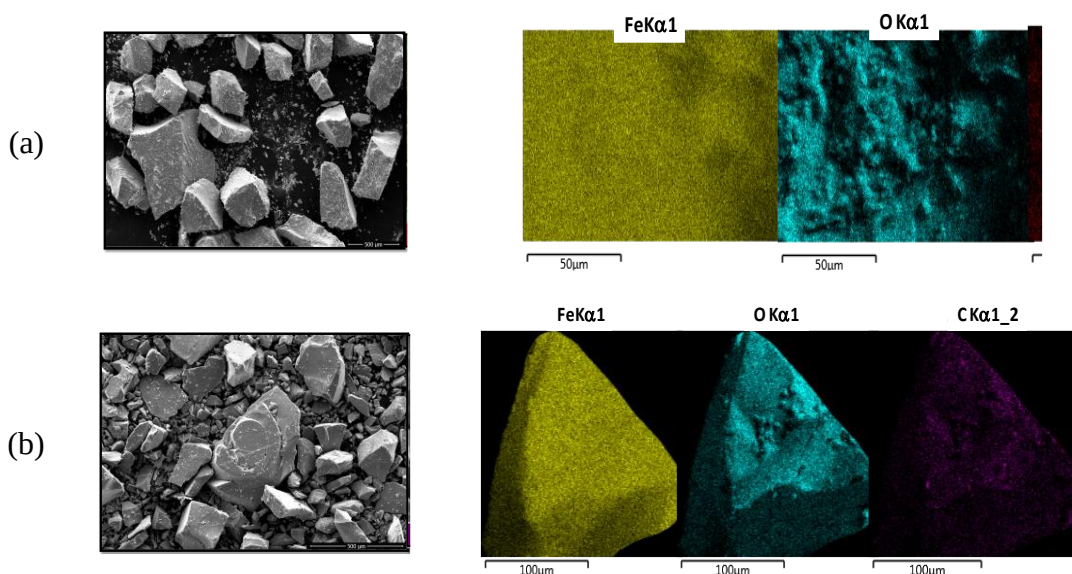
Estas bandas são provenientes da decomposição da sacarose, a qual foi usada como precursora das espécies de carbono dos nanocompósitos de Fe. Isso também sugere uma forte interação entre as espécies de carbono e as nanopartículas de Fe_3O_4 . Nesta condição, os espectros de FTIR sugerem a presença predominantemente de magnetita, com uma pequena quantidade de maghemita como impureza nos nanocompósitos.

As caracterizações estruturais por XRD e FTIR ratificam uma composição contendo uma mistura de óxidos representada pelo Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-FeO(OH)}$ em ambos os materiais. O material FeNC apresenta ainda carbono na sua estrutura.

5.1.1.4 Microscopia estrutural (SEM)

As análises por SEM foram realizadas visando conhecer os aspectos morfológicos dos catalisadores preparados (Figura 8).

Figura 8 – Imagens por SEM para os materiais (a) FeOx e (b) FeNC.



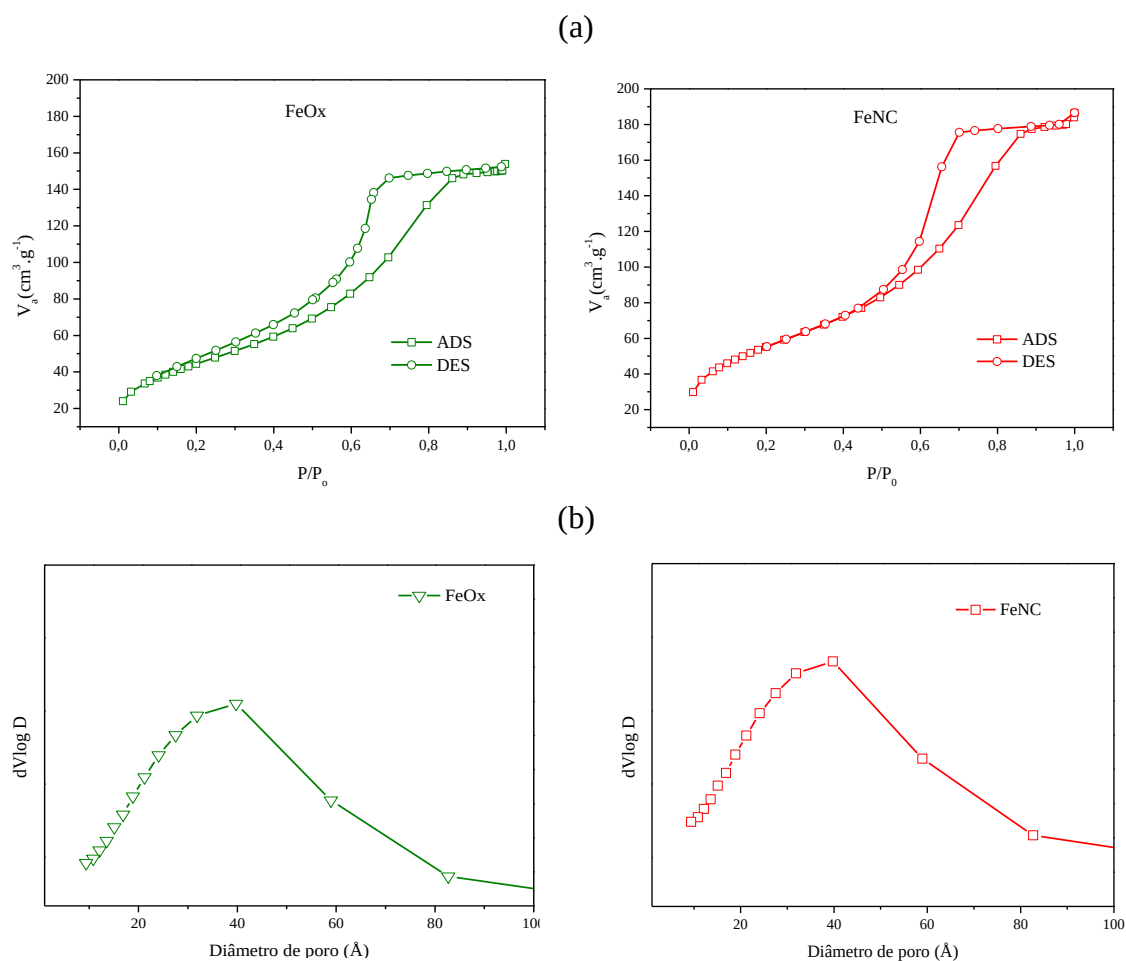
Fonte: Adaptado de Paz (2019).

A microscopia de FeOx mostra partículas de grandes tamanhos com superfícies irregulares e suaves. Uma imagem ampliada de uma partícula individual revela numerosos agregados de pequenas partículas. Com relação à amostra FeNC, observa-se uma morfologia semelhante, porém as partículas apresentam um maior grau de aglomeração.

5.1.1.5 Caracterização textural, magnética, potencial zeta e tamanho de partícula

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K para os catalisadores sintetizados exibiram uma isoterma do tipo IV com histerese H_4 em uma faixa de pressão relativa de 0,4 a 1,0 (Figura 9a), o que revela a presença de sólidos tipicamente mesoporosos (ZHANG *et al.*, 2013; ASLAM *et al.*, 2017; REDDY *et al.*, 2018).

Figura 9 – (a) Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K e (b) curvas de distribuição de poros para os materiais FeOx e FeNC.



Fonte: Paz (2019) e autor (2019).

A Tabela 6 a seguir apresenta as propriedades texturais dos sólidos sintetizados.

Tabela 6 – Propriedades texturais para os catalisadores sintetizados.

Amostra	Área superficial BET (m ² ·g ⁻¹)	Volume de Poros (cm ³ ·g ⁻¹)	Tamanho de poros (Å)
FeOx	163	0,23	27
FeNC	122	0,17	27

Fonte: Paz (2019) e autor (2019).

A área superficial BET e o volume de poros da amostra de FeOx são superiores às do nanocompósito de FeNC (Tabela 6), sugerindo que as espécies de carbono grafítica e amorfa causaram uma restrição ao acesso aos canais mesoporosos, ratificando assim que o ferro foi incorporado à estrutura e não depositado na superfície sólida. Em ambos os materiais os raios dos poros foram nitidamente distribuídos em uma faixa estreita localizada em torno de 27 Å (Figura 9b), revelando que a estrutura de poros não foi muito afetada pelas condições de síntese.

A Tabela 7 apresenta os valores de carga superficial e tamanho de partícula dos catalisadores sintetizados.

Tabela 7 – Medidas de potencial zeta e tamanho de partícula para os materiais FeOx e FeNC.

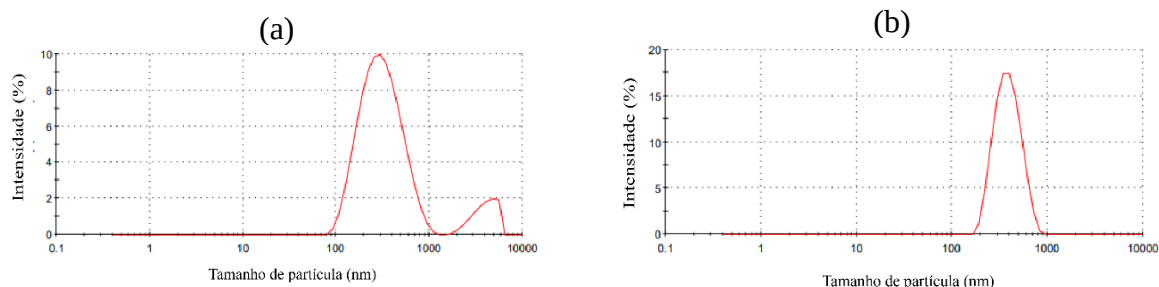
	Potencial zeta (mV)	Tamanho de partícula (nm)
FeOx	-5,56	299
FeNC	+10,8	360

Fonte: Paz (2019) e autor (2019).

Conforme a Tabela 7, a amostra de FeOx apresenta carga superficial negativa de -5,56 mV, a qual é semelhante ao valor de -5,1 mV relatado para a magnetita por Park *et al.* (2009). Segundo Erdemoğlu e Sarikaya (2006), a superfície da magnetita apresenta carga negativa em pH acima de 5. Diferentemente, o nanocompósito de FeNC apresenta uma superfície positivamente carregada de +10,8 mV.

A Figura 10 apresenta a distribuição de tamanho de partículas para os catalisadores sintetizados.

Figura 10 – Perfil de tamanho de partículas para os catalisadores (a) FeOx e (b) FeNC.

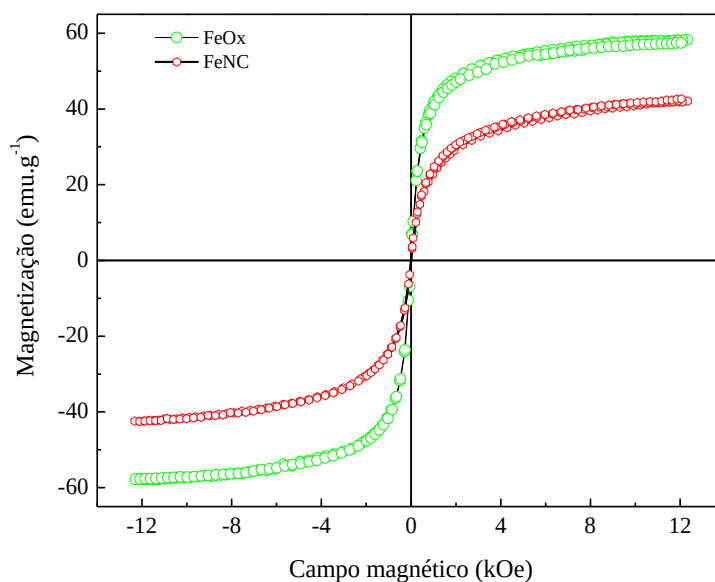


Fonte: Adaptado de Zetasizer software, Malvern Instrument Ltd. (2019).

De acordo com a Figura 10, os perfis de distribuição de tamanho apresentados confirmam a natureza nanodimensionada dos sólidos sintetizados. Os tamanhos médios encontrados são próximos aos valores encontrados por Favela-Camacho *et al.* (2019). Em termos, enquanto o material FeOx apresenta distribuição bimodal, o catalisador FeNC apresentou distribuição mais homogênea do tipo monomodal com pico centrado em aproximadamente 393 nm.

As curvas de histerese magnética ou de magnetização de saturação a temperatura ambiente para os materiais sintetizados estão apresentadas na Figura 11.

Figura 11 – Curvas de saturação magnética para os materiais FeOx e FeNC.



Fonte: Paz (2019) e autor (2019).

A amostra de FeOx revelou magnetização de $58 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, valor que é inferior ao de $92 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ relatado por Elsaidi *et al.* (2017) para a magnetita Fe_3O_4 , o que pode ser justificado pela presença de maghemita, hematita e goetita como fases minoritárias, as quais apresentam menor magnetismo, conforme relatado por Aslam *et al.* (2017). O nanocompósito FeNC apresentou magnetização ainda menor ($43 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$), o que pode ser atribuído ao efeito do carbono na composição.

