



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MÁRCIO SOUZA SANTOS

**Catalisadores do tipo Fe_3O_4 /Carvão Ativado: Obtenção,
Caracterização e Aplicação em Processos Oxidativos Avançados**

JEQUIÉ – BA
DEZEMBRO / 2022

MÁRCIO SOUZA SANTOS

**Catalisadores do tipo Fe_3O_4 /Carvão Ativado: Obtenção,
Caracterização e Aplicação em Processos Oxidativos Avançados**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Alexilda Oliveira de Souza
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Marluce Oliveira da Guarda Souza

**JEQUIÉ – BA
DEZEMBRO / 2022**

S237c Santos, Márcio Souza.

Catalisadores do tipo Fe_3O_4 /carvão ativado: obtenção, caracterização e aplicação em processos oxidativos avançados / Márcio Souza Santos.- Jequié, 2023.
77f.

(Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB, sob orientação da Profa. Dra. Alexilda Oliveira de Souza e coorientação da Profa. Dra. Marluce Oliveira da Guarda Souza)

1.Magnetita 2.Azo corantes 3.Carvão ativado 4.Fenton heterogêneo
5.Fotocatálise heterogênea I.Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
II.Título

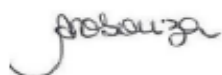
CDD – 540

TERMO DE APROVAÇÃO
MÁRCIO SOUZA SANTOS

“Catalisadores do tipo Fe₃O₄/Carvão Ativado: Obtenção, Caracterização e Aplicação em Processos Oxidativos Avançados”.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

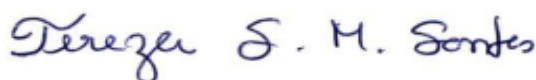
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof.^a. Dr.^a. Alexilda Oliveira de Souza
(UNICAMP, Campinas – SP, 2001)
(Orientadora)



Prof.^a. Dr.^a. Mariúce Oliveira da Guarda Souza
(UFBA, Salvador-BA, 2000)
(Co-Orientadora)



Prof.^a. Dr.^a. Tereza Simonne Mascarenhas Santos
(UNICAMP, Campinas – SP, 2004)



Prof.^a. Dr.^a. Fabiany Cruz Gonzaga
(UFBA, Salvador – BA, 2018)

Dissertação aprovada pelo Colegiado do Curso de Pós-graduação em Química
em 05/12/2022

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por estar comigo em todos os momentos da minha vida em que sua força foi essencial para completar mais uma vitória.

Ao meu pai Milton (*in memoriam*), por tudo que representou para mim e pelo apoio que me proporcionou.

À minha mãe Alaide, por seu apoio, palavras de incentivo e conselhos valiosos.

À minha irmã Sandra, sobrinha Shirley, sobrinhos Alessandro e Irlan, pelo incentivo e apoio.

A Heliel, Maria Célia e Ana Luiza, pelo acolhimento, generosidade, motivação e força.

À senhora Lene e ao senhor João, que são pessoas generosas.

À professora Alexilda Oliveira de Souza, pela orientação, dedicação e incentivo.

À minha coorientadora professora Marluce Oliveira da Guarda Souza pelo apoio.

Aos professores Fábio Welligton Andrade e Danilo Leão pelo apoio.

A Igor Andrade pela colaboração na caracterização dos resultados de espectroscopia com reflectância difusa e ensaios de fotocatalise.

À senhora Zuleide e Marcondes pela amizade e força.

Aos colegas de laboratório Rennan, Cleia, Matheus e Tâmara.

À coordenação e a todos os docentes do Programa de Pós-Graduação em Química – PGQUI.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia – FAPESB, pela concessão da bolsa.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

*“Há uma força motriz mais poderosa
que o vapor, a eletricidade e a energia
atômica: a vontade.”*

Albert Einstein

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do corante azul de metileno.....	10
Figura 2 - Principais grupos funcionais encontrados na superfície do carvão ativado.	16
Figura 3 - Esquema representativo da partícula de um semicondutor.	25
Figura 4 - Estrutura cristalina da hematita.	29
Figura 5 - Estrutura cristalina da magnetita.	30
Figura 6 - Estrutura cristalina da maghemita.	31
Figura 7 - Representação esquemática da síntese dos carvões ativados.....	33
Figura 8 - Representação esquemática da síntese dos catalisadores suportados...34	
Figura 9 - Aparato experimental utilizado nos experimentos Fenton heterogêneo...37	
Figura 10 - Dispositivo experimental utilizado nos experimentos fotocatalíticos: (a) Reator contendo solução de azul de metileno 100 mg L ⁻¹ e o catalisador / (b) Reator contendo solução de azul de metileno 100 mg L ⁻¹ e o catalisador, sendo irradiado por uma lâmpada de vapor de mercúrio (125 W).	38
Figura 11 - Difrátogramas de raios X das amostras CAC e CAG.	39
Figura 12 - Difrátogramas de raios X das amostras FCAC e FCAG.....	40
Figura 13 - Espectros FTIR das amostras FCAC e FCAG.	42
Figura 14 - Espectros FTIR: (a) Amostras FCAC e FCAG com aproximação de 1000 cm ⁻¹ a 400 cm ⁻¹ e (b) Padrão dos modos vibracionais em óxidos de ferro nas fases hematita, magnetita e maghemita.	43
Figura 15 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K das amostras CAC, CAG, FCAC e FCAG.....	44
Figura 16 - Imagens do MEV das amostras CAC, CAG, FCAC e FCAG.	46
Figura 17 - Espectros UV-vis com reflectância difusa das amostras FCAC e FCAG.	47
Figura 18 - <i>Bandgap</i> das amostras FCAC e FCAG.....	47
Figura 19 - Estudo cinético da reação do tipo Fenton heterogêneo.	48
Figura 20 - Estudo cinético da fotocatalise heterogênea.	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos corantes, estruturas e aplicações.....	7
Tabela 2 - Potenciais de alguns oxidantes.....	17
Tabela 3 - Processos Oxidativos Avançados.....	20
Tabela 4 - Catalisadores aplicados nas reações Fenton heterogêneo e Fotocatálise heterogênea.	27
Tabela 5 - Óxidos de ferro.	28
Tabela 6 - Reagentes utilizados.....	32
Tabela 7 - Identificação e descrição das amostras.	35
Tabela 8 - Cálculo das distâncias interplanares.....	41
Tabela 9 - Resultados das propriedades texturais para as amostras FCAC e FCAG.	43
Tabela 10 - Comparação da área específica SBET (m ² /g) de carvões produzidos com resíduos da agroindústria.	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de Metileno
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de raios X
FCAC	Óxido de ferro suportado em carvão ativado produzido a partir da biomassa do caroço do cajá
FCAG	Óxido de ferro suportado em carvão ativado produzido a partir da biomassa da semente de goiaba
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
JCPDS	Comitê Conjunto de Padrões de Difração de Pó, do Inglês Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LCQM	Laboratório de Catálise e Química de Materiais
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
nm	Nanômetro
pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Processos Oxidativos Avançados
PPM	Parte por milhão
RPM	Rotação por minuto

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Graus Celsius
Å	Angstrom
d	Distância interplanar
g	Grama
KV	Quilovolt
mA	miliampere
W	Volts

Catalisadores do tipo Fe_3O_4 /Carvão Ativado: Obtenção, Caracterização e Aplicação em Processos Oxidativos Avançados

Autor: Márcio Souza Santos

Orientadora: Profa. Dra. Alexilda Oliveira de Souza

Coorientadora: Profa. Dra. Marluce Oliveira da Guarda Souza

Resumo: A contaminação dos recursos hídricos por corantes azoicos é um problema que tem atraído atenção da comunidade científica, devido aos efeitos negativos desses compostos sobre a saúde humana e ao meio ambiente. Como os corantes impedem a fotossíntese, a presença desses compostos nos recursos hídricos pode afetar o equilíbrio do ecossistema. Nesse contexto, o uso de Processos Oxidativos Avançados (POAs) empregando espécies reativas de oxigênio, sendo o mais comum o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), representam métodos promissores para a remediação de águas residuais contaminadas com corantes. Diante do exposto, o objetivo desta pesquisa foi produzir novos catalisadores suportados baseados em óxido de ferro disperso na superfície de carvão ativado. Para produção dos carvões ativados utilizou-se sementes de goiaba ou caroço de cajá, oriundos de resíduos agroindustrial e, posteriormente, realizou-se a deposição do óxido de ferro na estrutura carbonácea. Os catalisadores produzidos foram caracterizados e aplicados na reação de Fenton heterogêneo e na fotocatalise heterogênea. De acordo com os resultados de difração de raios X e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, verificou-se que foram produzidos materiais do tipo Fe_3O_4 /carvão ativado. Os materiais exibiram estrutura microporosa e morfologia heterogênea, com partículas de diferentes tamanhos e formas irregulares. Os resultados de espectroscopia UV-vis com reflectância difusa indicaram que os materiais apresentaram propriedades semicondutoras com valores de *bandgap* entre 1,64 eV e 1,70 eV. Os catalisadores foram eficientes na descoloração da solução de azul de metileno, sendo capazes de remover em torno de 95% do corante pelo processo Fenton heterogêneo e no tocante à fotocatalise heterogênea, observou-se em torno de 88% de descoloração para os dois catalisadores, capacidade superior ao que foi obtido para a fotólise que foi de 57%. De acordo com os resultados pode-se sugerir que os catalisadores sintetizados podem vir a se constituir em alternativas viáveis e eficientes para o tratamento de recursos hídricos contaminados por azo corantes.

Palavras-chave: Magnetita, azo corantes, carvão ativado, Fenton heterogêneo, fotocatalise heterogênea.

Catalisadores do tipo Fe_3O_4 /Carvão Ativado: Obtenção, Caracterização e Aplicação em Processos Oxidativos Avançados

Author: Márcio Souza Santos

Advisor: Profa. Dra. Alexilda Oliveira de Souza

Co-advisor: Profa. Dra. Marluce Oliveira da Guarda Souza

Abstract: Contamination of water resources by azo dyes is a problem that has attracted the attention of the scientific community, due to the negative effects of these compounds on human health and the environment. As dyes prevent photosynthesis, the presence of these compounds in water resources can affect the balance of the ecosystem. In this context, the use of Advanced Oxidative Processes (AOPs) employing reactive oxygen species, the most common being the hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) represent promising methods for the remediation of wastewater contaminated with dyes. Given the above, the objective of this research was to produce new supported catalysts based on iron oxide dispersed on the surface of activated carbon. To produce activated carbons, guava seeds or caja fruit seeds were used, coming from agro-industrial residues and, later, the deposition of iron oxide in the carbonaceous structure was carried out. The produced catalysts were characterized and applied in the heterogeneous Fenton reaction and in the heterogeneous photocatalysis. According to the results of X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy, it was found that Fe_3O_4 /activated carbon materials were produced. The materials exhibited a microporous structure and heterogeneous morphology, with particles of different sizes and irregular shapes. UV-visible diffuse reflectance spectroscopy results indicated that the materials showed semiconductor properties with bandgap values between 1.64 eV and 1.70 eV. The catalysts were efficient in the decolorization of the methylene blue solution, being able to remove around 95% of the dye by the heterogeneous Fenton process and regarding the heterogeneous photocatalysis, it was observed around 88% of discoloration for the two catalysts, capacity higher than that obtained for photolysis, which was 57%. According to the results, it can be suggested that the synthesized catalysts may become viable and efficient alternatives for the treatment of water resources contaminated by azo dyes.

Keywords: Magnetite, azo dyes, activated carbon, heterogeneous Fenton, heterogeneous photocatalysis.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
2.1	Objetivo Geral	3
2.2	Objetivos Específicos	3
3	REFERENCIAL TEÓRICO	4
3.1	Setor têxtil e a geração de efluentes coloridos	4
3.1.1	Contaminação dos recursos hídricos e os problemas ambientais	5
3.2	Corantes	6
3.2.1	Azul de metileno	10
3.3	Tratamentos de efluentes para remoção de corantes	11
3.3.1	Biorremediação	11
3.3.2	Coagulação – Floculação	13
3.3.3	Filtração por membrana	14
3.3.4	Adsorção	15
3.4	Processos Oxidativos Avançados – POAs	17
3.4.1	Processo Fenton Homogêneo	20
3.4.2	Processo Fenton Heterogêneo	23
3.4.3	Fotocatálise heterogênea	24
3.4.4	Catalisadores aplicados nas reações de Fenton heterogêneo e Fotocatálise heterogênea	27
3.5	Óxido de Ferro	28
3.5.1	Hematita	28
3.5.2	Magnetita	29
3.5.3	Maghemita	30
4	METODOLOGIA	32
4.2	Reagentes utilizados	32

4.2.1	Síntese dos materiais	32
4.2.2	Síntese dos carvões ativados	32
4.2.3	Síntese dos materiais suportados.....	34
4.2.4	Descrição das amostras	35
4.3	Caracterização das amostras	35
4.3.1	Difração de raios X – DRX.....	35
4.3.2	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR.....	36
4.3.3	Propriedades Texturais: Área Superficial Específica (S_{BET}), Volume de Poro (Vp), Tamanho de Poros (Tp) e Diâmetro Médio dos Cristalitos (Dp)	36
4.3.4	Microscopia eletrônica de varredura – MEV	36
4.3.5	Espectroscopia UV-Vis com reflectância difusa.....	36
4.4	Aplicação dos catalisadores	37
4.4.1	Processo Fenton heterogêneo.....	37
4.4.2	Experimento de fotocatalise.....	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1	Difração de raios X – DRX.....	39
5.2	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR.....	41
5.3	Propriedades texturais: Área Superficial Específica (S_{BET}), Volume de Poro (Vp), Tamanho de Poros (Tp) e Diâmetro Médio dos Cristalitos (Dp)	43
5.4	Microscopia eletrônica de varredura – MEV	45
5.5	Espectroscopia UV-Vis com reflectância difusa.....	46
5.6	Avaliação do potencial dos materiais como catalisadores ou fotocatalisadores em Processos Oxidativos Avançados.	48
5.6.1	Estudo cinético do processo Fenton heterogêneo.....	48
5.6.2	Estudo cinético do processo fotocatalítico	49
6	CONCLUSÕES	51
7	TRABALHOS FUTUROS	52
8	REFERÊNCIAS	53

1 INTRODUÇÃO

A existência da vida e o equilíbrio do meio ambiente dependem dos recursos hídricos, mas o crescimento da população, bem como a consequente demanda por produtos têm estimulado a ampliação de diversos setores industriais contribuindo para a poluição desse ecossistema. O setor industrial e seus segmentos são importantes para o desenvolvimento econômico e o bem-estar da população, mas é fundamental que o progresso seja alcançado em conjunto com medidas para evitar impactos ambientais negativos.

Considerando as indústrias têxteis, as etapas de produção desse setor apresentam potencial poluidor, devido à produção de elevada quantidade de resíduos coloridos, pois os corantes têxteis não são totalmente fixados nas fibras dos tecidos, além do elevado consumo de água nos seus processos (IDEL-AOUAD *et al.*, 2011). Efluentes têxteis, quando não tratados, apresentam geralmente as seguintes características: pH acima de 7, coloração intensa, alta demanda química e bioquímica de oxigênio e elevada concentração de sólidos totais (RAMOS *et al.*, 2021; MADHAV *et al.*, 2018). Quando efluentes dessa natureza são descartados nos recursos hídricos, provocam a contaminação da água potável e colocam em risco a saúde humana.

Biorremediação, coagulação-floculação, separação por membrana, adsorção, entre outras, são algumas das técnicas que podem ser utilizadas no tratamento de efluentes têxteis. Cada método tem as suas vantagens e desvantagens, os métodos físicos de adsorção e separação por membrana, por exemplo, são eficientes para tratar águas residuais, mas levam à produção de lodo, têm aplicabilidade limitada e os contaminantes são apenas transferidos da fase aquosa para a sólida, fazendo com que o problema persista (AL-TOHAMY *et al.*, 2022; AKPOMIE; CONRADIE, 2020; KAUSHIK; MALIK, 2009; RAMOS *et al.*, 2021). Uma alternativa aos tratamentos convencionais consiste na utilização dos Processos Oxidativos Avançados (POAs).

Os POAs atuam degradando ou mineralizando os corantes, transformando-os em moléculas menores ou em H₂O e CO₂ (XIANG *et al.*, 2022). O principal mecanismo do processo é a geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), extremamente reativos, com potencial de oxidação de 2,8 eV, não seletivos e capazes de reagir rapidamente com quase todos os compostos orgânicos. Dentre os POAs, o processo Fenton heterogêneo e a fotocatalise heterogênea destacam-se pela eficiência aliada à simplicidade de operação.

O processo Fenton utiliza catalisadores à base de ferro, podendo ser homogêneo ou heterogêneo. No processo homogêneo, os catalisadores são íons de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) em meio aquoso, enquanto no processo heterogêneo são utilizados catalisadores sólidos. Os dois processos apresentam o mesmo ciclo reacional, em que, a conversão cíclica dos íons Fe^{2+} em Fe^{3+} e dos íons Fe^{3+} em íons Fe^{2+} através, respectivamente, da oxidação e redução da molécula de H_2O_2 , resulta na formação do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e do radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$), respectivamente. O sistema em fase homogênea precisa ser conduzido em pH ácido (2-4) para evitar a precipitação dos íons Fe^{3+} como hidróxido $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que pode levar a uma poluição secundária devido à formação de lodo e, conseqüentemente, limitar a aplicação desse método. Por outro lado, no sistema Fenton heterogêneo, o Fe^{2+} em solução é substituído por um catalisador sólido e com isso, a formação do lodo é evitada aumentando a viabilidade de aplicação do método (ZHANG *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2017).

A fotocatalise heterogênea consiste em um método que utiliza a luz artificial ou solar para ativar um semicondutor. Diferentes semicondutores são utilizados na fotocatalise sendo o dióxido de titânio o mais comum devido à sua não toxicidade, foto estabilidade, estabilidade química e alto poder oxidante. No entanto, este material possui algumas limitações, tais como: dificuldade de separação do meio, absorção de radiação predominante na região do ultravioleta, além do elevado valor de *bandgap*. Entre os sistemas alternativos destacam-se materiais baseados em óxido de ferro, pois apresentam baixo valor de *bandgap*, além do baixo custo. Entretanto, os óxidos de ferro têm como desvantagem a elevada velocidade de recombinação do par elétron/lacuna. Nesse sentido o óxido de ferro pode ser dopado, ou combinado com outros materiais para minimizar as limitações, promovendo assim um aprimoramento do fotocatalisador (ROCHA *et al.*, 2014; OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Diante do exposto, a proposta da presente pesquisa foi desenvolver catalisadores baseados em óxido de ferro suportado em carvão ativado produzido com resíduo agroindustrial, com vistas a aplicar na remoção de corantes do tipo azo, presentes em meio aquoso, via reação de Fenton heterogêneo e fotocatalise heterogênea.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Obter catalisadores alternativos baseados em óxido de ferro suportado em carvão ativado produzido com resíduo agroindustrial, com vistas à aplicação na degradação de azo corantes em meio aquoso através dos mecanismos do tipo Fenton heterogêneo e fotocatalise heterogênea.