5.2 Estudos de Oxidação Fenton Heterogênea

A análise dos dados via Planejamento Fatorial Experimental para o processo de oxidação avançada do azo corante Acid Red 66 foi realizada para avaliar o efeito do pH inicial, da concentração de H_2O_2 , da dosagem de catalisador e da concentração de corante sobre a eficiência de degradação do corante em estudo.

Os resultados da oxidação Fenton usando individualmente os catalisadores FeNC e FeOx estão apresentados na Tabela 8 a seguir:

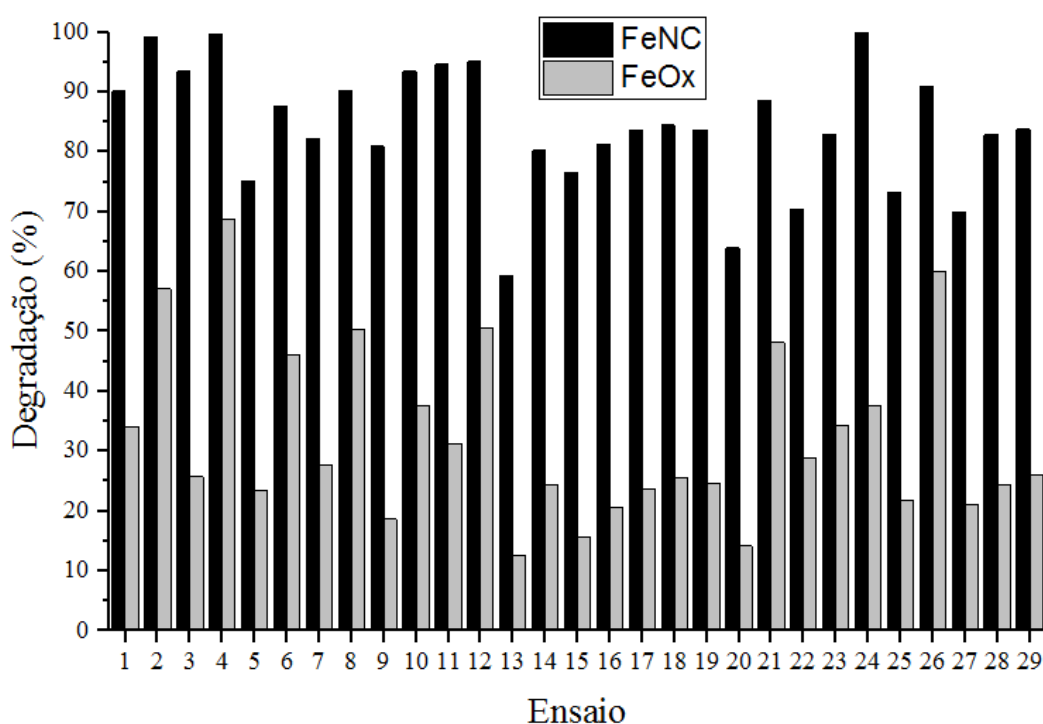
Tabela 8 – Eficiência de degradação, pH final e tempo de tratamento na degradação do corante Acid Red 66 usando o processo Fenton heterogêneo a 25 °C.

Ensaio	Catalisador ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	H_2O_2 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH inicial	Corante ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Tempo (min)	pH final		Degradação (%)	
						FeNC	FeOx	FeNC	FeOx
1	1,6	100	3,5	80	100	3,7	3,7	90,1	34,1
2	3,2	100	3,5	80	100	3,8	3,7	99,2	57,1
3	1,6	200	3,5	80	100	3,7	3,1	93,4	25,7
4	3,2	200	3,5	80	100	3,9	3,7	99,6	68,7
5	1,6	100	6,5	80	300	5,4	6,0	75,2	23,4
6	3,2	100	6,5	80	300	5,4	6,1	87,5	46,1
7	1,6	200	6,5	80	300	5,4	6,0	82,3	27,7
8	3,2	200	6,5	80	300	5,4	6,1	90,2	50,4
9	1,6	100	3,5	160	150	3,9	3,6	80,9	18,6
10	3,2	100	3,5	160	150	4,0	3,6	93,4	37,6
11	1,6	200	3,5	160	150	3,8	3,6	94,6	31,3
12	3,2	200	3,5	160	150	4,0	3,6	95,1	50,6
13	1,6	100	6,5	160	300	5,2	6,6	59,3	12,5
14	3,2	100	6,5	160	300	5,2	6,6	80,2	24,3
15	1,6	200	6,5	160	300	5,0	6,6	76,6	15,6
16	3,2	200	6,5	160	300	5,1	4,3	81,2	20,7
17	2,4	150	5,0	120	180	5,1	5,6	83,6	23,7
18	2,4	150	5,0	120	180	5,1	5,7	84,5	25,5
19	2,4	150	5,0	120	180	5,2	5,4	83,7	24,7
20	0,8	150	5,0	120	180	5,2	5,6	63,9	14,2
21	4,0	150	5,0	120	180	5,3	5,9	88,6	48,2
22	2,4	50	5,0	120	180	5,4	5,9	70,3	28,9
23	2,4	250	5,0	120	180	5,1	5,9	82,9	34,2
24	2,4	150	2,0	120	60	2,3	2,2	99,9	37,6
25	2,4	150	8,0	120	180	5,5	6,9	73,1	21,8
26	2,4	150	5,0	40	60	5,2	5,8	90,9	60,1
27	2,4	150	5,0	200	180	5,1	5,9	69,9	21,1
28	2,4	150	5,0	120	180	5,1	5,7	82,9	24,4
29	2,4	150	5,0	120	180	5,1	5,8	83,8	26,1

Fonte: Autor (2019).

Os resultados demonstraram uma eficiência significativamente maior do catalisador FeNC em relação ao catalisador FeOx, na degradação do azo corante Acid Red 66 pelo processo Fenton heterogêneo. A Figura 12 compara as eficiências de degradação usando os dois catalisadores segundo o planejamento experimental executado.

Figura 12 – Eficiência dos catalisadores FeNC e FeOx na degradação do azo corante Acid Red 66 pelo processo Fenton heterogêneo a 25 °C.



Fonte: Autor (2019).

Conforme a Figura 12, as degradações do azo corante sobre o material FeOx nas suas diferentes dosagens variaram entre 12,5% a 50,6%, para uma concentração elevada de $160 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Acid Red 66. A eficiência de degradação apresentou maiores valores, de 60,1% a 68,7%, a baixas concentrações (40 a $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) de corante, sendo a máxima conversão obtida nas maiores dosagens de catalisador ($3,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) e de H_2O_2 ($200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) sob meio ácido ($\text{pH} = 3,5$).

Por outro lado, as degradações do corante sobre o catalisador FeNC apresentaram, em mais de 82% dos ensaios realizados, valores superiores a 80% de remoção da espécie química poluente. Com base nestes resultados optou-se, dentro de uma perspectiva de aplicação ambiental, por executar o planejamento fatorial completo (Tabela 4) somente com o sólido FeNC.

De acordo com a Tabela 8 foram verificadas maiores taxas de degradação do corante para valores elevados de concentração de FeNC e de H₂O₂, associando-se a estas variáveis um valor baixo de pH inicial.

As elevadas degradações (> 90%) de corante para valores altos de concentração de cátions de ferro e de peróxido foram relatadas por Fernandes *et al.* (2018), em estudos sobre a degradação do azo corante Disperse Red 343 (DR 343), onde foi evidenciado que um pH inicial menor que 4,5 é ideal para o processo Fenton.

O ponto isoelétrico do Fe₃O₄ ocorre normalmente na faixa de pH de 6,5 a 6,8. Assim, presume-se que a superfície do Fe₃O₄ é carregada negativamente em condições alcalinas (SUN; LEMLEY, 2011), o que permite observar que a adsorção do azo corante Acid Red 66 é inibida nestas condições devido à repulsão eletrostática. Isso de fato foi observado, visto que a degradação do corante em pH = 8,0 não foi satisfatória, produzindo maiores taxas de descoloração somente com o uso de meio ácido.

A eficiência da oxidação do poluente orgânico depende fortemente da concentração de H₂O₂, uma vez que esta favorece a formação de radicais ativos ($\cdot$ OH). De um modo geral, a taxa de degradação foi aumentada pela elevação da quantidade de H₂O₂ adicionado, confirmando o relatado por Saleh e Taufik (2019).

À medida que a concentração de corante aumenta, faz-se necessário um maior tempo de tratamento para uma descoloração eficaz, com variação de 60 a 300 min. Esse aumento de concentração de corante não altera a concentração de radicais hidroxilas, portanto a taxa de descoloração exibe uma diminuição com o aumento da concentração de corante (TUNÇ; GÜRKAN; DUMAN, 2012).

A eficiência na degradação do poluente orgânico também foi dependente da dosagem de catalisador, uma vez que as nanopartículas de Fe₃O₄ possuíam uma atividade bastante relevante, acelerando a decomposição do H₂O₂ (CHEN *et al.*, 2014).

Os dados de entrada (dosagem de catalisador, concentração de peróxido de hidrogênio, pH inicial e concentração de corante) permitiram ao planejamento fatorial estimar os coeficientes de um modelo matemático descritivo do fenômeno.

A análise de variância (ANOVA) com nível de confiança de 95% ($p < 0,05$) para validação do modelo está apresentada na Tabela 9 a seguir. As variáveis significativas estão marcadas em negrito.

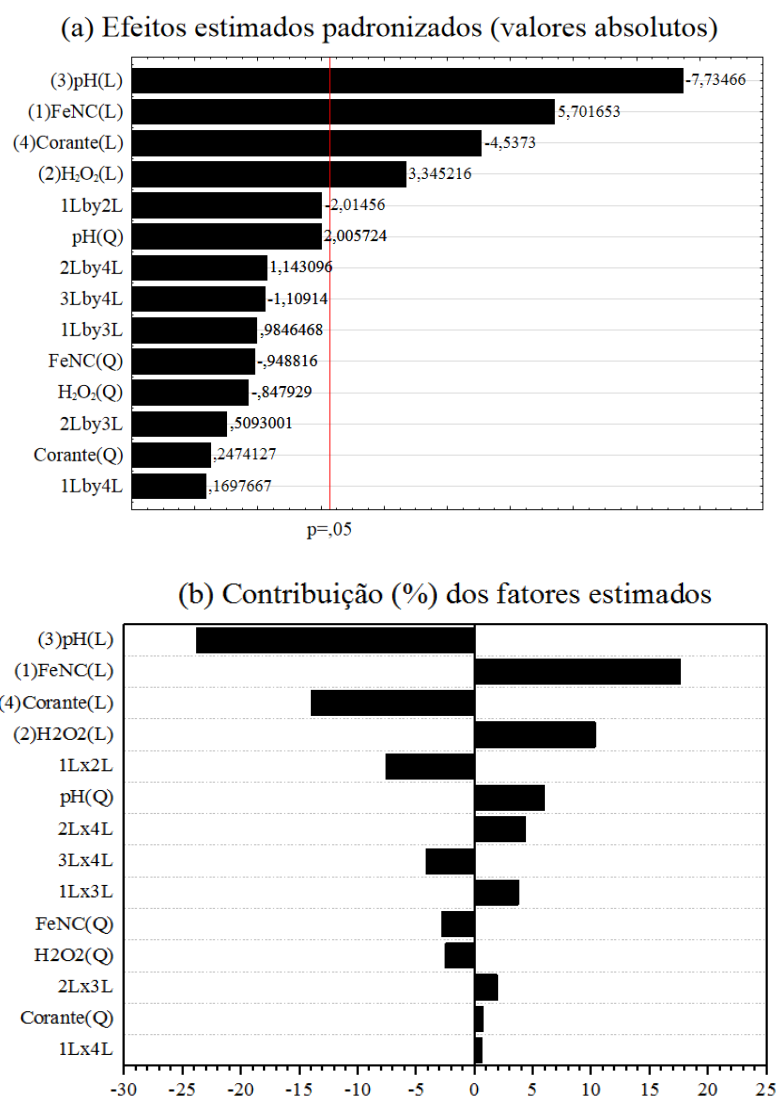
Tabela 9 – Análise de variância para o planejamento fatorial de otimização do processo Fenton usando o nanocompósito FeNC na degradação do corante Acid Red 66 a 25 °C.

Fatores	Estatísticas				
	SS	df	MS	F	p
(1) FeNC (L)	634,482	1	634,482	32,50884	0,000055
FeNC (Q)	17,570	1	17,570	0,90025	0,358806
(2) H₂O₂ (L)	218,407	1	218,407	11,19047	0,004810
H ₂ O ₂ (Q)	14,033	1	14,033	0,71898	0,410741
(3) pH (L)	1167,615	1	1167,615	59,82492	0,000002
pH (Q)	78,516	1	78,516	4,02293	0,064610
(4) Corante (L)	401,802	1	401,802	20,58705	0,000465
Corante (Q)	1,195	1	1,195	0,06121	0,808180
1L × 2L	79,210	1	79,210	4,05847	0,063575
1L × 3L	18,923	1	18,923	0,96953	0,341509
1L × 4L	0,563	1	0,563	0,02882	0,867622
2L × 3L	5,063	1	5,063	0,25939	0,618475
2L × 4L	25,502	1	25,502	1,30667	0,272170
3L × 4L	24,010	1	24,010	1,23020	0,286059
Erro	273,241	14	19,517		
SS Total	2985,498	28			

SS = soma dos quadrados; df = graus de liberdade; MS = quadrado médio; F = estatística do teste de Snedecor; p = probabilidade de significância; L: interação linear; Q: interação quadrática. Fonte: Autor (2019).