2.2 Objetivos Específicos

- Produzir carvão ativado utilizando caroço do cajá e semente da goiaba
- Suportar os carvões obtidos com óxido de ferro.
- Caracterizar os diferentes materiais obtidos.
- Avaliar o desempenho catalítico dos sólidos obtidos na degradação de azo corantes em meio aquoso pelos mecanismos do tipo Fenton heterogêneo e fotocatalise heterogênea.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Setor têxtil e a geração de efluentes coloridos

As atividades industriais são fundamentais para o desenvolvimento da sociedade e da economia. No entanto, muitos processos industriais produzem uma variedade de resíduos que, em sua maioria, não são tratados adequadamente, provocando impactos ambientais. Nessa perspectiva, a indústria têxtil é considerada uma das mais poluentes, pois os efluentes gerados são coloridos e tóxicos, podendo trazer sérias consequências tanto para a vida aquática como para os seres humanos (MOGHADDAM; MOGHADDAM; ARAMI, 2010).

Nesse contexto, Bonetto e colaboradores (2021) destacam que as fontes dos problemas industriais estão ligadas à geração e destinação inadequada de resíduos, além de dados que indicam que as indústrias têxteis são responsáveis por cerca de 20% da poluição mundial. Outro dado que também aponta para a necessidade de observar esse segmento industrial com mais atenção é a quantidade de corantes utilizados nos seus processos. Existem cerca de 10.000 corantes têxteis com produção global estimada em 700.000 t anualmente (TKACZYK; MITROWSKA; POSYNIK, 2020). Dentre esses, os corantes mais utilizados são os azóicos, reativos, de enxofre e oxidativos (REDDY; OSBORNE, 2020).

O aumento da demanda por produtos têxteis em todo o mundo resulta em um incremento significativo na quantidade de corantes e água utilizada nas etapas do processamento. Como resultado, as operações mais importantes desenvolvidas na indústria têxtil é fiação, a tecelagem e o acabamento, que inclui lavagem, branqueamento, estabilização e tingimento (RASHID *et al.*, 2020; SHARMA *et al.*, 2017).

A indústria têxtil no Brasil é bem desenvolvida, com todas as etapas de produção contempladas, desde o cultivo do algodão até a extração da fibra, beneficiamento, produção de tecidos e comercialização (RAMOS *et al.*, 2021).

Apesar das etapas de processamento serem necessárias para a fabricação de produtos têxteis, o volume de efluentes pode atingir níveis expressivos. Segundo Kant (2012), cerca de 200 bilhões de litros de resíduos são produzidos a cada ano, e os esforços para solucionar esse problema estão em andamento. Estima-se que sejam consumidos 200 litros de água a cada quilo de tecido processado (HOLKAR *et al.*, 2016).

A composição do efluente têxtil é bastante diversificada e isso inclui produtos como corantes, peróxido de hidrogênio, tensoativos, agentes dispersantes, ácidos, bases, entre outros (DE LEON *et al.*, 2020). Esses compostos aumentam a carga residual do efluente contribuindo para o aumento da poluição.

Características como cor, estabilidade e toxicidade fazem com que os efluentes contendo corantes representem uma séria ameaça ao meio ambiente. Quando esses contaminantes estão presentes em águas residuais, mesmo em pequenas quantidades, como $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, conferem cor à água, tornando-a imprópria para consumo humano (KALRA; GUPTA, 2021).

Com base nisso, é fundamental conhecer as características e composição dos efluentes coloridos para aplicar medidas que reduzam a contaminação dos recursos hídricos.

3.1.1 Contaminação dos recursos hídricos e os problemas ambientais

Compreender a importância da preservação dos recursos hídricos é essencial para a manutenção da vida e redução de doenças. Segundo dados da Organização Mundial da Saúde (OMS), quase 80% das doenças humanas no mundo são causadas por água contaminada. Todos os anos, mais de 3,5 milhões de pessoas morrem em decorrência de doenças transmitidas pela água (PUNIA *et al.*, 2021). Diante disso, fica claro que os dados apresentados mostram que a preservação dos recursos hídricos é uma questão de prioridade e necessidade.

No contexto desse cenário, é fundamental notar que a água disponível para consumo representa uma pequena proporção da quantidade total de água disponível na superfície terrestre. Cerca de 71% da superfície da Terra é coberta por água, dos quais 97,5% é salgada, 2,5% é água doce e apenas 0,007% é potável sendo disponível para consumo (SAMSAMI *et al.*, 2020).

Embora o uso de corantes por partes das indústrias têxteis sejam uma necessidade de demanda de produção a sua presença nos efluentes e corpos d'água pode desencadear uma variedade de processos, por exemplo, redução na qualidade da água devido à coloração característica, bem como um aumento na demanda bioquímica e química de oxigênio, dificulta a fotossíntese, pode participar da cadeia alimentar como contaminante, além disso, causa recalcitrância, bioacumulação, toxicidade, mutagenicidade e carcinogenicidade (AL-TOHAMY *et al.*, 2022).

A contaminação por corantes também pode ocorrer em decorrência do uso de águas residuais para irrigação agrícola. Cereais como trigo e arroz, frutas e verduras

são alimentos que absorvem corantes sintéticos quando esses contaminantes estão presentes no solo (TKACZYK; MITROWSKA; POSYNIK, 2020).

De acordo com Amim (2009), a exposição dos seres humanos a resíduos contendo corantes podem causar problemas graves de disfunção de rins, sistema reprodutivo, fígado, cérebro e sistema nervoso central.

O uso de corantes revolucionou e dinamizou o processo de produção, mas os efluentes resultantes são uma fonte de preocupação. Dessa forma, é fundamental realizar um estudo sobre essa matéria-prima, de modo a avaliar sua classe, aplicação industrial e estrutura química.

3.2 Corantes

Os corantes são comumente usados em maior escala em ambientes industriais devido à sua versatilidade em uma variedade de processos. A China e a Índia se destacam como os maiores produtores de corante e fornecedores de tecidos em todo o mundo (TKACZYK; MITROWSKA; POSYNIK, 2020). Além disso, os corantes comerciais são utilizados como matéria-prima em uma variedade de indústrias, incluindo têxteis, papel, plásticos, alimentos e produtos farmacêuticos (ATALAY; ERSÖZ, 2021).

Devido à importância desses compostos em diversos processos industriais, faz-se necessário o entendimento de suas estruturas. Os corantes são moléculas orgânicas complexas compostas de cromóforos e auxocromos (RAY; GUSAIN; KUMAR, 2020).

O cromóforo é responsável pela produção da cor e é formado por diferentes grupos químicos, sendo os mais comuns nitro ($-\text{NO}_2$), azo ($-\text{N}=\text{N}-$), nitroso ($-\text{N}=\text{O}$), tiocarbonil ($-\text{C}=\text{S}$), carbonil ($-\text{C}=\text{O}$) e alcenos ($-\text{C}=\text{C}-$) (RAY; GUSAIN; KUMAR, 2020; BENKHAYAA; M' RABBET; EL HARF, 2020). Já o auxocromo é um grupo funcional ligado ao cromóforo que auxilia o corante na ligação ao objeto. Podem ser ácidos (COOH , SO_3 e OH) ou básico (NH_2 , NHR e NR_2) (RAY; GUSAIN; KUMAR, 2020; BENKHAYAA; M' RABBET; EL HARF, 2020).

Os corantes podem ser classificados de várias maneiras com base em sua estrutura química (azo, índigoide, xanteno, nitro, entre outros), estrutura nuclear (catiônicos ou aniônicos) ou aplicação industrial (Tabela 1) (NIKFAR; JABERIDOOST, 2014).

Tabela 1 – Classificação dos corantes, estruturas e aplicações.

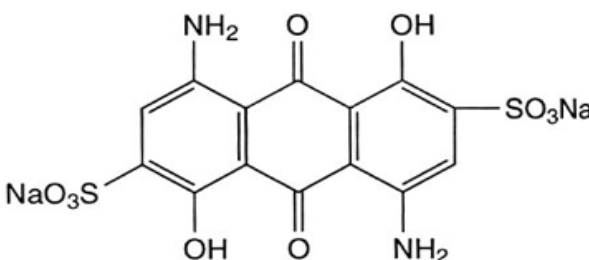
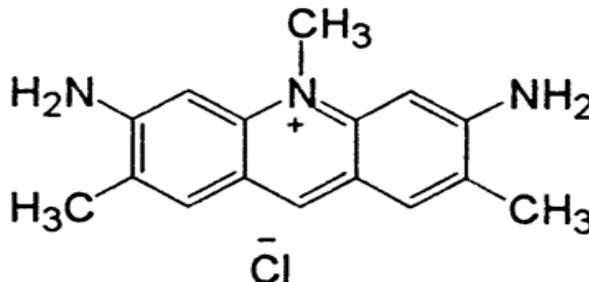
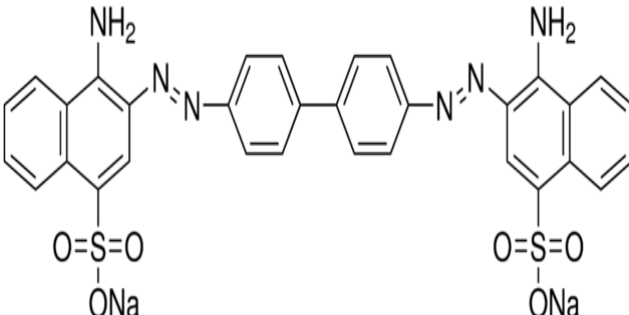
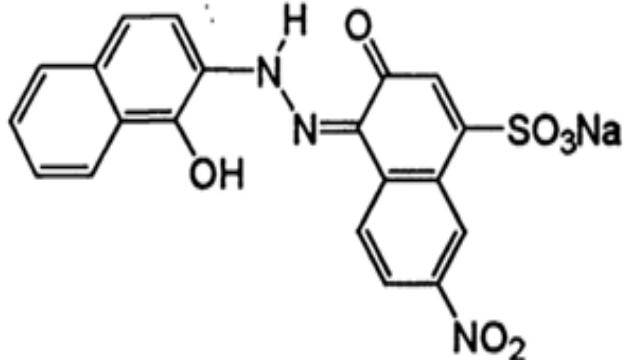
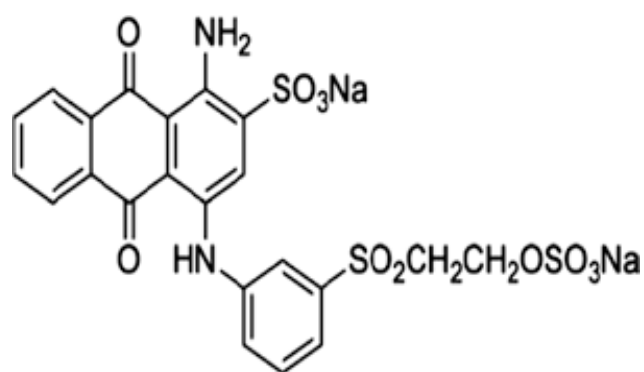
Classes	Aplicação	Estrutura Química	Exemplo
Ácido	Cosméticos, alimentos, couro, náilon, tinta de impressão em papel, seda, lã.	Antraquinona, xanteno, azo, nitro, e trifenilmetano.	 C.I. Azul Ácido 45
Básico	Tintas, remédios, náilon modificado, papel poliéster.	Hemicianina, azo, cianina, diazahemicianina, azina, difenilmetano, xanteno, triarilmetano, acridina, antraquinona e oxazina.	 Alaranjado Básico 5
Direto	Algodão, couro, náilon, raíom, seda, papel.	Ftalocianina, azo, oxazina e Estilbeno.	 Vermelho Congo
Mordente	Alumínio anodizado, fibras naturais, couro, lã.	Azo e antraquinona.	 Negro Mordente 11

Tabela 1 - Continuação.

Reativo Seda,
Algodão,
celulósico,
náilon e
lã.

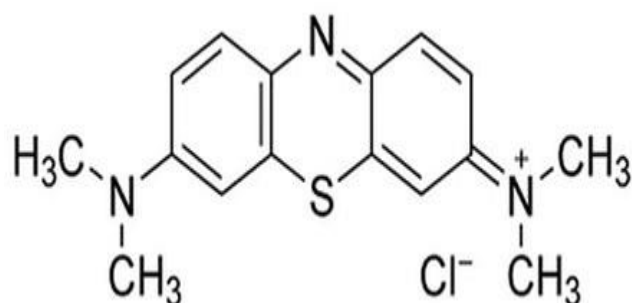
Antraquinona,
formazan,
ftalocianina,
azo e oxazina.



C.I Azul Reativo 19

Azo Acetato,
celulose,
algodão,
raiom,
poliéster.

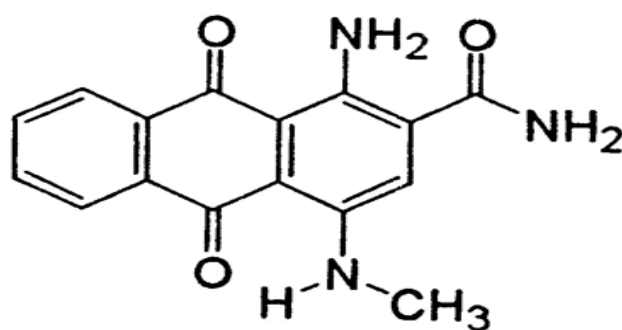
Trifenilmetano,
xantenos,
e nitroso.



Azul de Metileno

Disperso Acetato,
fibras
acrílicas,
celulose,
náilon,
poliamida,
poliéster,
algodão,
plástico.

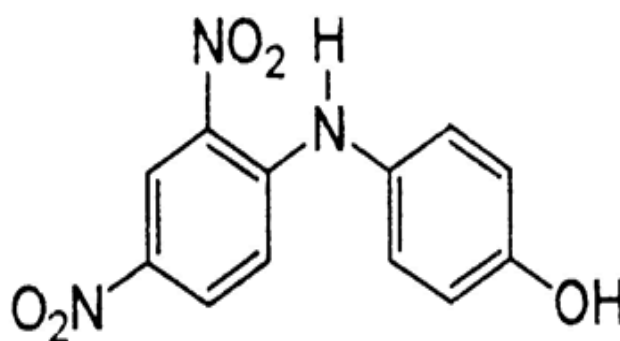
Benzodifuranona,
azo,
antraquinona,
nitro e estéril.



Azul Disperso 5

Sulfurado Algodão,
couro,
papel,
fibras de
poliamida,
raiom,
seda.

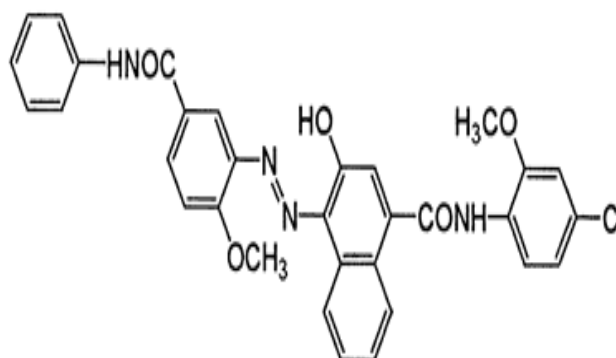
Estruturas
indeterminadas.



Leuco Azul de Enxofre 11

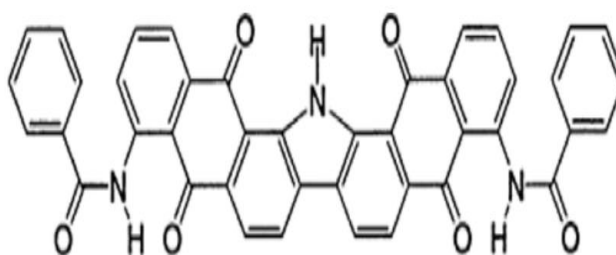
Tabela 1 - Continuação.

Solvente	Gorduras, gasolina, tintas, vernizes, lubrificantes, óleos, plásticos, manchas, ceras.	Azo, antraquinona, ftalocianina, e triarilmetano.
-----------------	--	---



Vermelho Solvente 146

Cuba	Algodão, fibras celulósicas, poliéster-algodão, raíom, lã.	Indigoides e antraquinona (incluindo quininos policíclicos).
-------------	--	--



Alaranjado Cuba 15

Fonte: Dotto *et al.*, 2020, p. 385; Mahmoudabadi; Talebi; Jalili, 2019, p. 3; Roy; Saha, 2021, p. 130; Samsami *et al.*, 2020, p. 12.

O grupo azo destaca-se entre os corantes listados na Tabela 1 por sua alta taxa de utilização. Os corantes azo respondem por 70% das 70.000 toneladas de corantes têxteis usados a cada ano, com 10% a 15% deles perdidos durante o processo de tingimento (ZHAO *et al.*, 2018).

A representação da função azo caracteriza a estrutura desse grupo de corantes. Esta classe de corantes pode ser identificada por um ou mais azo ($-N=N-$) ligados a uma estrutura aromática substituída e possui alto potencial mutagênico e cancerígeno. Além disso, concentrações $< 5 \text{ mg L}^{-1}$ nos corpos d'água afetam a penetração da luz, dificultando a fotossíntese, causando efeitos prejudiciais ao equilíbrio ecológico (ZENG *et al.*, 2021).

Nesse contexto, destaca-se o azul do metileno (AM) como um corante comumente utilizado nas indústrias têxtil e de tingimento, que contribui para a geração de efluentes coloridos. Além disso, o contato prolongado com a pele pode resultar em descoloração, vermelhidão ou ressecamento (PAWAR *et al.*, 2018).

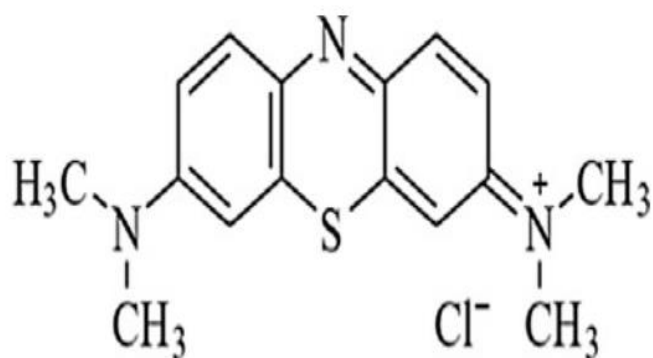
3.2.1 Azul de metileno

O azul de metileno (AM) tem aplicações em diversos setores industriais. Caracteriza-se por ser um corante aromático heterocíclico com fórmula molecular $C_{16}H_{18}N_3SCl$ é empregado em indústrias têxteis, farmacêutica e como agente de coloração (KRISHNA *et al.*, 2016).

O uso de (AM) não se limita às indústrias, sendo também bastante utilizado em atividades de pesquisa. Sua forma plana auxilia na solubilidade mesmo em concentrações micromolares, sendo considerado um sistema modelo em estudos de adsorção (LIU; OMER; OUYANG, 2018).

Esse corante sintético tem comprimento de onda máximo de 665 nm e massa molar de 319,85 g/mol. A Figura 1 apresenta a fórmula estrutural do (AM).

Figura 1 - Estrutura do corante azul de metileno.



Fonte: Gupta *et al.*, 2022, p. 2.