Os resultados de ANOVA revelaram que apenas os fatores lineares (L) mostraram-se significantes no modelo, apresentando $p < 0,05$ conforme a Figura 13, a qual mostra os gráficos de Pareto dos fatores.

Figura 13 – Gráficos de Pareto para o planejamento fatorial de otimização do processo Fenton heterogêneo de degradação do corante Acid Red 66 usando nanocompósito FeNC a 25 °C.



L: interação linear; Q: interação quadrática. Fonte: Autor (2019).

A Figura 13a mostra que somente os fatores lineares pH (3), dosagem do catalisador FeNC (1), concentração do corante (4) e concentração de H₂O₂ (2) são significantes na modelagem da degradação experimental. De acordo com as contribuições percentuais de cada fator (Figura 13b) observa-se que a dosagem de FeNC e a concentração de H₂O₂ apresentam efeitos positivos na resposta experimental, contribuindo em 17,6% e 10,3%, respectivamente, para o aumento da eficiência de degradação do azo corante. Por outro lado, observam-se efeitos negativos de 23,8% e 14,1% sobre a degradação do corante quando há aumento, respectivamente, nos valores do pH inicial, da faixa ácida para alcalina, e da concentração inicial do substrato AR 66 na faixa entre 40 e 200 mg·L⁻¹.

A Tabela 10 apresenta os coeficientes estimados pelo modelo, os quais permitem a predição matemática da eficiência de degradação do corante em estudo.

Tabela 10 – Coeficientes do modelo usado na otimização do processo Fenton heterogêneo de degradação do corante Acid Red 66 usando o nanocompósito FeNC a 25 °C.

Parâmetro	Coeficiente	Erro padrão do coeficiente	-95% Lim. Conf.	+95% Lim. Conf.
Intercepto	83,7000	1,975713	79,46252	87,93748
(1) FeNC (L)	5,14167	0,901785	3,20753	7,07580
FeNC (Q)	-0,82292	0,867309	-2,68311	1,03728
(2) H₂O₂ (L)	3,01667	0,901785	1,08253	4,95080
H ₂ O ₂ (Q)	-0,73542	0,867309	-2,59561	1,12478
(3) pH (L)	-6,97500	0,901785	-8,90914	-5,04086
pH (Q)	1,73958	0,867309	-0,12061	3,59978
(4) Corante (L)	-4,09167	0,901785	-6,02580	-2,15753
Corante (Q)	0,21458	0,867309	-1,64561	2,07478
1L × 2L	-2,22500	1,104457	-4,59382	0,14382
1L × 3L	1,08750	1,104457	-1,28132	3,45632
1L × 4L	0,18750	1,104457	-2,18132	2,55632
2L × 3L	0,56250	1,104457	-1,80632	2,93132
2L × 4L	1,26250	1,104457	-1,10632	3,63132
3L × 4L	-1,22500	1,104457	-3,59382	1,14382
R ²	0,90848			
R ² ajustado	0,81695			

L: interação linear; Q: interação quadrática. Fonte: Autor (2019).

Conforme o modelo otimizado, a eficiência de degradação (Y, %) do azo corante Acid Red 66 (AR 66) pelo processo Fenton heterogêneo a partir das variáveis dosagem de catalisador (x_1), concentração de H₂O₂ (x_2), pH inicial (x_3) e concentração de corante (x_4) pode ser calculada com nível de confiabilidade superior a 95% segundo a Equação 29 a seguir:

$$Y = 83,70000 + 5,14167x_1 + 3,01667x_2 - 6,97500x_3 - 4,09167x_4 \quad (29)$$

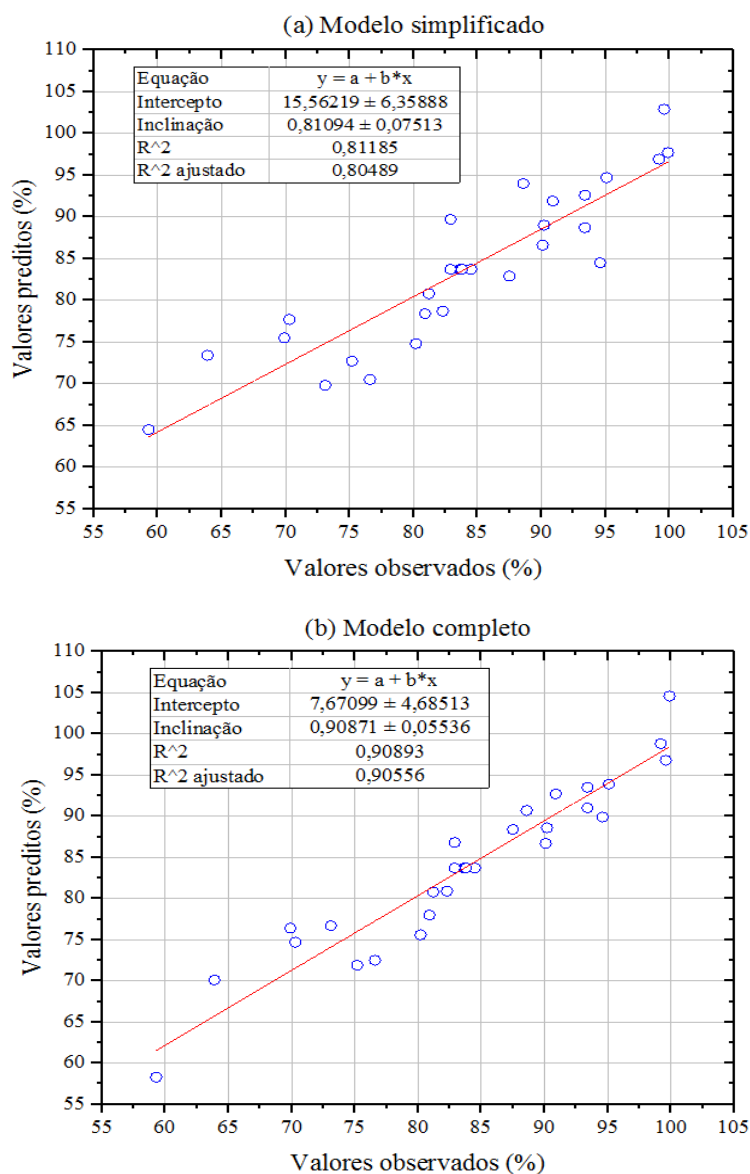
Considerando o modelo matemático completo, a eficiência de degradação pode ser calculada pela Equação 30:

$$\begin{aligned}
 Y = & 83,70000 + 5,14167x_1 + 3,01667x_2 - 6,97500x_3 - 4,09167x_4 \\
 & - 0,82292x_1^2 - 0,73542x_2^2 + 1,73958x_3^2 + 0,21458x_4^2 \\
 & - 2,22500x_1x_2 + 1,08750x_1x_3 + 0,18750x_1x_4 \\
 & + 0,56250x_2x_3 + 1,26250x_2x_4 - 1,22500x_3x_4
 \end{aligned} \quad (30)$$

Nas condições do estudo à temperatura de 25 °C o modelo simplificado é capaz de prever uma conversão de 96,9% para uma concentração de 80 mg·L⁻¹ do corante AR 66 a pH = 3,5 usando 100 mg·L⁻¹ de H₂O₂ e 3,2 g·L⁻¹ do catalisador. Por outro lado, o modelo completo é capaz de prever uma conversão de 98,8% para as mesmas condições reacionais.

Ademais, as plotagens de Valores Preditos *versus* Valores Observados revelaram uma melhor qualidade na previsão da eficiência de degradação do corante em estudo quando se aplica o modelo completo, o que se encontra evidenciado na Figura 14.

Figura 14 – Valores preditos *versus* valores observados para a otimização do processo Fenton heterogêneo de degradação do corante Acid Red 66 usando o nanocompósito FeNC a 25 °C.



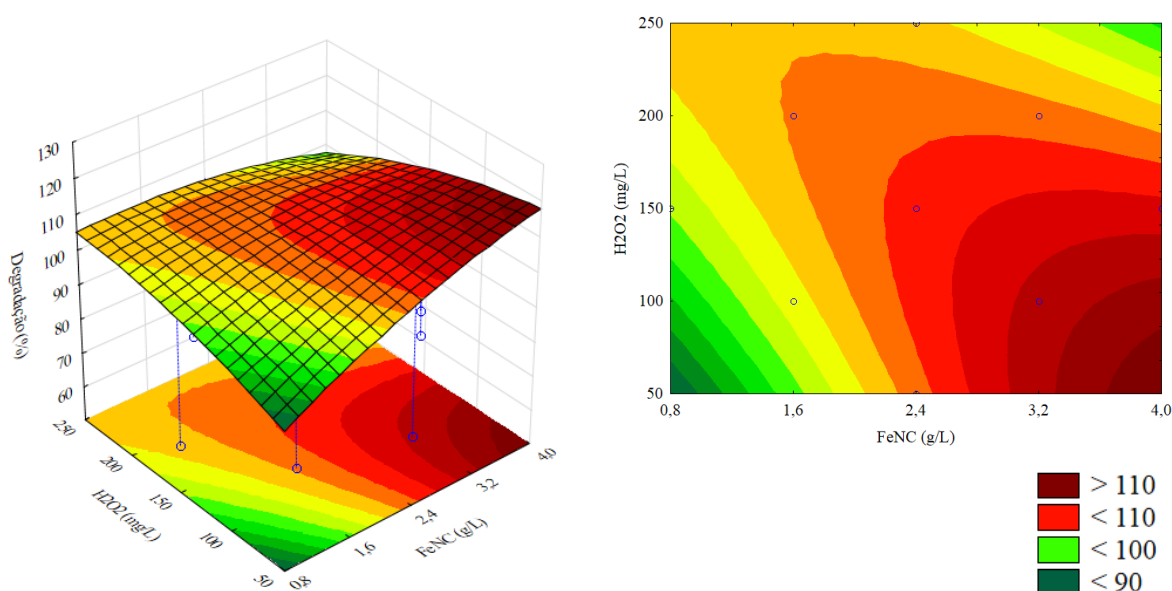
Fonte: Autor (2019).

Na Figura 14b observa-se um maior valor de R^2 , mostrando um melhor ajuste dos valores preditos aos valores observados experimentalmente quando se aplica o modelo completo conforme a Equação 30. Portanto, admitindo o modelo completo, a curva predito *versus* observado mostra uma boa similaridade entre os valores experimentais e os estimados pelo modelo, apresentando correlação de aproximadamente 91%, a qual foi considerada adequada nos estudos de otimização da reação de oxidação do corante AR 66 pelo processo Fenton heterogêneo usando o catalisador tipo nanocompósito FeNC.

Além das elevadas eficiências de degradação do corante observadas, vale ressaltar que o processo oxidativo Fenton heterogêneo empregado não gera lodo de hidróxidos de ferro e permite uma fácil separação do catalisador do meio reacional.

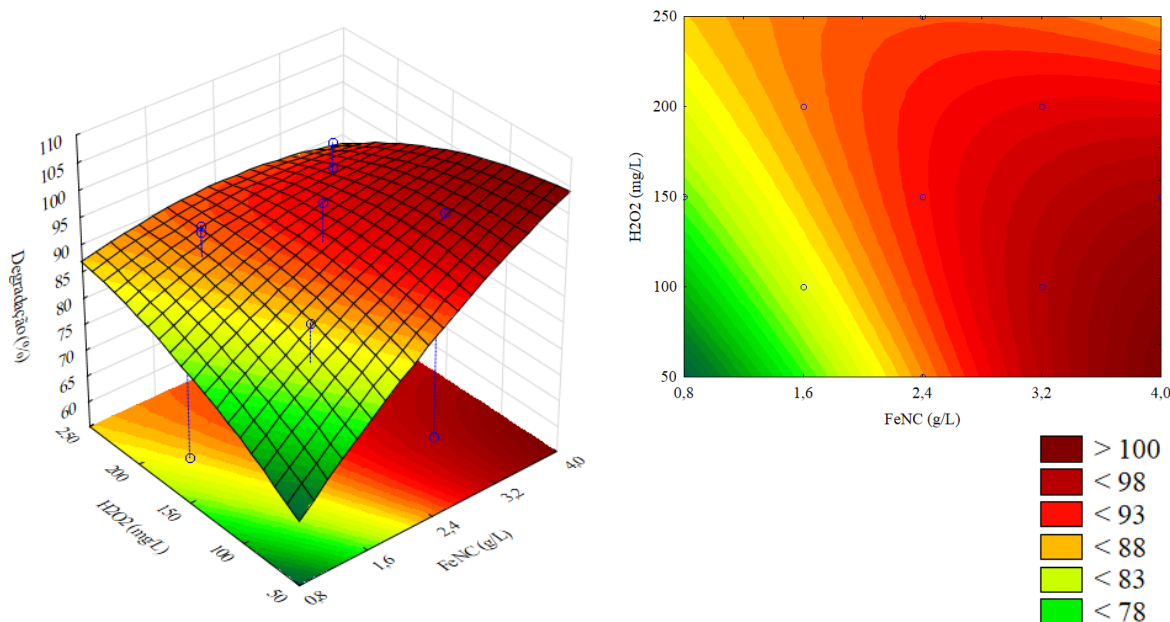
As Figuras 15, 16 e 17 a seguir apresentam os efeitos da dosagem de catalisador (x_1) e da concentração de H_2O_2 (x_2) sobre a eficiência de degradação do azo corante em estudo para uma concentração de corante (x_4) de $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, sob diferentes valores de pH inicial (x_3) do meio. Os valores de pH inicial testados foram de 2,0, 5,0 e 8,0.