A presença de compostos aromáticos faz com que o AM seja mais estável, aumentando a resistência à biodegradação. Esse corante apresenta uma variedade de efeitos nocivos em humanos e animais, o contato direto e, em excesso, causa doenças como anemia hemolítica, náuseas, vômitos, dores abdominais e torácicas, febre alta, hemólise e cianose em concentrações acima de $2,0 \text{ mg Kg}^{-1}$ (BONETTO *et al.*, 2021).

Os problemas de saúde, em decorrência do contato com elevadas concentrações do AM, ocorrem por conta da facilidade que esse corante tem para penetrar nas células e interagir com a superfície de carga negativa da membrana celular. Portanto, a remoção rápida e eficiente de efluentes com a presença deste composto orgânico é um desafio (MA *et al.*, 2017).

Em decorrência dos fatos apresentados, verifica-se a importância do tratamento dos efluentes gerados com elevadas cargas de corantes, o que é um passo

importante para a redução da poluição dos recursos hídricos e a minimização de doenças ligadas ao consumo de água contaminada com tais compostos.

3.3 Tratamentos de efluentes para remoção de corantes

O desenvolvimento de uma variedade de corantes sintéticos para os mais variados fins possibilitou o aumento da produção e o desenvolvimento do setor industrial, no entanto, esses corantes quando não tratados adequadamente pode gerar uma série de impactos devido as diferentes formas estruturais, tais como ácidos, reativos, básicos, dispersos, azo, diazo, à base de antraquinona e complexos de metais (MARIMUTHU *et al.*, 2020).

De acordo com Ray; Gusain; Kumar (2020), o descumprimento das etapas de tratamento de efluentes e o consequente descarte nos recursos hídricos representam uma ameaça à saúde humana e ao meio ambiente. Por exemplo, a benzidina e seus derivados são altamente cancerígenos e tóxicos. Sua presença na natureza pode afetar peixes, algas e plantas aquáticas, entre outros.

As complexas estruturas da maioria dos corantes exigem o uso de técnicas de tratamento adequadas para remoção dessas espécies. Assim, os métodos de tratamento mais utilizados são os Biológicos, os Físicos e os Químicos, sendo que cada método possui suas vantagens e desvantagens na remoção de efluentes coloridos.

Neste contexto, serão discutidos a seguir os principais métodos de tratamento de águas residuárias contendo corantes.

3.3.1 Biorremediação

Biorremediação é uma metodologia de tratamento convencional de águas residuais, que ocorre com a ajuda de diversos microrganismos, fungos, bactérias, leveduras e algas (ROY; SAHA, 2021). É considerado um método econômico, pois pode ser realizado no local, permitindo o livre fluxo das atividades. Também elimina poluentes perigosos, como corantes, sem a necessidade de produtos químicos (IHSANULLAH *et al.*, 2020).

Para ocorrer a degradação biológica de corantes sintéticos, alguns parâmetros devem ser ajustados, por exemplo, controle adequado do pH, temperatura, concentração de nutrientes e teor de umidade. No entanto, uma alta concentração de corantes no meio reduz a eficiência dos microrganismos (GOSWAMI *et al.*, 2020; TALHA *et al.*, 2018; PADMANABAN *et al.*, 2016).

A remoção biológica de corantes em efluentes das indústrias de produção têxteis pode ser realizada por tratamento aeróbio, anaeróbio ou uma combinação de ambos (D'ANTONI; IRACÀ; ROMERO, 2017).

Os corantes comerciais são desenvolvidos para serem resistentes ao desbotamento baseado na oxidação química e induzida pela luz, sendo também, em geral, resistentes à biodegradação oxidativa (GÜRSES; GÜNEŞ; ŞAHİN, 2021). Essas características específicas dos corantes levam a desvantagem na aplicação de tratamentos biológicos aeróbios em efluentes contendo corantes. No entanto, bactérias e fungos são as categorias de microrganismos mais utilizados para a descoloração de corantes em ambientes aeróbios (D'ANTONI; IRACÀ; ROMERO, 2017).

O método de biorremediação também pode ser realizado com o uso de bactérias anaeróbias para a descoloração de corantes. Nesse processo os resíduos são convertidos em metano e CO₂, porém amônia e sulfeto de hidrogênio são produzidos quando os resíduos contêm nitrogênio e contaminantes que tenham a presença de sulfetos (GÜRSES; GÜNEŞ; ŞAHİN, 2021).

O tratamento combinado aeróbio e anaeróbio possibilita melhores benefícios na remoção de corantes têxteis, pois o efeito sinérgico dos diferentes organismos contribui para completa remoção do contaminante. Entretanto, uma desvantagem desse procedimento está relacionada à decomposição anaeróbia de corantes azo, que podem resultar na formação de aminas aromáticas cancerígenas, tornando-se uma ameaça ao meio ambiente (GÜRSES; GÜNEŞ; ŞAHİN, 2021).

As interações entre microrganismos e corantes podem ocorrer de várias formas, ou seja, entre a superfície da célula por interações iônicas, hidrofóbicas e covalentes, transporte de corante para dentro da célula e interações com enzima que alteram a característica redox dos corantes (NGUYEN; JUANG, 2013).

Segundo Shah (2019), existem algumas limitações relacionadas aos tratamentos biológicos:

- I. Necessita de uma grande área para a aplicação do método e é limitado pela sensibilidade durante as variações do dia e toxicidade de alguns produtos químicos.
- II. A remoção completa da cor não é possível de ser alcançada pelo método convencional.

- III. Corantes xenobióticos com estruturas químicas complexas são considerados resistentes à degradação; por exemplo, a biodegradabilidade dos corantes azo é extremamente limitada.

3.3.2 Coagulação – Floculação

É um processo físico-químico aplicado ao tratamento de efluentes e utiliza agentes coagulantes como o sulfato de alumínio e cloreto férrico, alcançando de modo geral um bom desempenho no tratamento de águas residuais (TORRES *et al.*, 2019).

Os coagulantes utilizados no processo convencional de tratamento de águas residuais podem ser inorgânicos (sulfato de alumínio e cloreto de polialumínio), polímeros orgânicos sintéticos (por exemplo, derivados de poliacrilamida) ou floculantes naturais (floculantes microbianos) (BHATIA; OTHMAN; AHMAD, 2007).

Esse processo é composto por duas fases distintas: (1) mistura do coagulante disperso em água residual a ser tratada por agitação e (2) a floculação é utilizada para aglomeração de pequenas partículas em flocos bem definidos usando agitação suave por um longo tempo (SPELLMAN, 2014). Nesse contexto, o processo de coagulação desestabiliza as partículas da matéria orgânica favorecendo a sua agregação e remoção por decantação e filtração (DESJARDINS; KOUDJONOU; DESJARDINS, 2002).

Corante disperso, cuba e corante de enxofre presentes em efluentes têxteis podem ser removidos por coagulação e floculação, mas corantes de alta solubilidade não são removidos de forma eficaz (ROY; SAHA, 2021).

Devido à alta eficiência dos sais de alumínio o seu emprego como coagulante é muito comum. No entanto, causa sérios impactos ao meio ambiente dentre este à geração excessiva de lodo e alta concentração de alumínio remanescente na água tratada (DE SOUZA *et al.*, 2014; BHATIA; OTHMAN; AHMAD, 2007).

Altas doses de alumínio adicionadas ao tratamento de águas residuais podem reduzir a DQO, porém a presença de espécies de alumínio aumenta na água potável, o que pode levar à doença de Alzheimer se a quantidade for superior a $200 \mu\text{g L}^{-1}$ (BHATIA; OTHMAN; AHMAD, 2007; BHATTI; MAHMOOD; RAJA, 2009).

3.3.3 Filtração por membrana

A filtração por membrana permite separar substâncias dissolvidas de partículas de solução finamente divididas. Funciona como uma barreira semipermeável e seletiva que separa as partículas com base em seu tamanho molecular ou físico. Nesse procedimento, são utilizadas membranas comerciais de polímeros orgânicos (polissulfonas e poliamidas) e materiais inorgânicos (membranas cerâmicas de óxido de zircônio, titânio, silício e alumínio) (MURO; RIERA; DEL CARMEN DÍAZ, 2012).

A utilização de membranas no tratamento e recuperação de efluentes têxteis é considerada uma tecnologia limpa e pode ser usada em escala industrial. Entre os processos de tratamento de águas residuais com base na separação por membrana destacam-se: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose reversa (RO) (DASGUPTA *et al.*, 2015). Essas membranas são estruturadas de tal forma que a sua constituição tenha poros com relativo diâmetro capazes de remover corantes.

A membrana comumente utilizada nos métodos de microfiltração (MF) possui uma faixa de tamanho de poro de 0,1 a 10 micrômetros (μm) e é utilizada na remoção de partículas suspensas de efluentes, também se utiliza a ultrafiltração (UF) que apresenta tamanhos de poros entre 0,1 a 0,001 microns e quando aprimorada pode ser aplicada na remoção de corantes. Entretanto, a nanofiltração remove efetivamente os corantes usando poros com diâmetro variando de 0,5 a 2,0 nm (SAMSAMI *et al.*, 2020).

A técnica de osmose reversa (OR) é eficaz na remoção de macromoléculas e íons de efluentes têxteis, bem como as águas residuais tratadas apresentam descoloração e uma baixa salinidade total (DASGUPTA *et al.*, 2015; CIARDELLI; CORSI; MARCUCCI, 2001).

Embora a tecnologia de separação por membrana seja eficiente na remoção de contaminantes em efluentes, por outro lado, apresenta desvantagens relacionadas a incrustações das membranas, que conseqüentemente diminui a sua vida útil apesar dos tratamentos de limpeza e recuperação (VAN DER BRUGGEN; MÄNTTÄRI; NYSTRÖM, 2008).

3.3.4 Adsorção

A adsorção é definida como a concentração de materiais na superfície dos sólidos. É um fenômeno físico que ocorre devido à presença de forças superficiais. A espécie a ser adsorvida é definida como adsorbato, quando entram em contato com um sólido adsorvente com estrutura de superfície altamente porosa, as forças intermoleculares de atração permitem que a solução se concentre na superfície sólida (KANDISA *et al.*, 2016).

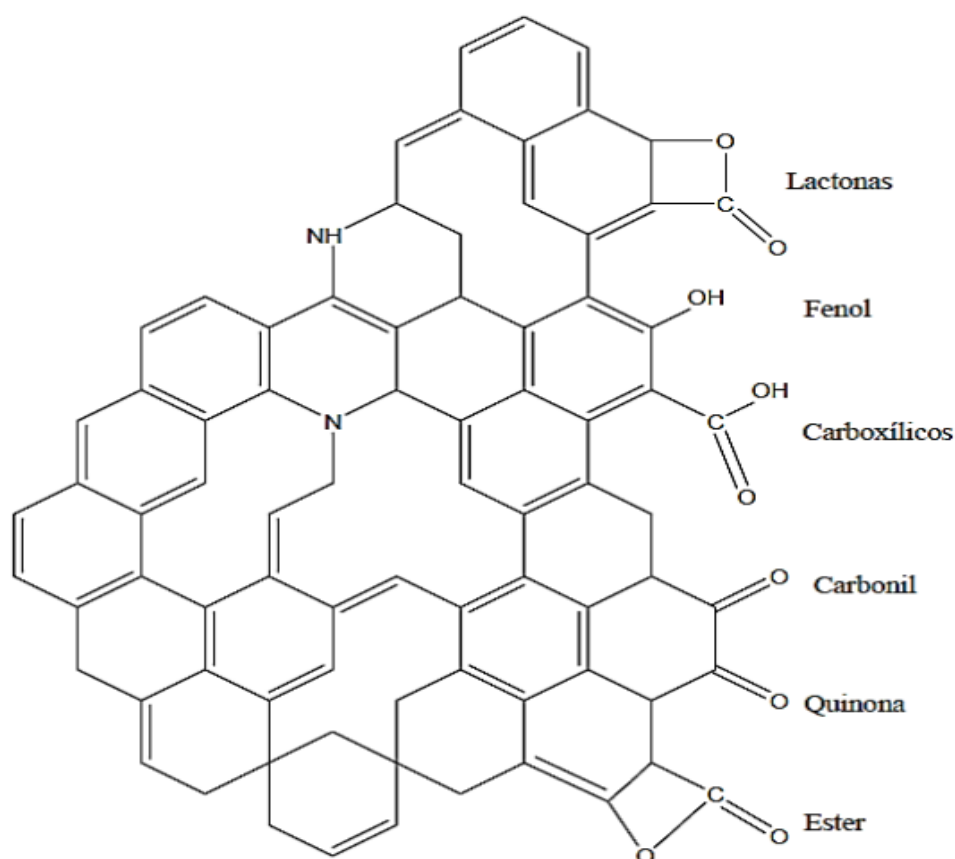
Nesse sentido, Duarte-Neto *et al.*, (2014) afirmam que a adsorção é um fenômeno complexo influenciado por uma variedade de condições experimentais, incluindo pH, concentração do corante, a quantidade e tamanho da partícula do adsorvente, a temperatura e a estrutura do corante.

O processo de adsorção pode ser dividido em dois tipos: A adsorção física é o resultado de interações fracas entre o adsorbato e o adsorvente e pode ser atribuída às forças de Van der Waals, é um tipo de adsorção rápida e reversível. Porém, a quimissorção envolve a troca de elétrons entre moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente, sendo o processo classificado como uma reação química (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O carvão ativado é um adsorvente versátil que pode remover uma variedade de poluentes orgânicos e inorgânicos usando meios aquosos ou gasosos. Possui uma área de superfície que varia de 500 a 1500 m² g⁻¹, microporosidade interna bem desenvolvida e um amplo espectro de grupos funcionais de superfície (RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2011).

O carvão ativado é formado por átomos de carbono dispostos paralelamente em pilhas de camadas hexagonais, são amplamente reticuladas, e conectados tetraedricamente. Diversos heteroátomos, como oxigênio, hidrogênio, e nitrogênio, podem ser encontrados neste ambiente na forma de átomos ou grupos funcionais (KARANFIL; KILDUFF, 1999). Os principais grupos funcionais presentes na estrutura do carvão ativado estão representados na Figura 2.

Figura 2 - Principais grupos funcionais encontrados na superfície do carvão ativado.



Fonte: Adaptado de Figueiredo; Pereira, 2010; Almeida, 2015, p. 27.

Investigações de estruturas carbono-oxigênio de carvão ainda não estão totalmente estabelecidas, no entanto, estudos usando uma variedade de técnicas sugerem que pode haver vários grupos funcionais e a presença de tais grupos de superfície confere um caráter ácido-base aos carvões ativados, como evidenciado na Figura 2 (RODRIGUEZ-REINOSO, 1998; FIGUEIREDO; PEREIRA, 2010).

Os grupos funcionais que residem na superfície do carvão ativado conferem um caráter anfotérico a essa superfície. Dessa forma, dependendo do pH e da composição química do adsorbato, o mecanismo pode ser controlado pela interação dipolo-dipolo, ligação de hidrogênio, ligação covalente e troca iônica (CHINGOMBE; SAHA; WAKEMAN, 2006).

Carvões ativados com uma área superficial muito desenvolvida podem ser usados em uma variedade de aplicações industriais, como separação ou purificação de líquidos e gases, remoção de substâncias tóxicas e suporte de catalisadores (YANG *et al.*, 2010).

Para a instalação do carvão ativado no tratamento de efluentes é necessário um pré-tratamento das águas residuais; este procedimento é essencial para a retirada

de sólidos suspensos, que podem entupir rapidamente os filtros do carvão ativado. Nesta situação, a adsorção pode ser viável quando usada em conjunto com métodos de floculação-decantação ou tratamentos biológicos (BABU *et al.*, 2007).

Apesar de a possibilidade de usar técnicas de regeneração para recuperar adsorventes saturados (SHEINTUCH; MATATOV-MEYTAL, 1999). O método adsorativo tem algumas desvantagens, por exemplo, é dependente do pH, é uma técnica que se baseia na mudança de fase do poluente e produz resultados insatisfatórios para corantes dispersos, corantes sulfurados e cuba (ATALAY; ERSÖZ, 2021).

As técnicas analisadas apresentam vantagens e desvantagens; com isso, a busca por métodos de tratamento eficazes que possam converter poluentes orgânicos resistentes em subprodutos não tóxicos para o meio ambiente está focando em perspectivas promissoras envolvendo Processos Oxidativos Avançados (POAs).

3.4 Processos Oxidativos Avançados – POAs

Processos Oxidativos Avançados (POAs) é uma tecnologia que utiliza espécies reativas de oxigênio, mais comumente o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que pode converter poluentes pouco biodegradáveis a moléculas menores ou mesmo mineralizá-los em água e dióxido de carbono (XIANG *et al.*, 2022; LIU *et al.*, 2022).

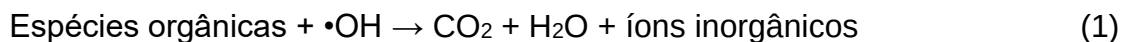
Técnicas como reação de oxidação de Fenton, ozonização, fotocatalise, oxidação catalítica pelo ar úmido e sonólise são exemplos de POAs. Esses são métodos geralmente usados para o tratamento de contaminantes na água, e requerem o uso de oxidantes eficientes, como a radiação ultravioleta (UV), ozônio, cloro, peróxido de hidrogênio e oxigênio (Tabela 2) (ATALAY; ERSÖZ, 2021).

Tabela 2 - Potenciais de alguns oxidantes.

Oxidantes	Potencial de oxidação eletroquímica (Volt)
Flúor (F)	3,03
Radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$)	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,77
Permanganato de potássio (KMnO_4)	1,67
Ozônio (O_3)	2,07
Cloro (Cl_2)	1,36
Bromo (Br_2)	1.09

Fonte: Adaptado: PERA-TITUS *et al.*, 2004.

Quando comparado ao flúor, o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) é o segundo oxidante mais potente; esta propriedade permite que essa espécie química ataque os poluentes orgânicos em uma série de reações que podem resultar na mineralização completa do contaminante orgânico conforme (Equação 1) (KUMAR; SINGH; SHAH, 2021).



Esse radical é gerado *in situ* e ataca os poluentes orgânicos com altas taxas de reatividade de três maneiras:

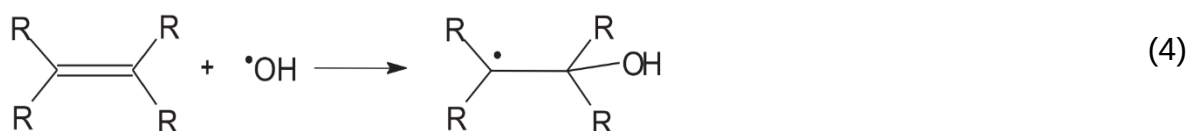
Abstração de átomo de hidrogênio

Radicais hidroxilas podem oxidar compostos orgânicos por abstração de hidrogênio resultando em radicais (Equação 2). Como visto na reação, o radical hidroxila oxida o composto orgânico removendo um átomo de hidrogênio. A adição de oxigênio molecular ocorre em seguida, resultando em radicais peróxidos orgânicos (Equação 3). A abstração de átomos de hidrogênios é uma reação que ocorre, em geral, com hidrocarbonetos alifáticos (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; LOURES *et al.*, 2013; SILVA; CARNEIRO; ROBERTO, 2013).