Figura 15 – Superfícies de resposta para a eficiência de degradação a $25\text{ }^\circ\text{C}$ em função da dosagem de catalisador (x_1) e da concentração de H_2O_2 (x_2) na oxidação Fenton do corante Acid Red 66 usando o nanocompósito FeNC a $25\text{ }^\circ\text{C}$. C_0 (AR 66) = $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $\text{pH} = 2,0$.



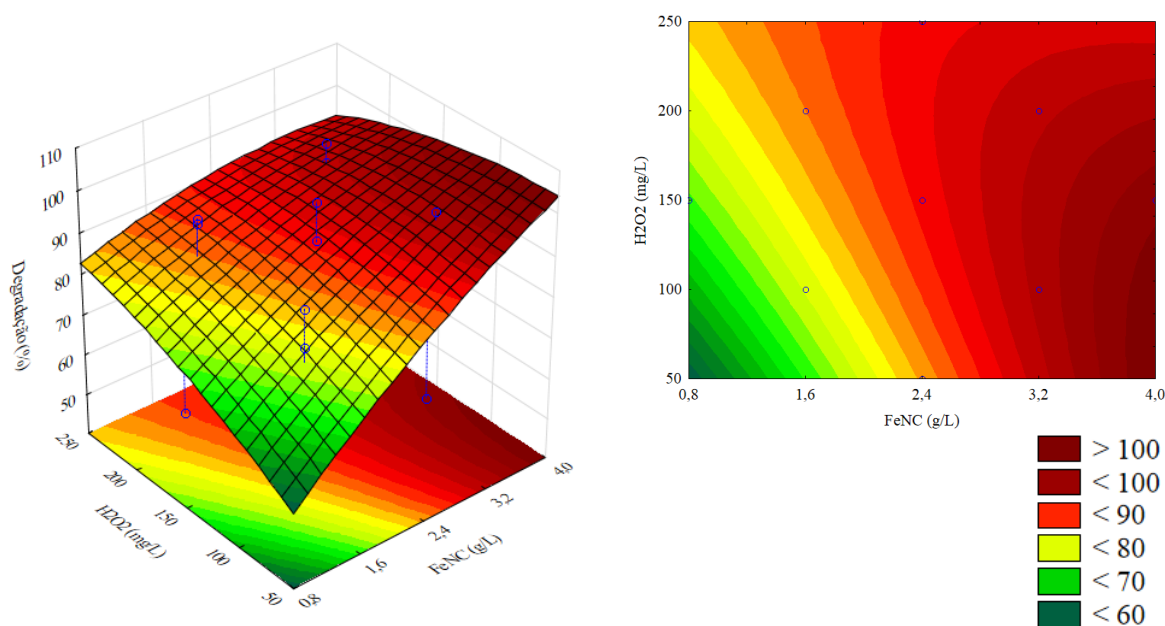
Fonte: Autor (2019).

Figura 16 – Superfícies de resposta para a eficiência de degradação a 25 °C em função da dosagem de catalisador (x_1) e da concentração de H_2O_2 (x_2) na oxidação Fenton do corante Acid Red 66 usando o nanocompósito FeNC a 25 °C. C_0 (AR 66) = 40 mg·L⁻¹ e pH = 5,0.



Fonte: Autor (2019).

Figura 17 – Superfícies de resposta para a eficiência de degradação a 25 °C em função da dosagem de catalisador (x_1) e da concentração de H_2O_2 (x_2) na oxidação Fenton do corante Acid Red 66 usando o nanocompósito FeNC a 25 °C. C_0 (AR 66) = 40 mg·L⁻¹ e pH = 8,0.



Fonte: Autor (2019).

A Figura 15 mostra que em $\text{pH} = 2,0$ (fortemente ácido) e usando uma concentração inicial de corante de $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a degradação é bastante elevada ($\sim 100\%$) mesmo a baixas dosagens de FeNC ($0,8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) quando a concentração de H_2O_2 é alta ($250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). A degradação também é elevada quando a dosagem de FeNC é alta ($4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), ficando acima de 95% para qualquer concentração de H_2O_2 na faixa de 50 a $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Santos *et al.* (2018) usando uma mistura dos corantes Tartrazine (monoazo), Ponceau SS (diazó) e Direct Blue 71 (triazó), nas concentrações de $73 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $86 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $82 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente, e um pH inicial igual a 3,0, observaram uma elevação na eficiência de descoloração ao mudar de $0,25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ para $0,50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ a concentração de Fe^{2+} em meio aquoso. O fato corrobora com o observado no presente trabalho, com respeito à influência da dosagem de catalisador sobre a eficiência de degradação do azo corante AR 66 em condições de $\text{pH} = 2$.

A degradação do corante mostrou, no entanto, um decréscimo quando se eleva a concentração de H_2O_2 , se a concentração de catalisador é alta. Esse decréscimo é de fato esperado, devido à reação do H_2O_2 com a superfície do Fe_3O_4 produzindo espécies de baixa reatividade, como o radical hidroperoxila ($\cdot\text{OOH}$) e o íon superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$), além da competição pelo consumo de radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) por espécies como H_2O_2 e Fe_3O_4 (RUSEVOVA; KOPINKE; GEORGI, 2012).

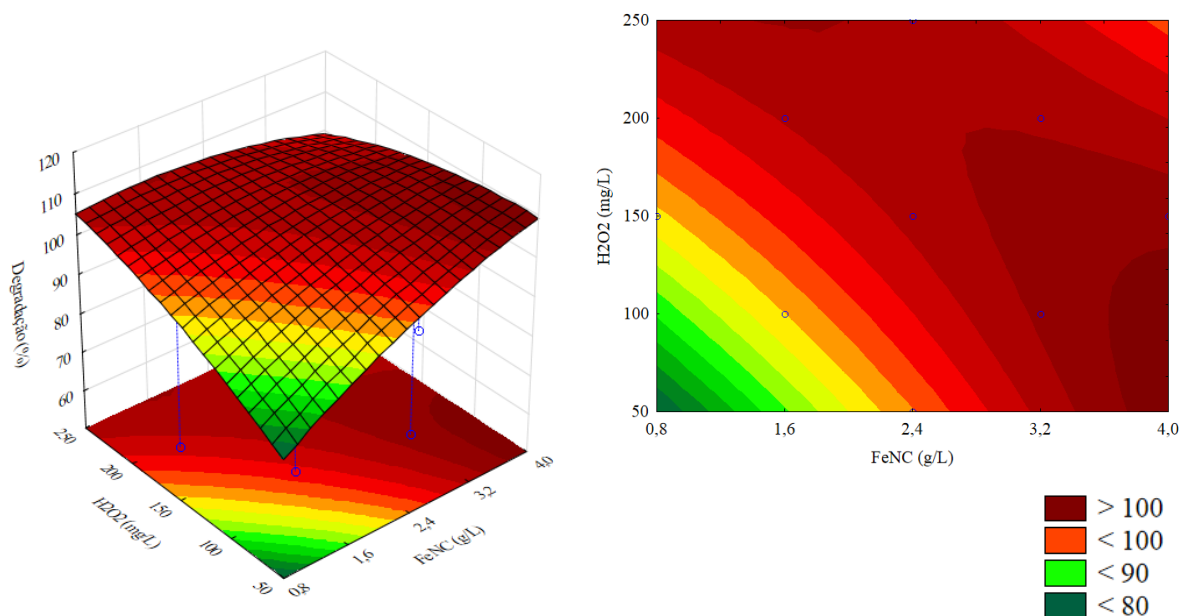
De acordo com a Figura 16, em pH inicial igual a 5,0 (moderadamente ácido), as melhores conversões ($\sim 100\%$) ocorrem quando a concentração de FeNC é elevada ($4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) e a concentração de H_2O_2 é entre baixa e moderada (na faixa de 50 a $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Observa-se também uma razoável eficiência de degradação ($\sim 90\%$) quando a concentração de H_2O_2 é elevada ($250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), para qualquer dosagem de FeNC na faixa de 0,8 a $4,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

A Figura 17 mostra que em meio levemente alcalino ($\text{pH} = 8,0$), as melhores degradações são obtidas para elevadas dosagens de FeNC ($4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), mesmo quando a concentração de H_2O_2 é baixa ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Ademais, observa-se que a degradação diminui em baixa dosagem de catalisador (entre 0,8 e $1,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), assumindo valores entre 60% e 70%.

Pela avaliação do processo oxidativo Fenton heterogêneo aplicado ao corante em estudo, nos diferentes valores de pH inicial testados, torna-se evidente que os percentuais de degradação são mais acentuados em meio fortemente ácido.

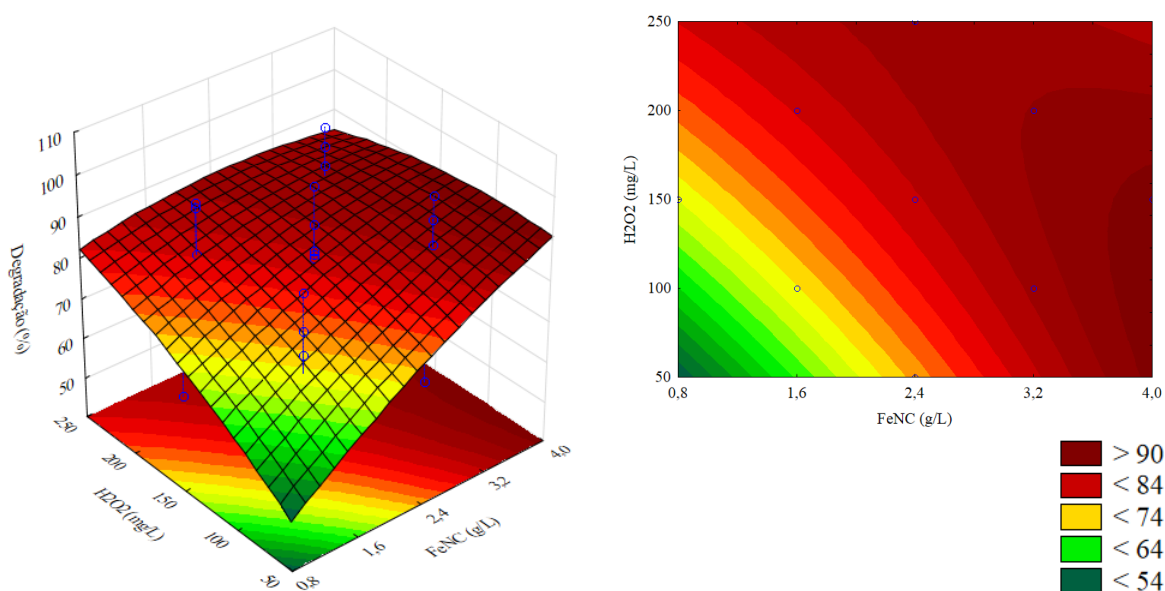
As Figuras 18, 19 e 20 apresentam os efeitos da dosagem de catalisador (x_1) e da concentração de H_2O_2 (x_2) sobre a eficiência de degradação do azo corante em estudo para uma concentração de corante (x_4) de $120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, sob valores de pH inicial de 2,0, 5,0 e 8,0.

Figura 18 – Superfícies de resposta para a eficiência de degradação a 25 °C em função da dosagem de catalisador (x_1) e da concentração de H_2O_2 (x_2) na oxidação Fenton do corante Acid Red 66 usando o nanocompósito FeNC a 25 °C. C_0 (AR 66) = $120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $\text{pH} = 2,0$.



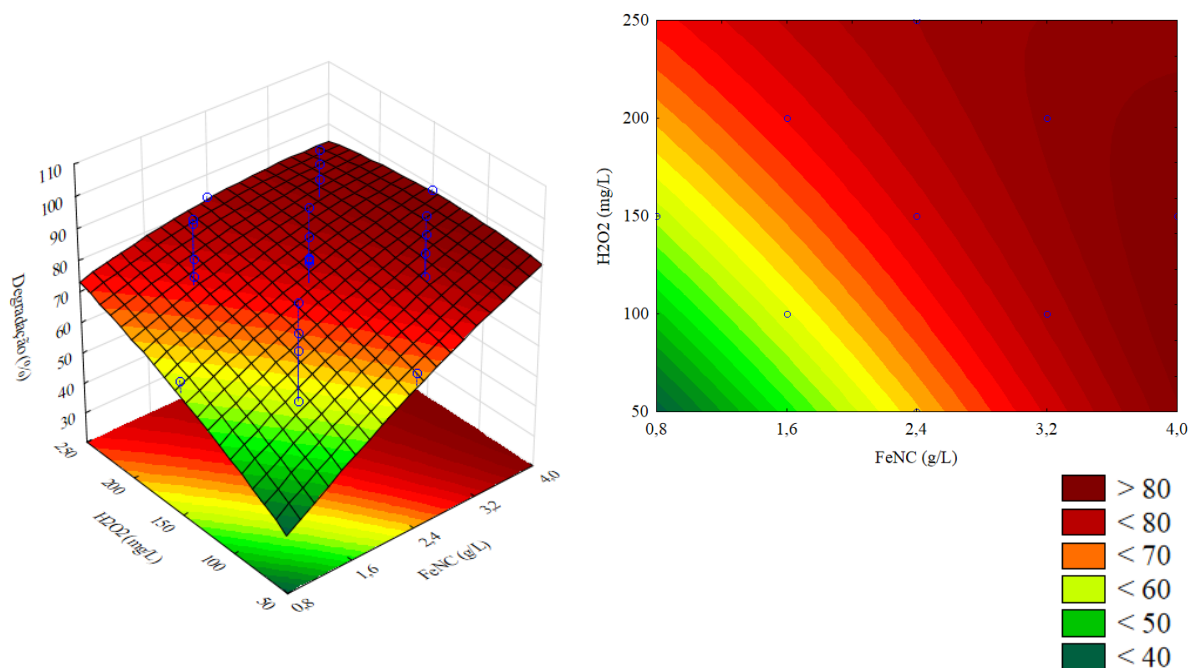
Fonte: Autor (2019).

Figura 19 – Superfícies de resposta para a eficiência de degradação a 25 °C em função da dosagem de catalisador (x_1) e da concentração de H_2O_2 (x_2) na oxidação Fenton do corante Acid Red 66 usando o nanocompósito FeNC a 25 °C. C_0 (AR 66) = $120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $\text{pH} = 5,0$.



Fonte: Autor (2019).

Figura 20 – Superfícies de resposta para a eficiência de degradação a 25 °C em função da dosagem de catalisador (x_1) e da concentração de H_2O_2 (x_2) na oxidação Fenton do corante Acid Red 66 usando o nanocompósito FeNC a 25 °C. C_0 (AR 66) = $120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $\text{pH} = 8,0$.



Fonte: Autor (2019).

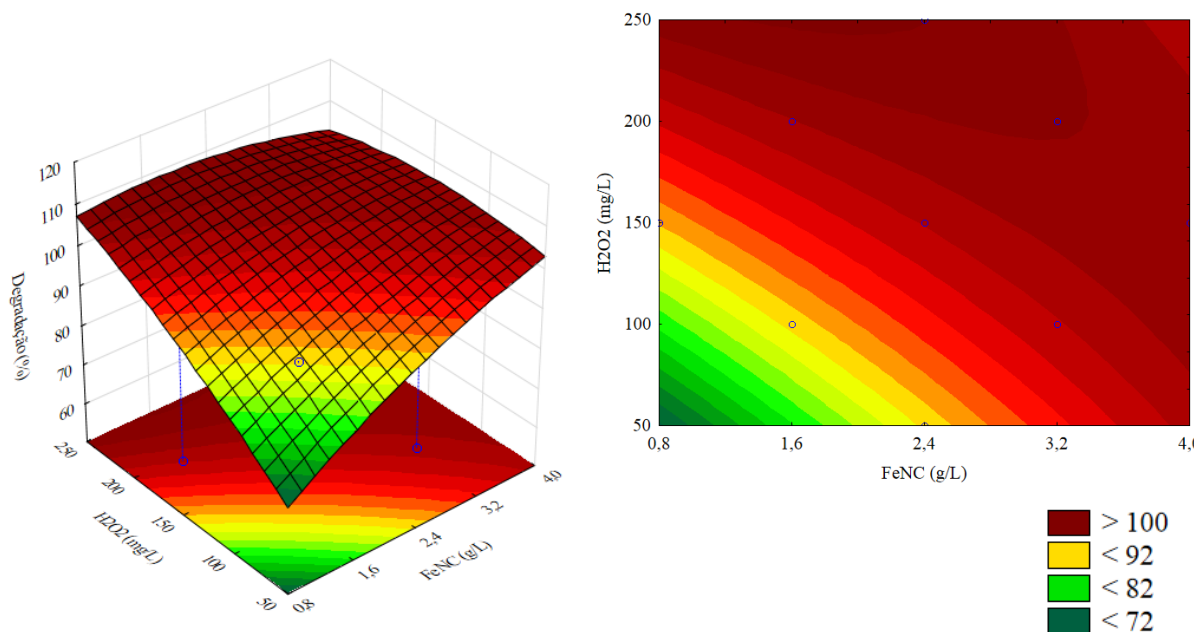
Na Figura 18 verifica-se que quando a concentração de substrato (azo corante) aumenta de 40 para $120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em meio fortemente ácido ($\text{pH} = 2,0$), a eficiência de degradação é ainda muito elevada, mostrando decréscimo discreto quando são baixas a dosagem de FeNC ($0,8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) e a concentração de H_2O_2 ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), simultaneamente.

De acordo com a Figura 19, para pH inicial igual a 5,0 os resultados são análogos aos observados em pH inicial de 2,0, com maiores eficiências de degradação para maiores concentrações de FeNC e H_2O_2 .

A Figura 20 mostra que em meio alcalino ($\text{pH} = 8,0$), as maiores taxas de conversão ocorrem para elevadas concentrações de FeNC ($4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) e de H_2O_2 ($250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), observando-se também que as conversões assumem valores relativamente baixos ($< 50\%$) para baixos valores de dosagem de FeNC ($0,8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) e de H_2O_2 ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

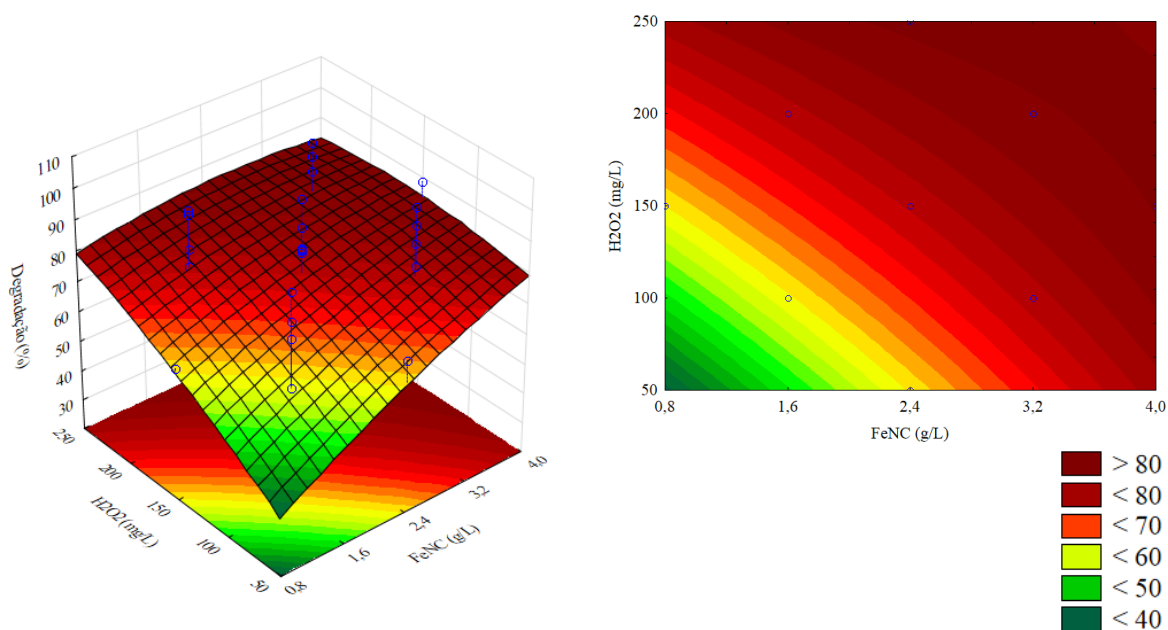
As Figuras 21, 22 e 23 apresentam os efeitos da dosagem de catalisador (x_1) e da concentração de H_2O_2 (x_2) sobre a eficiência de degradação do azo corante em estudo para uma concentração de corante (x_4) de $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, sob valores de pH inicial de 2,0, 5,0 e 8,0.

Figura 21 – Superfícies de resposta para a eficiência de degradação a 25 °C em função da dosagem de catalisador (x_1) e da concentração de H_2O_2 (x_2) na oxidação Fenton do corante Acid Red 66 usando o nanocompósito FeNC a 25 °C. C_0 (AR 66) = 200 mg·L⁻¹ e pH = 2,0.



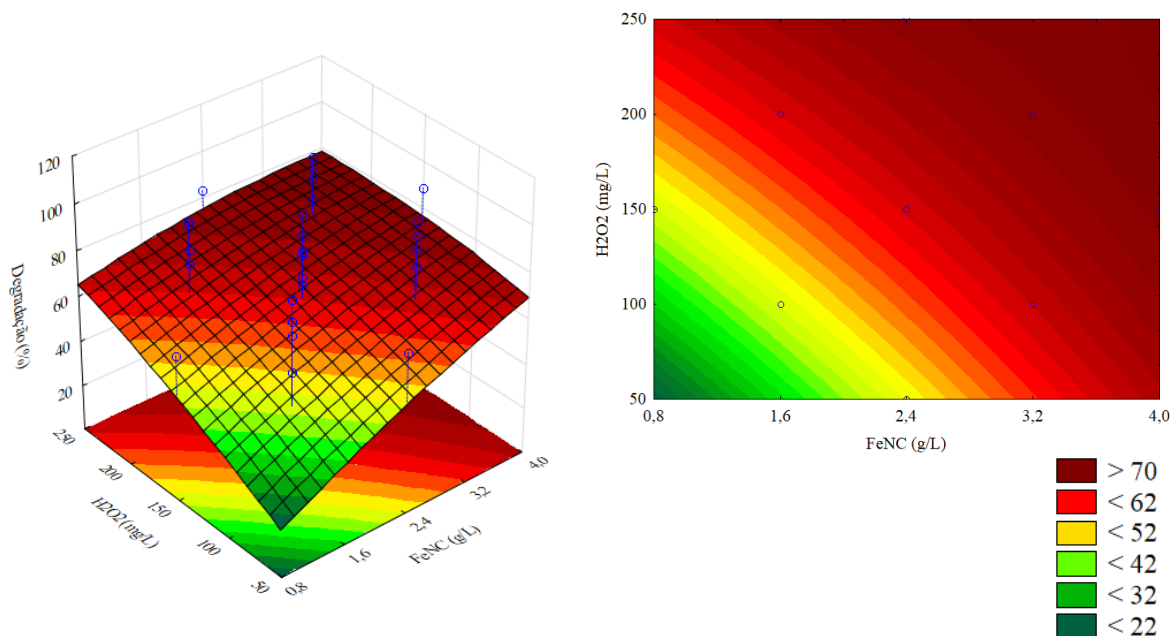
Fonte: Autor (2019).

Figura 22 – Superfícies de resposta para a eficiência de degradação a 25 °C em função da dosagem de catalisador (x_1) e da concentração de H_2O_2 (x_2) na oxidação Fenton do corante Acid Red 66 usando o nanocompósito FeNC a 25 °C. C_0 (AR 66) = 200 mg·L⁻¹ e pH = 5,0.



Fonte: Autor (2019).

Figura 23 – Superfícies de resposta para a eficiência de degradação a 25 °C em função da dosagem de catalisador (x_1) e da concentração de H_2O_2 (x_2) na oxidação Fenton do corante Acid Red 66 usando o nanocompósito FeNC a 25 °C. C_0 (AR 66) = 200 mg·L⁻¹ e pH = 8,0.



Fonte: Autor (2019).

A Figura 21 mostra que quando se usa uma concentração elevada de corante (200 mg·L⁻¹) e pH inicial igual a 2,0; as maiores conversões (~ 100%) são atingidas somente a concentrações mais elevadas de FeNC (~ 4,0 g·L⁻¹) para qualquer concentração de H₂O₂. Além do mais, em baixas concentrações de FeNC (0,8 g·L⁻¹), conversões elevadas somente são conseguidas quando a concentração de H₂O₂ é de moderada a alta (entre 150 mg·L⁻¹ e 250 mg·L⁻¹).

Observa-se na Figura 22 que, em pH inicial igual a 5,0, as maiores eficiências de conversão (~ 85%) ocorrem para elevadas concentrações, tanto de FeNC (4 g·L⁻¹) quanto de H₂O₂ (250 mg·L⁻¹). As conversões assumem valores excessivamente baixos (< 50%) para concentrações também baixas de FeNC (0,8 g·L⁻¹) e H₂O₂ (50 mg·L⁻¹).