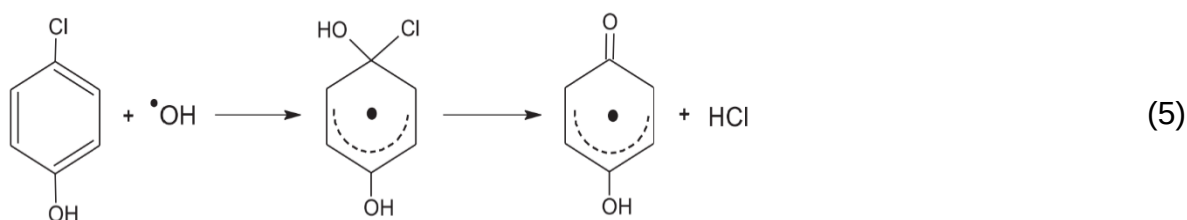


Adição eletrofílica

O ataque de radicais hidroxila em compostos orgânicos contendo ligações π resulta na formação de radicais orgânicos (Equação 4). Estas reações ocorrem comumente em hidrocarbonetos com ligantes insaturadas ou aromáticos (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; LOURES *et al.*, 2013; SILVA; CARNEIRO; ROBERTO, 2013).



A descoloração de clorofenóis também é causada pela adição eletrofílica (Equação 5) (LOURES *et al.*, 2013).



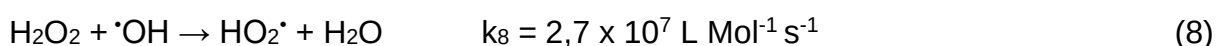
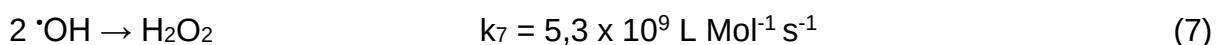
Transferência eletrônica

O radical hidroxila é reduzido a ânion hidroxila e o composto orgânico perde elétrons, resultando em um radical orgânico (Equação 6). Quando a abstração de hidrogênio e a adição eletrofílica são desfavorecidas, essas reações são desencadeadas. Isso pode ser causado pela presença de halogênio na molécula ou um impedimento estérico (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; LOURES *et al.*, 2013; SILVA; CARNEIRO; ROBERTO, 2013).



Reações radical-radical

Reações radicalares (Equações 7 e 8) também podem ocorrer, embora sejam indesejáveis para a oxidação de compostos orgânicos, pois consomem radicais $\cdot\text{OH}$ comprometendo a eficiência do processo (LOURES *et al.*, 2013).



Fatores como a concentração do substrato orgânico no ambiente, bem como seu caráter recalcitrante, podem influenciar na predominância das reações destacadas (LOURES *et al.*, 2013).

Os POAs podem ser divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos, conforme apresentado na Tabela 3 (SOUZA, 2010).

Tabela 3 - Processos Oxidativos Avançados.

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação	O ₃ /UV	Fotocatálise Heterogênea (TiO ₂ /O ₂ /UV
	H ₂ O ₂ /UV	
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	
	Foto-Fenton	
Sem irradiação	O ₃ /HO [•]	O ₃ /catalisador
	O ₃ /H ₂ O ₂	
	Reativo de Fenton	

Fonte: adaptado de Souza, 2010.

Entre as vantagens que contribuem para o uso de POAs estão a eliminação de poluentes resistentes e a possibilidade de utilizá-los em conjunto com processos biológicos para etapas de pré ou pós-tratamento na remoção de contaminantes antes de serem lançados no meio ambiente (KUMAR; SINGH; SHAH, 2021). Dentre vários POAs, o processo Fenton é um método eficiente que não requer equipamentos sofisticados e podem degradar uma variedade de poluentes orgânicos com alto potencial de oxidação (ZHAO *et al.*, 2018).

Os estudos dedicados à aplicação desta técnica no tratamento de águas residuais são fundamentais, pois o método é bastante eficaz na degradação de poluentes recalcitrantes.

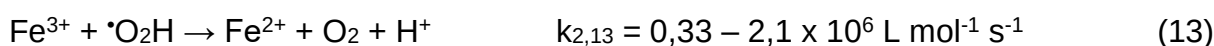
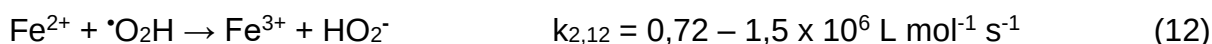
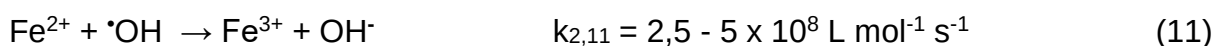
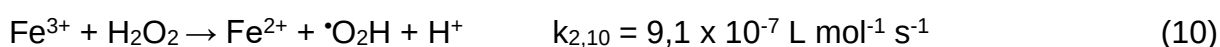
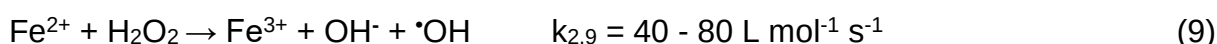
3.4.1 Processo Fenton Homogêneo

H.J Fenton começou a estudar as reações de Fenton em 1894, e os resultados indicaram que o potencial oxidativo do H₂O₂ aumenta quando o ferro (Fe) é usado apenas como catalisador em condições ácidas (ROY; SAHA, 2021).

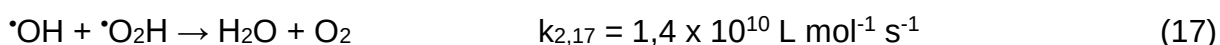
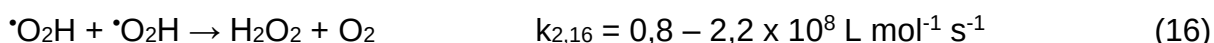
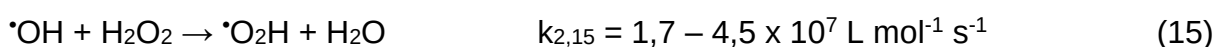
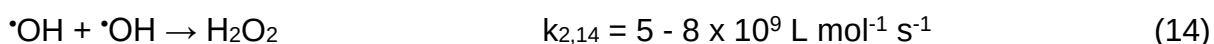
A descoberta dos radicais hidroxila (HO[•]) como oxidante no processo Fenton foi resultado da investigação do mecanismo de reação com base em estudos preliminares de H.J. Fenton. Os radicais hidroxila (HO[•]) é uma categoria de oxidante extremamente reativo na degradação de poluentes orgânicos. Haber e Weiss propuseram em 1934 que o oxidante ativo produzido pela reação de Fenton é o radical hidroxila (HO[•]). Posteriormente, em uma série de artigos sobre decomposição de H₂O₂, Barb *et al.* (1949, 1951a, 1951b) expandiu o mecanismo de Haber e Weiss para fornecer o que temos hoje referido como reação em cadeia de Fenton "Fenton clássico" ou "radical livre" (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).

A descoberta do mecanismo de reação de Fenton permitiu a implantação desse método no tratamento de poluentes recalcitrantes. O processo Fenton pode ser realizado em temperatura ambiente e pressão atmosférica. A reação começa com a adição de peróxido hidrogênio a uma solução ácida com pH entre 2 e 3 e íons Fe^{2+} para iniciar a formação de radicais hidroxila a partir de H_2O_2 (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; GÜRSES; GÜNEŞ; ŞAHİN, 2021).

As equações 9 - 17 mostram que o processo de Fenton segue um mecanismo complexo. A oxidação de íons ferrosos em íons férricos ocorre na Equação 9 para decompor H_2O_2 em radicais hidroxila (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).



A reação da Equação 10 é considerada uma etapa lenta da reação de Fenton que permite a regeneração de Fe^{2+} e a produção de radicais hidroperoxila no cíclico mecanístico. Ao reagir com o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o ferro no sistema atua como um catalisador, resultando na produção de hidroxilas. As Equações 10 a 13 descrevem os estágios limitantes da química de Fenton, pois o peróxido de hidrogênio é consumido e o Fe^{2+} é regenerado a partir do Fe^{3+} (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).



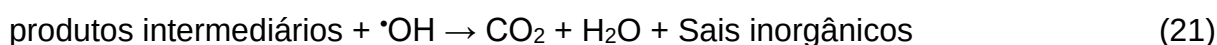
As reações radical-radical, ou reações peróxido de hidrogênio-radical, são demonstradas pelas Equações 14 a 17 (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

A análise do ciclo mecanístico (Equações 9 - 17) demonstram que os radicais hidroxila podem ser eliminados por íons ferrosos (Equação 11), peróxido hidrogênio (Equação 15) e radicais hidroperoxil (Equação 17), ou mesmo automaticamente (Equação 14) (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

A autodecomposição do peróxido de hidrogênio é demonstrada pela Equação 18. Segundo Szpyrkowicz, Juzzolino e Kaul (2001), um aumento adicional no pH favorece a decomposição do H_2O_2 .



O radical hidroxila é um oxidante poderoso com baixa seletividade que pode oxidar rapidamente uma variedade de compostos orgânicos (Equações 19-21) (DOUMIC *et al.*, 2013).



Conforme mostrado nas (Equações 22 - 24), os radicais orgânicos livres produzidos na reação (19) formam dímeros ou reagem com íons ferrosos e férricos (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).



As vantagens do uso da técnica de oxidação de Fenton incluem um procedimento que utiliza reagentes de fácil manuseio (Fe^{2+} ou Fe^{3+} e H_2O_2), além de um menor consumo de energia em relação a outras tecnologias de oxidação e pode destruir muitos compostos orgânicos (VELICHKOVA; JULCOUR-LEBIGUE; DELMAS, 2013).