De acordo com a Figura 23, em meio alcalino (pH = 8,0), as maiores conversões (~ 80%) ocorrem somente para elevadas concentrações de FeNC (4 g·L⁻¹) e de H₂O₂ (250 mg·L⁻¹) e, como observado nos outros valores de pH, as conversões assumem baixos valores (< 30%) para concentrações baixas de FeNC (0,8 g·L⁻¹) e H₂O₂ (50 mg·L⁻¹).

Tunç, Gürkan e Duman (2012) utilizando uma concentração do corante AR 66 de $2,94 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\sim 16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e os valores de pH inicial de 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 5,0 e 5,8, conseguiram estimar que a descoloração máxima do azo corante Acid Red 66 ocorre na faixa de pH inicial entre 3,0 e 4,0, e usando $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de catalisador Fe^{2+} em meio homogêneo, além de $25,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de H_2O_2 . A descoloração de 99,6% foi conseguida sob condições ótimas de $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 30:1$, pH = 3,5 e temperatura de 45 °C ao final de 180 minutos de tratamento.

No presente trabalho foi alcançada uma eficiência de degradação de 99,19% para $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de AR 66 em 100 min de tratamento, usando $3,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de catalisador em meio heterogêneo, $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de H_2O_2 e pH = 3,5 e temperatura de 25 °C. Este resultado confirma o caráter promissor do catalisador e do processo usado na remoção do azo corante.

Sun *et al.* (2007) realizaram estudos de degradação por oxidação Fenton homogênea do azo corante Amido Black 10B, usando os valores de pH inicial de 2,5, 3,0, 3,5, 4,0 e 5,0 e observaram que a degradação foi significativamente influenciada pelo pH da solução, atingindo valores ótimos de 99,3% após 60 min de tratamento a pH = 3,5. Os autores empregaram $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de corante, $0,14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de catalisador Fe^{2+} em meio homogêneo e $17 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de H_2O_2 , à temperatura de 25 °C.

O planejamento fatorial aplicado aos experimentos realizados neste trabalho permitiu estimar na mesma temperatura, porém com $2,1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ do catalisador heterogêneo FeNC e pH = 2, uma degradação completa do corante AR 66. Este fato mais uma vez demonstra a eficiência do catalisador FeNC, a despeito do ajuste para um pH mais ácido.

Saldaña-Robles *et al.* (2014) avaliaram a degradação do azo corante Methyl Orange (MO) a 25 °C pelo processo Fenton e alcançaram uma descoloração máxima de 78% após 400 min de reação em pH = 2 para $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de corante, usando 1 g de carvão vegetal como adsorvente, $0,168 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} como catalisador homogêneo e $272 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de H_2O_2 .

De acordo com o modelo matemático proposto neste trabalho a degradação completa foi estimada para as mesmas condições reacionais, o que representa uma significativa vantagem do uso do catalisador heterogêneo em relação ao processo de catálise homogênea.

Fu, Wang e Tang (2010) investigaram a degradação do azo corante Acid Red 73 a 25 °C pelo processo avançado Fenton, alcançando uma degradação de 96,8% após 30 min de tratamento, para $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de corante, usando $0,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de ferro em pó (Fe^0) e $68 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de H_2O_2 , sob pH = 3,0. O processo conduzido dessa forma, no entanto, possui o inconveniente de gerar íons Fe^{2+} para a solução, os quais não apresentam fácil remoção.

No presente trabalho, o planejamento fatorial adotado mostrou que 200 mg·L⁻¹ de AR 66 atingem uma degradação de 94,3% a 25 °C usando-se 4,0 g·L⁻¹ de catalisador FeNC, 68 mg·L⁻¹ de H₂O₂ e pH = 3, tendo como principal vantagem a facilidade de remoção do catalisador do meio reacional, mesmo aplicando uma dosagem maior de sólido.

Chen *et al.* (2014) estudaram a degradação do azo corante Orange II pelo processo Fenton heterogêneo usando nanopartículas de Fe₃O₄ e observaram uma eficiência de degradação de 99,5% após 30 min de reação, sob condições ótimas de 1,5 g·L⁻¹ de catalisador, 748 mg·L⁻¹ de H₂O₂, pH inicial de 2,7 e temperatura de 42 °C para 100 mg·L⁻¹ de corante.

Este estudo mostrou que uma eficiência de degradação mais elevada (99,9%) pode ser obtida para 120 mg·L⁻¹ de corante, 2,4 mg·L⁻¹ de catalisador e pH = 2,0, em 60 min a 25 °C, usando apenas 150 mg·L⁻¹ de H₂O₂, o que representa uma razoável economia no consumo de reagente químico e de energia térmica, sem necessidade de aquecimento do meio.

Fernández *et al.* (2002) realizaram um estudo para investigar a degradação do corante Orange II aplicando o processo oxidativo foto-Fenton, usando 0,5 g·L⁻¹ de TiO₂ como catalisador heterogêneo. Os autores obtiveram cerca de 55% de eficiência a pH = 2,4; para 0,11 mmol·L⁻¹ (~ 38,5 mg·L⁻¹) de corante em 20 min de irradiação sob uma lâmpada de 125W a 25 °C.

Neste estudo, o planejamento fatorial aplicado permitiu estimar uma degradação de 90% para a mesma concentração de corante, usando 0,8 g·L⁻¹ de catalisador heterogêneo FeNC, 50 mg·L⁻¹ de H₂O₂ e pH = 2. Estes resultados mostram que o catalisador de ferro é mais eficiente que o de titânio nas condições testadas.

Saleh e Taufik (2019) investigaram a eficiência do nanocompósito constituído por Ag-Fe₃O₄/grafeno como catalisador heterogêneo na remoção do azo corante Congo Red pelo processo foto-Fenton usando luz ultravioleta. Os autores usaram duas lâmpadas UV-C de 40W e obtiveram uma eficiência de 75% de remoção para 20 mg·L⁻¹ do corante em condições ótimas de 0,4 g·L⁻¹ de catalisador, 4 mL de H₂O₂ 30% (30 g·L⁻¹) e pH = 5 a 25 °C.

A presente pesquisa mostrou que 20 mg·L⁻¹ de AR 66 atingem uma degradação de 100% em pH = 5 e à temperatura de 25 °C, usando-se 3,2 g·L⁻¹ do catalisador sintetizado (FeNC) e 50 mg·L⁻¹ de H₂O₂, o que novamente ratifica a maior eficiência do catalisador FeNC mesmo na ausência de radiação UV, em função do baixo custo do catalisador utilizado.

Oladipo, Ifebajo e Gazi (2019) aplicaram o processo oxidativo Fenton para o estudo de degradação do azo corante Eriochrome Black T (EB), usando $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de corante, $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ do catalisador heterogêneo magnético $\text{CoO}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ e $68 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 , alcançando 98,9% de degradação a um $\text{pH} = 2$ e 25°C .

O modelo matemático adotado encontrado neste trabalho mostrou que $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do azo corante AR 66 alcançam uma eficiência de degradação de 99,5% a 25°C usando-se $1,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ do catalisador FeNC, $68 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 e $\text{pH} = 2$, o que demonstra ainda uma significativa eficiência do catalisador empregado.

Vu, Xuan e Lee (2019) investigaram a eficiência do processo Fenton heterogêneo na degradação do azo corante Tartrazine, obtendo uma degradação de 98,5% em 80 minutos, para $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de corante, $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ do catalisador heterogêneo $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ e $408 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 a um $\text{pH} = 3$, na temperatura de 30°C .

Neste trabalho foi observado que $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do azo corante AR 66 atingem uma degradação de 99,62% em 100 minutos de tratamento a 25°C e $\text{pH} = 3,5$, usando-se $3,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ do catalisador FeNC e apenas $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 , evidenciando que o processo escolhido para a remoção do corante exige um menor consumo do reagente oxidante.

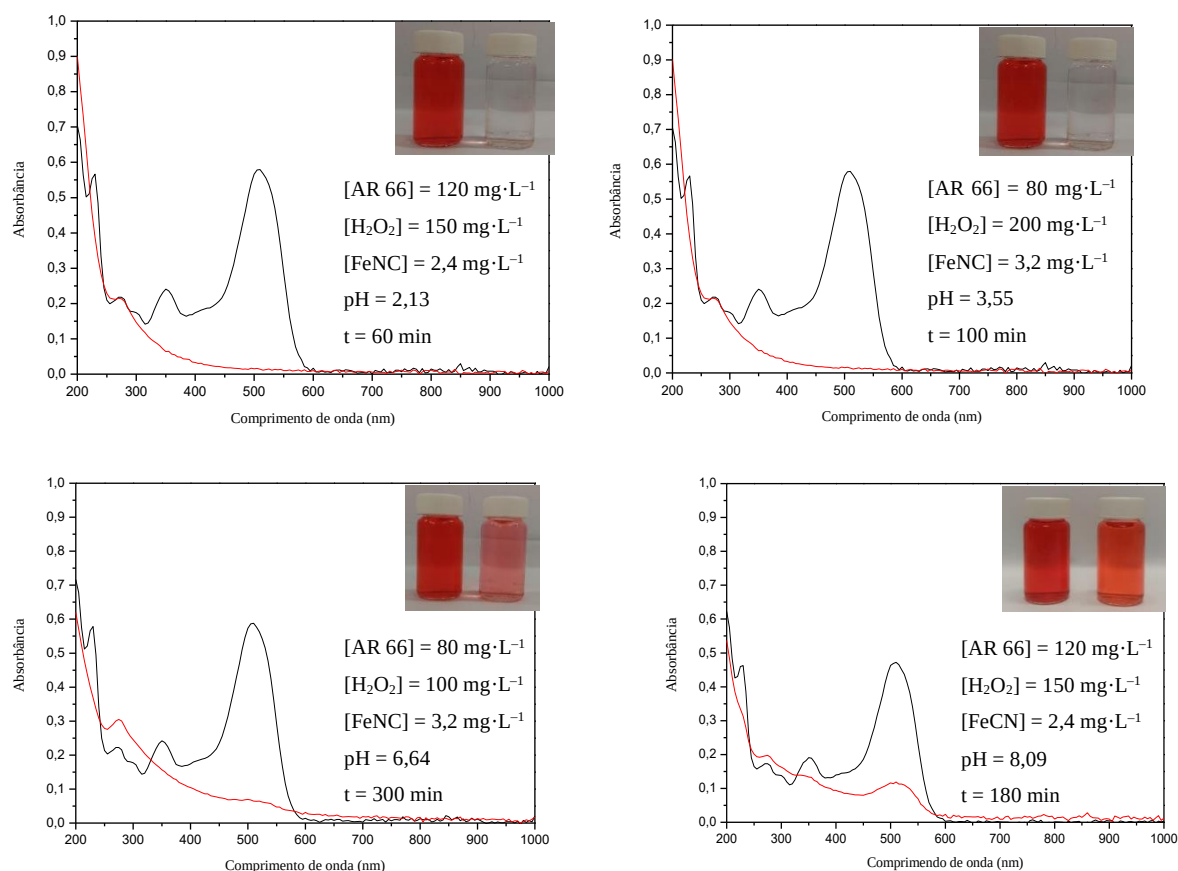
Unal *et al.* (2019) aplicaram o processo Fenton heterogêneo na degradação do azo corante Acid Red 88 usando substrato de vidro revestido com nanopartículas de magnetita e obtiveram 100% de remoção de cor usando condições ótimas de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de corante, $340 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 , $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de catalisador a $\text{pH} = 6$ e 25°C .

O planejamento fatorial desenvolvido no presente estudo conduziu a uma estimativa de degradação de 99,6% para $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de AR 66 em $\text{pH} = 3$ a 25°C , usando-se $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de catalisador FeNC e $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 , o que reforça a qualidade do método experimental adotado.

5.3 Caracterização dos Produtos de Degradação

A caracterização dos produtos reacionais foi realizada por meio de espectrofotometria de absorção molecular das amostras tratadas. Os espectros no UV-Vis correspondentes a quatro tratamentos selecionados a diferentes valores de pH e concentrações de AR 66 e H_2O_2 estão apresentados na Figura 24.

Figura 24 – Espectro de absorção no UV-Vis para a degradação do azo corante Acid Red 66 a 25 °C segundo processo Fenton heterogêneo usando catalisador FeNC.



Fonte: Autor (2019).

A Figura 24 mostra espectros de absorção molecular muito semelhantes em todos os tratamentos realizados, caracterizando mecanismos semelhantes de oxidação.

Em geral, para todos os sistemas observou-se uma intensa redução da banda cromófora a 510 nm, característica da ligação $-N=N-$, e das transições $\pi \rightarrow \pi$ do anel naftalênico a 350 nm, proporcionando uma degradação quase total dessas estruturas sem formação aparente de coprodutos. Sun *et al.* (2009) observaram em seus estudos que a degradação do Acid Red 66 ocorre rapidamente a partir dos sistemas conjugados π .

No processo estudado as reduções a 350 nm foram maiores que as observadas a 230 nm e 275 nm, como foi relatado por Tunç, Gürkan e Duman (2012). Estes resultados indicam que o radical $\cdot OH$ produzido na superfície do catalisador primeiramente ataca o grupo azo da molécula visto que os valores de energia das transições $n \rightarrow \pi$ são menores que os das transições $\pi \rightarrow \pi$ (SOLOZHENKO; SOBOLEVA; GONCHARUK, 1995).

6. CONCLUSÕES

A partir da execução deste trabalho foi possível concluir que:

Materiais magnéticos nas formas de óxidos de ferro (FeOx) e óxidos de ferro-carbono (FeNC) foram sintetizados por meio da técnica de precipitação em meio alcalino usando sacarose como fonte de carbono. As técnicas de caracterização mostraram que o material FeNC possui uma estrutura do tipo nanocompósito de ferro e carbono contendo nanopartículas de Fe₃O₄ revestidas por uma matriz de carbono.

Os materiais FeOx e FeNC foram devidamente caracterizados pelas técnicas XRD, FTIR, SEM/EDS, análise superficial por adsorção de N₂ a 77 K, tamanho de partícula, potencial zeta e magnetização. A análise dos picos de FeNC por XRD indicaram a formação majoritária de Fe₃O₄ e a presença de outros óxidos de ferro, devido a excessos estequiométricos dos íons de Fe²⁺ e Fe³⁺ enquanto as análises de tamanho de partícula confirmaram a nanoestruturação do material.

A magnetização do material FeNC apresentou resultado de 58 emu·g⁻¹, provavelmente devido à presença do carbono estrutural, sendo esse valor inferior ao relatado na literatura.

Os resultados de degradação do azo corante AR 66 sobre o catalisador FeOx mostraram uma degradação máxima de 68,71%, a qual foi considerada apenas razoável para futuras aplicações ambientais. Por outro lado, a 40 mg·L⁻¹ e pH = 2,0, degradações praticamente totais (~ 100%), mesmo a baixas dosagens de catalisador foram obtidas com FeNC. Em dosagens do catalisador FeNC de 4 g·L⁻¹ conversões superiores a 90% foram observadas em qualquer concentração de H₂O₂ na faixa de valores estudada.

Em pH próximo da neutralidade a eficiência de degradação exibe resultados superiores a 90% quando há alta dosagem do catalisador. Em meio alcalino a degradação cai para aproximadamente 80%, mesmo a elevadas concentrações de catalisador. Isto mostra uma versatilidade do material FeNC em operar em uma faixa de ácida a neutra dos valores de pH, enquanto o catalisador FeOx só se mostra eficiente na degradação em meio ácido (pH = 3,5).

De forma geral, os resultados de degradação mostram o caráter promissor do catalisador FeNC preparado, permitindo degradações elevadas em uma faixa ampla de pH e sem a formação de lodo residual, o que constitui vantagem em relação aos sistemas Fenton ditos homogêneos.

REFERÊNCIAS

- ADLY M. S.; EL-DAFWAY, S. M; EL-HAKAM, S. A. Application of nanostructured graphene oxide/titanium dioxide composites for photocatalytic degradation of rhodamine B and acid green 25 dyes. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 6, p. 5610-5622, 2019.
- ALI, H. Biodegradation of synthetic dyes – A review. **Water Air Soil Pollution**, v. 213, n. 1, p. 251-273, 2010.
- ALMEIDA, E. J. R. *et al.* Azo dyes degradation and mutagenicity evaluation with a combination of microbiological and oxidative discoloration treatments. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 183, n. 1, p. 109484, 2019.
- AMETA, S.; AMETA, R. **Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology**. 1.ed. American Press, 2018. 428 p.
- ASLAM, S. *et al.* In situ one-step synthesis of Fe₃O₄@MIL-100(Fe) core-shells for adsorption of methylene blue from water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 505, p. 186-195, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TEXTIL E CONFECÇÃO. **Dados gerais do setor referentes a 2017 (atualizados em outubro de 2018)**. Disponível em: < <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor#sthash.Dqb2QtO9.dpuf> >. Acesso em: 20.set.2019.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TEXTIL E CONFECÇÃO. **Setor têxtil e de confecção brasileiro fecha 2017 com crescimento**. Disponível em: < <https://www.abit.org.br/noticias/setor-textil-e-de-confeccao-brasileiro-fecha-2017-com-crescimento> >. Acesso em: 20 set. 2019.
- AYED, L. *et al.* In vitro mutagenicity, NMR metabolite characterization of azo and triphenylmethanes dyes by adherents bacteria and the role of the “can” adhesion gene in activate sludge. **Microbial Pathogenesis**, v. 103, n. 1, p. 29-39, 2017.
- BAJPAI, A. K.; RAJPOOT, M. Adsorption techniques – A review. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 58, n. 1, p.844-860, 1999.
- BANAT, F. *et al.* Photodegradation of methylene blue dye by the UV/H₂O₂ and UV/acetone oxidation processes. **Desalination**, v. 181, n. 1-3, p. 225-232, 2005.
- BHUVANESWARI, K. *et al.* Glutathione capped inverted core-shell quantum dots as an efficient photocatalyst for degradation of organic dyes. **Material Science in Semiconductor Processing**, v. 106, n. 1, p. 104760, 2020.
- CAI, W.; WAN, J. Facile synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles in liquid polyols. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 305, n. 1, p. 366-370, 2007.

CAMARGO, B. C. V.; MORALES, M. A. M. Azo dyes: Characterization and toxicity – A review. **Textile and Light Industrial Science and Technology**, v. 2, n. 2, p. 85-103, 2013.

CASTRO, A. J. *et al.* Nanosized aluminum derived oxides catalysts prepared with different methods for styrene production. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, n. 1, p. 345-355, 2012.

CHEN, K. *et al.* Application of response surface methodology for optimization of Orange II removal by heterogeneous Fenton-like process using Fe₃O₄ nanoparticles. **Chinese chemical Letters**, v. 25, n. 11, p. 1455-1460, 2014.

CHRISTIE, R. **Colour Chemistry**. 1.ed. Royal Society of Chemistry, 2001. 218 p.

CHRISTIE, R. **Colour Chemistry**. 2.ed. Royal Society of Chemistry, 2014. 360 p.

CHRISTIE, R. **Environmental Aspects of Textile Dyeing**. 1.ed. Elsevier, 2007. 256 p.

CORNELL, R. Effect of simple sugars on the alkaline transformation of ferrihydrite into goethite and hematite. **Clays and Clay Minerals**, v. 33, n. 3, p. 219-227, 1985.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structures, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. 2.ed. John Wiley & Sons, 2003. 703 p.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, n.1, p. 1061-1085, 2006.

DAOUD, M. *et al.* Adsorption ability of activated carbons from Phoenix dactylifera rachis and Ziziphus jujube stones for the removal of commercial dye and the treatment of dyestuff wastewater. **Microchemical Journal**, v. 148, n. 1, p. 493-502, 2019.

DEMARCHIS, L. *et al.* Photo-Fenton reaction in the presence of morphologically controlled hematite as iron source. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 307, n. 1, p. 99-107, 2015.

ELHALIL, A. *et al.* Factorial experiment design for the optimization of catalytic degradation of malachite green dye in aqueous solution by Fenton process. **Water Resources and Industry**, v. 15, n. 1, p. 41-48, 2016.

ELSAIDI, S. K. *et al.* Reduced magnetism in core-shell magnetite@MOF composites. **Nano Letters**, v. 17, n. 11, p. 6968-6973, 2017.

ERDEMOĞLU, M.; SARIKAYA, M. Effects of heavy metals and oxalate on the zeta potential of magnetite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 300, n. 2, p. 795-804, 2006.

FARSHCHI, M. E.; AGHDASINIA, H.; KHATAEE, A. Heterogeneous Fenton reaction for elimination of Acid Yellow 36 in both fluidized-bed and stirred-tank reactors: Computational fluid dynamics versus experiments. **Water Research**, v. 151, n. 1, p. 203-214, 2019.

FARSHCHI, M. E.; AGHDASINIA, H.; KHATAEE, A. Modeling of heterogeneous Fenton process for dye degradation in a fluidized-bed reactor: Kinetics and mass transfer. **Journal of Cleaner Production**, v. 182, n. 1, p. 644-663, 2018.

FAVELA-CAMACHO, S. E. *et al.* How to decrease the agglomeration of magnetite nanoparticles and increase their stability using surface properties. **Colloids and Surfaces A**, v. 57, p. 29-35, 2019.

FERNANDES, N. C. *et al.* Removal of azo dye using Fenton and Fenton-like processes: Evaluation of process factors by Box-Behnken design and ecotoxicity tests. **Chemical-Biological Interactions**, v. 297, n. 1, p. 47-54, 2018.

FERNÁNDEZ, J. *et al.* Factorial experimental design of Orange II photocatalytic discolouration. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 151, n. 1-3, p. 213-219, 2002.

FREIRE, T. M. **Síntese e caracterização de nanoquitosanas magnéticas por sonoquímica e sua aplicação na remoção de azo compostos**. 2016. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

FU, F.; WANG, Q.; TANG, B. Effective degradation of C.I Acid Red 73 by advanced Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1-3, p. 17-22, 2010.

FU, L. *et al.* Ozonation reactivity characteristics of dissolved organic matter in secondary petrochemical wastewater by single ozone, ozone/H₂O₂ and ozone/catalyst. **Chemosphere**, v. 233, n. 1, p. 34-43, 2019.

GALVÃO, W. S.; NETO, D. M. A.; FREIRE, R. M.; FECHINE, P. B.A. Super-paramagnetic nanoparticles with spinel structure: A review of synthesis and biomedical applications. **Solid State Phenomena**, v. 241, p. 139-176, 2016.

GAO, J. *et al.* Mechanisms for photo assisted Fenton of synthesized pyrrhotite at neutral pH. **Applied Surface Science**, v. 463, n. 1, p. 863-871, 2019.

GHIME, D.; GHOSH, P. Heterogeneous Fenton degradation of oxalic acid by using silica supported iron catalysts prepared from raw rice husk. **Journal of Water Process Engineering**, v. 19, n. 1, p. 156-163, 2017.

GONG, Q.; DANG, Z. Core-shell structure Fe₃O₄@GO@MIL-100(Fe) magnetic nanoparticles as heterogeneous photo-Fenton catalyst for 2,4-dichlorophenol degradation under visible light. **Journal of Hazardous Materials**, v. 371, n. 1, p. 677-686, 2019.

GONZÁLEZ, A. M. H.; VILLALOBOS, M. C.; CID, A. A. P. Adsorption of textile dyes using an activated carbon and crosslinked polyvinyl phosphonic acid composite. **Journal of Environmental Management**, v. 234, n. 1, p. 237-244, 2019.

GREGORY, P. **High-Technology Applications of Organic Colorants**. 1.ed. Springer US, 1991. 293 p.

HE, J. *et al.* Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. **Journal of Environmental Science**, v. 39, n. 1, p. 97-109, 2016.

HOIGNÉ, J.; BADER, H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – I. non-dissociating organic compounds. **Water Research**, v. 17, n. 2, p. 173-183, 1983.

HOU, L. *et al.* Shape-controlled nanostructured magnetite-type materials as highly efficient Fenton catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, n. 1, p. 739-749, 2014.

HUNGER, K.; BAUER, W.; BERNETH, H.; CLAUSEN, T.; ENGEL, A.; FILOSA, M.; GREGORY, P. **Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications**. 1.ed. John Wiley & Sons, 2003. 660 p.

IAN, S. *et al.* Synthesis of magnetite nanorods and porous hematite nanorods. **Solid State Communications**, v. 129, n. 8, p. 485-490, 2004.

IYENGAR, L S. J. *et al.* Magnetic, X-ray and Mössbauer studies on magnetite/maghemite core-shell nanostructures fabricated through an aqueous route. **RSC Adv**, v. 4, p. 64919-64929, 2014.

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. **Chemosphere**, v. 55, n. 1, p. 1235-1243, 2004.

KHAN, I. S. *et al.* Genotoxic effect of two commonly used food dyes metanil yellow and carmoisine using *Allium cepa* L. as indicator. **Toxicology Reports**, n. 7, p. 370-375, 2020.

KHATAEE, A.; GHOLAMI, P.; SHEYDAEI, M. Heterogeneous Fenton process by natural pyrite for removal of a textile dye from water: Effect of parameters and intermediate identification. **Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, n. 1, p. 366-373, 2016.

KWAN, W. P.; VOELKER, B. M. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems. **Environmental Science Technology**, v. 37, n. 1, p. 1150-1158, 2003.

LIU, X. *et al.* Manufacture of nano graphite oxides derived from aqueous glucose solutions and *in-situ* synthesis of magnetite-graphite oxide composites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 153, n. 1, p. 202-208, 2015.

LUMBAQUE, E. C. *et al.* Total dissolved iron and hydrogen peroxide determination using the Photo MetrixPRO application: A portable colorimetric analysis tool for controlling important conditions in the solar photo-Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 378, n. 1, p. 120740, 2019.

LUNDSTEDT, T. *et al.* Experimental Design and Optimization. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, n. 42, p. 3-40, 1998.

LUO, X. *et al.* In situ synthesis of Fe₃O₄/cellulose microspheres with magnetic-induced protein delivery. **J. Mater. Chem.**, v.19, p. 3538-3545, 2009.

MALIK, M. A.; GHAFAR, A.; MALIK, S. A. Water purification by electrical discharges. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 10, n. 1, p. 82-91, 2001.

MATTA, R.; HANNA, K.; CHIRON, S. Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals. **Science of the Total Environment**, v. 385, n. 1-3, p. 242-251, 2007.

MUNOZ, M. *et al.* Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation – A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176-177, n. 1, p. 249-265, 2015.

NÚÑEZ, J. *et al.* Application of electrocoagulation for the efficient pollutants removal to reuse the treated wastewater in the dyeing process of the textile industry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 371, p. 705-711, 2019.

OLADIPO, A. A.; IFEBAJO, A. O.; GAZI, M. Magnetic LDH-based CoO-NiFe₂O₄ catalyst with enhanced performance and recyclability for efficient decolorization of azo dye via Fenton-like reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 243, n. 1, p. 243-252, 2019.

PARK, J. Y. *et al.* Colloidal stability of amino acid coated magnetite nanoparticles in physiological fluid. **Materials Letters**, v. 63, p. 379-381, 2009.

PARSONS, S. **Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment**. 1.ed. IWA Publishing, 2004, 356 p.

PAVITHRA, K. G. *et al.* Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 75, n. 1, p. 1-19, 2019.

PAZ, C. B. *et al.* Acid Red 66 dye removal from aqueous solution by Fe/C-based composites: Adsorption, kinetics and thermodynamic studies. **Materials**, v. 13, n. 1, p. 1107, 2020.

PAZ, C. B. **Síntese e caracterização de nanocompósitos de ferro e carbono para uso na adsorção do azo corante Acid Red 66**. 2019. Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental) – Instituto Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

PAZDZIOR, K.; BILINSKA, L.; LEDAKOWICZ, S. A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological process in industrial textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 376, n. 1, p. 120597, 2019.

PLATZEK, T. *et al.* Formation of a carcinogenic aromatic amine from an azo dye by human skin bacteria in vitro. **Human & Experimental Toxicology**, v. 18, n. 1, p. 552-559, 1999.

RAMIREZ, J. H.; VICENTE, M. A.; MADEIRA, L. M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, n. 1, p. 10-26, 2010.

RAMOS, M. *et al.* Microwave-assisted synthesis core-Fe₃O₄ Shell-Au cubic nanoparticles. **ISRN Nanotechnology**, v. 2011, n. 1, p. 1-3, 2011.

RAWAT, D. *et al.* Ecotoxic potential of a presumably non-toxic azo dye. **Ecotoxicobiology and Environmental Safety**, v. 148, n. 1, p. 528-537, 2018.

RAWAT, D.; MISHRA, V.; SHARMA, R. S. Detoxication of azo dyes in the context of environmental processes. **Chemosphere**, v. 156, n. 1, p. 591-605, 2016.

REDDY, Y. S. *et al.* Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of Acid Blue 9 and Safranin O from aqueous solutions by MgO decorated FLG coated Fuller's Earth. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 123, p. 43-51, 2018.

ROBINSON, T. *et al.* Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, n. 1, p. 247-255, 2001.

ROBLES, A. S. *et al.* Optimization of the operating parameters using RSM for the Fenton oxidation process and adsorption on vegetal carbon of MO solutions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 3, p. 848-857, 2014.

ROSU, M. C. *et al.* Azo dyes degradation using TiO₂-Pt/graphene oxide and TiO₂-Pt/reduced graphene oxide photocatalysts under UV and natural sunlight. **Solid State Sciences**, v. 70, n.1, p. 13-20, 2017.

ROUT, K. *et al.* The influence of precursors on phase evolution of nano iron oxides/oxyhydroxides: optical and magnetic properties. **New Journal of Chemistry**, v. 38, n. 8, p. 3492-3506, 2014.

RUBEENA, K. K. *et al.* Iron impregnated biochars as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of acid red 1 dye. **Journal of Environmental Management**, v. 226, n. 1, p. 320-328, 2018.

RUPPERT, G.; BAUER, R. The photo-Fenton reaction – an effective photochemical wastewater treatment process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry**, v. 73, n. 15, p. 75-78, 1993.

RUSEVOVA, K.; KOPINKE, F. D.; GEORGI, A. Nano-sized magnetic iron oxides as catalysts for heterogeneous Fenton like Reactions-Influence of Fe(II)/Fe(III) ratio on catalytic performance. **Journal of Hazardous Materials**, v. 241-242, n.1, p. 433-440, 2012.

SABLE, S. S.; PANCHANGAM, S. C.; LO, S. L. Abatement of clofibric acid by Fenton-like process using iron oxide supported sulfonate-ZrO₂: Efficient heterogeneous catalysts. **Journal of Water Process Engineering**, v. 26, n. 1, p. 92-99, 2018.

SALEH, R.; TAUFIK, A. Degradation of methylene blue and Congo-Red dyes using Fenton, photo-Fenton, sono-Fenton, and sonophoto-Fenton method in the presence of iron (II, III) oxide/zinc oxide/graphene (Fe₃O₄/ZnO/graphene) composites. **Separation and Purification Technology**, v. 210, n. 1, p. 563-573, 2019.

- SANTOS, A. J. *et al.* A ceramic electrode of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ for the generation of oxidant species in anodic oxidation. Assessment of the treatment of Acid Blue 29 dye in sulfate and chloride media. **Separation and Purification Technology**, v. 228, n.1, p.115747, 2019.
- SANTOS, A. J. *et al.* Total mineralization of mixture of Tartrazine, Ponceau SS and Direct Blue 71 azo dyes by solar photoelectron-Fenton in pre-pilot plant. **Chemosphere**, v. 210, n. 1, p. 1137-1144, 2018.
- SELVAM, K.; MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Enhanced heterogeneous ferrioxalate photo-Fenton degradation of reactive orange 4 by solar light. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 89, n. 1, p. 61-74, 2005.
- SKODIC, L. *et al.* Comparative study of reactive dyes oxidation by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$ and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^0$ Processes. **Ozone: Science & Engineering**, v. 39, n. 1, p. 14-23, 2017.
- SOLOZHENKO, E. G.; SOBOLEVA, N. M.; GONCHARUK, V. V. Decolourization of azo dye solutions by Fenton's oxidation. **Water Research**, v. 29, n. 9, p. 2206-2210, 1995.
- SONG, S. *et al.* Electrochemical degradation of azo dye C.I Reactive Red 195 by anodic oxidation on $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}/\text{PbO}_2$ electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 1, p. 3606-3613, 2010.
- SOUZA, S. M. A. G. U.; BONILLA, K. A. S.; SOUZA, A. A. U. Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined Ozonation and biological treatment. **Journal of Hazardous Material**, v. 179, n. 1-3, p. 35-42, 2010.
- STINGLEY, R. L. *et al.* Metabolism of azo dyes by human skin microbiota. **Journal of Medical Microbiology**, v. 59, n. 1, p. 108-114, 2010.
- STOI, M.; ISTRATI, R.; PĂCURARIU, C. Investigation of magnetite nanoparticles stability in air by thermal analysis and FTIR spectroscopy. **Journal Thermal Analysis Calorimetry**, v. 125, p. 1185-1198, 2016.
- SUKUMAR, M.; SIVASAMY, A.; SWAMINAHAN, G. In situ biodecolorization kinetics of Acid Red 66 solutions by *Trametes versicolor*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1, p. 660-663, 2009.
- SUN, J. H. *et al.* Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 3, p. 647-652, 2007.
- SUN, S. P. *et al.* Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2-3, p. 1052-1057, 2009.
- SUN, S. P.; LEMLEY, A. T. p-Nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite: Process optimization, kinetics and degradation pathways. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 349, n.1, p. 71-79, 2011.

SUN, S.; ZENG, H. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. **Journal of American Chemical Society**, v. 124, n. 28, p. 8204-8205, 2002.

TUNÇ, S.; GÜRKAN, T.; DUMAN, O. On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton Process. **Chemical Engineering Journal**, v. 181-182, n.1, p. 431-432, 2012.

UNAL, B. O. *et al.* Adsorption and Fenton oxidation of azo dyes by magnetite nanoparticles deposited on a glass substrate. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, n. 1, p. 100897, 2019.

USMAN, M. *et al.* Remediation of PAH-contaminated soils by magnetite catalyzed Fenton-like oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 117-118, n. 1, p. 10-17, 2012.

VENKATESH, S.; VENKATESH, K.; QUAFF, A. R. Dye decomposition by combined Ozonation and anaerobic treatment: Cost effective. **Journal of Applied Research and Technology**, v. 15, n. 4, p. 340-345, 2017.

VORONTSOV, A. V. Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design. **Journal of Hazardous Materials**, v. 372, n.1, p. 103-112, 2019.

VU, A. T.; XUAN, T. N.; LEE, C. H. Preparation of mesoporous Fe₂O₃.SiO₂ composite from rice husk as an efficient heterogeneous Fenton-like catalyst for degradation of organic dyes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, n. 1, p. 169-180, 2019.

WANG, F.; HUANG, J.; XU, J. Continuous-flow synthesis of azo dyes in a microreactor system. **Chemical Engineering and Processing – Process Intensification**, v. 127, n. 1, p. 43-49, 2018.

WANG, J. *et al.* Enhanced heterogeneous Fenton-like systems based on highly dispersed Fe⁰-Fe₂O₃ nanoparticles embedded ordered mesoporous carbon composite catalyst. **Environmental Pollution**, v. 243, n. 1, p. 1068-1077, 2018.

WANG, L. *et al.* Activated carbon fibers as an excellent partner of Fenton catalyst for dyes decolorization by combination of adsorption and oxidation. **Chemical Engineering Journal**, v. 251, n. 1, p. 348-354, 2014.

WANG, S.; PENG, Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n.1, p. 11-24, 2010.

WU, C. F. J.; HAMADA, M. S. **Experiments: Planning, Analysis and Optimization**, 2.ed. John Wiley & Sons, 2009, 716 p.

YAGUB, M. T. *et al.* Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, n. 1, p. 172-184, 2014.

YUSUF, M. **Handbook of textile Effluent Remediation**. 1.ed. Pan Stanford Publishing, 2018. 454 p.

ZHANG, C. *et al.* Facile synthesis of porous carbon@Fe₃O₄ composites and their applications in wastewater treatment. **Materials Letters**, v. 106, p. 107-110, 2013.

ZHANG, L. *et al.* Adsorption of dyes brilliant blue, sunset yellow and tartrazine from aqueous solution on chitosan: Analytical interpretation via multilayer statistical physics model. **Chemical Engineering Journal**, v. 382, n. 15, p. 122952, 2020.

ZHOU, L. *et al.* Fabrication of magnetic carbon composites from peanut shells and its application as a heterogeneous Fenton catalyst in removal of methylene blue. **Applied Surface Science**, v. 324, n. 1, p. 490-498, 2015.

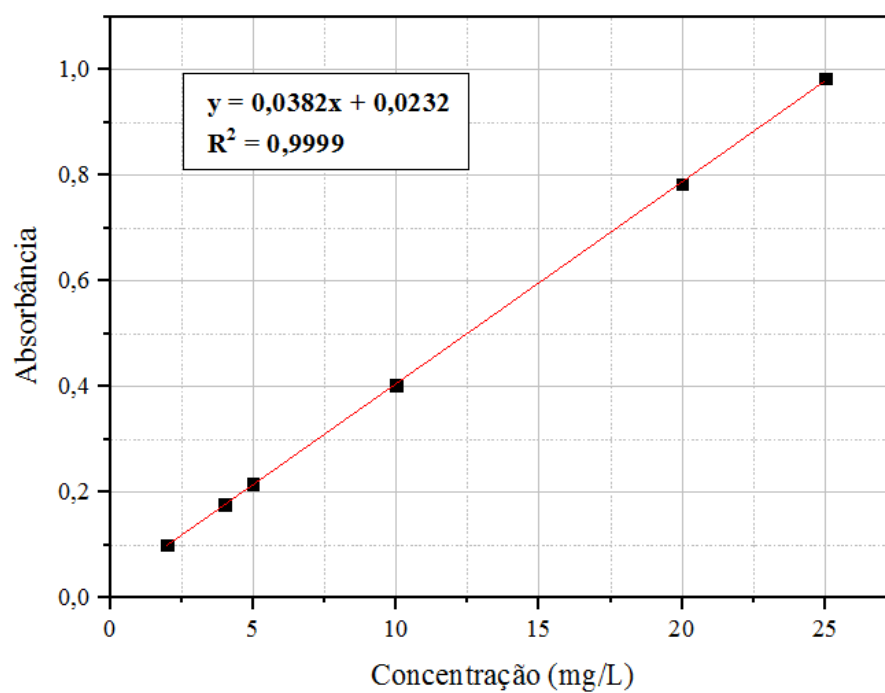
ZHOU, Y. *et al.* Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. **Environmental Pollution**, v. 252, n.1, 352-365, 2019.

ZHU, Y. *et al.* Strategies for enhancing the heterogeneous Fenton catalytic reactivity: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 255, n. 1, p.117739, 2019.

ZHU, Y. *et al.* Visible-light Ag/AgBr/ferrihydrite catalyst with enhanced heterogeneous photo-Fenton reactivity via electron transfer from Ag/AgBr to ferrihydrite. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 239, n. 1, p. 280-289, 2018.

ANEXO

Anexo A – Curva de calibração do azo corante Acid Red 66 em água.



Fonte: Autor (2019).