Apesar do processo Fenton homogêneo ser eficiente na degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes, existem algumas desvantagens. Os principais fatores que afetam a eficiência do processo são a estabilização do pH em 3, a incapacidade de recuperar íons Fe^{2+} e o controle do lodo gerado (NIDHEESH, 2015; GÖRMEZ; GÖRMEZ; GÖZMEN, 2021).

Portanto, a atenção que deve ser dada ao ajuste dos parâmetros operacionais dessa técnica contribui para o aumento dos custos adicionais, além de causar uma poluição secundária, que é a formação de lodo, caso o pH do sistema não seja ajustado conforme recomendado.

3.4.2 Processo Fenton Heterogêneo

O processo Fenton heterogêneo foi desenvolvido para superar as desvantagens do método Fenton homogêneo. Este método envolve o uso de um catalisador sólido. Neste sistema, não há um controle rígido do pH, evita-se a produção do lodo e ainda existe a possibilidade de regeneração do catalisador (HOU *et al.*, 2016).

A ampla faixa de pH evita a formação de hidróxido de ferro $\text{Fe}(\text{OH})_3$, reduzindo os efeitos da poluição secundária e seu impacto no meio ambiente. Em uma reação Fenton heterogêneo, Fe^{2+} solúvel é substituído por sólidos contendo ferro (Fe), sendo inicialmente transformados em Fe^{2+} e Fe^{3+} na presença de H_2O_2 , e então reagem para criar espécies oxidantes. Esse tipo de reação é eficaz no tratamento de águas residuais de industriais contendo poluentes orgânicos não biodegradáveis (ALI; GAD-ALLAH; BADAWY, 2013; BAI; YANG; WANG, 2017).

O desenvolvimento de catalisadores com alta reatividade, facilidade de separação e boa estabilidade e reutilização está relativamente ligado à eficiência na degradação de poluentes resistentes na água. Catalisadores heterogêneos ideais decompõem H_2O_2 na superfície, além de prevenir a lixiviação e precipitação de hidróxidos de ferro (SCARIA; GOPINATH; NIDHEESH, 2021; BAI; YANG; WANG, 2017). Avaliar a lixiviação de catalisadores heterogêneos é fundamental, pois evita a sua desativação e, conseqüentemente, o aumento da poluição secundária (NIDHEESH, 2015).

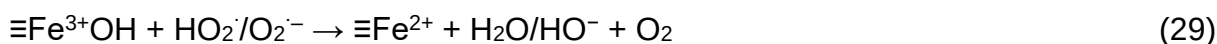
Na catálise heterogênea, uma variedade de óxido de ferro tem sido utilizada, com destaque para a ferridrita, hematita, goetita, lepidocrocita, magnetita, pirita, entre outros (NIDHEESH, 2015). Como resultado, a reação do óxido de ferro com H_2O_2 pode catalisar a oxidação de contaminantes orgânicos (MATTA; HANNA; CHIRON, 2007).

Catalisadores contendo ferro podem degradar efluentes na faixa de pH de 5 a 9. A remoção do catalisador após o tratamento também é facilitada, e tem vida útil longa. No entanto, quando comparado ao processo tradicional de Fenton, a degradação dos poluentes orgânicos é mais lenta (NIDHEESH, 2015).

Apesar dos óxidos de ferro serem uma boa alternativa para o tratamento de efluentes, o uso de catalisadores suportados permite maior eficiência, reduz o efeito de aglomeração devido alta reatividade dos catalisadores na forma de nanopartículas e diminui a sinterização da fase ativa melhorando a estabilidade do catalisador. Vários

suportes podem ser usados entre estes: zeólitas, carvão ativado, biochar, óxido de grafeno, nanotubos de carbono de paredes múltiplas, argila, alumina e sílica (SCARIA; GOPINATH; NIDHEESH, 2021; NIDHEESH, 2015; MUNOZ *et al.*, 2015).

Neste contexto, destaca-se o mecanismo de geração de radicais $\bullet\text{OH}$ na reação Fenton heterogêneo; este mecanismo envolve uma série de reações em cadeia do processo catalítico de H_2O_2 na superfície de óxidos de ferro. O símbolo $\equiv$ refere-se a espécies superficiais, conforme mostrado nas Equações 25 - 29 (LIN; GUROL, 1998; ARAUJO, 2008).



Segundo Ji *et al.* (2011), a valência do Fe em catalisadores heterogêneos usados em reações de Fenton heterogêneo é principalmente Fe^{3+} , pois esses sólidos são tipicamente sintetizados usando um método cerâmico de alta temperatura. Dessa forma, a etapa limitante do processo envolve a reação inicial entre Fe^{3+} e H_2O_2 . Esta desvantagem pode ser superada com o uso da técnica foto-Fenton, que permite a redução de íons férrico a ferrosos (Equação 30) (HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009).



Em termos de vantagens, o sistema Fenton heterogêneo supera o sistema homogêneo visto que este processo pode operar em pH mais elevado, utiliza-se um catalisador sólido, o que aumenta a taxa de degradação, bem como a possibilidade de recuperação do catalisador após múltiplos usos. No entanto, pode ocorrer um aumento na taxa de lixiviação do catalisador sólido, que normalmente é muito baixa, resultando em uma quantidade menor de resíduos que não requer tratamento adicional (NIDHEESH, 2015).

3.4.3 Fotocatálise heterogênea

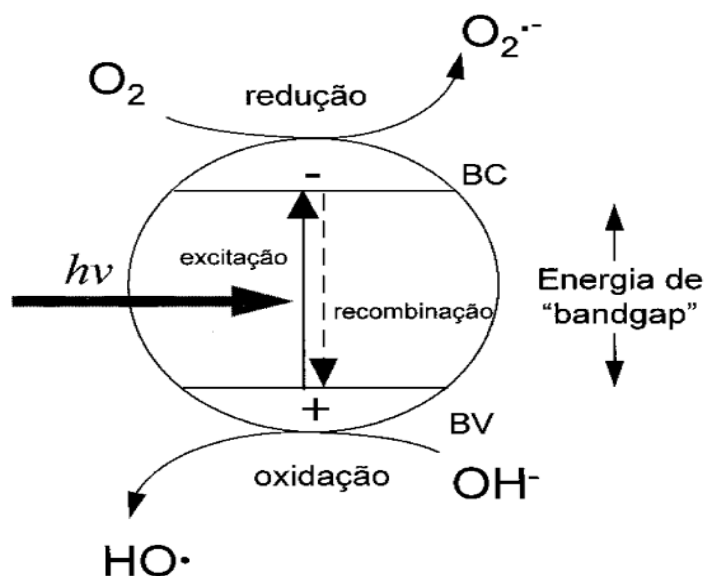
A fotocatálise heterogênea é um dos Processos Oxidativos Avançados que tem sido bastante estudado para degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso. Esta técnica emprega catalisadores semicondutores que geram radicais altamente

reativos sob irradiação de luz sem a necessidade de produtos químicos adicionais (KARIM; KRISHNAN; SHRIWASTAV, 2022; DONG *et al.*, 2015; KANAN *et al.*, 2020).

Segundo Motamedi *et al.*, (2022) semicondutores convencionais como TiO_2 , Fe_2O_3 , CdS , ZnO e ZrO_2 são frequentemente utilizados em processos fotocatalíticos de purificação de água. Esses materiais possuem características específicas, como não toxicidade, elevada área superficial, estabilidade física e química.

Nesse sentido, um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), sendo o *bandgap* referido como o espaço entre elas, como mostra a Figura 3 (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Figura 3 - Esquema representativo da partícula de um semicondutor.



Fonte: Nogueira; Jardim, 1998, p. 70.

As reações fotocatalíticas iniciam quando os fotocatalisadores absorvem energia de fóton ($h\nu$) igual ou maior que a energia do *bandgap* (Equação 31). Isso resulta na excitação de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), levando à geração de um buraco carregado positivamente (h_{BV}^+) na banda de valência e elétrons (e_{BC}^-) na banda de condução (par elétron-buraco) (MOTAMEDI *et al.*, 2022).

Os elétrons fotoexcitados possuem uma forte capacidade de atuar como redutores, e quando interagem com o oxigênio dissolvido, produzem radicais superóxido (Equação 32). De forma semelhante, buracos foto gerados são espécies oxidantes que reagem com a água para produzir radicais hidroxila, como mostrado na

Equação 33 (SERRÀ *et al.*, 2021; MOTAMED I *et al.*, 2022). Como pode ser observado na Equação 34, a presença de peróxido de hidrogênio permite a produção de oxidantes adicionais (SERRÀ *et al.*, 2021).



Essas espécies oxidantes produzidas na superfície do catalisador permanecem adsorvidas ou próximas à superfície. Como resultado, as moléculas dos poluentes interagem com a superfície do catalisador, transformando-se em produtos mais simples como dióxido de carbono e água, a partir da ação de espécies reativas de oxigênio (GANGULY *et al.*, 2019; SERRÀ *et al.*, 2021).

A estabilidade dos portadores de carga é extremamente importante para a eficiência do processo fotocatalítico, pois espécies no estado excitado (e_{BC}^-) são instáveis e tendem a retornar ao estado fundamental de menor energia. Como resultado, a principal desvantagem da degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos é a reação de recombinação descrita na Equação 35 (SERRÀ *et al.*, 2021; GAYA; ABDULLAH, 2008). Nesse sentido, a adição de H_2O_2 ao sistema pode impedir a recombinação do par elétron-buraco enquanto fornece radicais hidroxilas adicionais (CHONG *et al.*, 2010).



Uma das principais vantagens do uso da técnica fotocatalítica heterogênea é a eficiência da degradação de moléculas contaminantes sem a formação de lodo. Isso ocorre porque o catalisador permanece inalterado durante todo o processo fotocatalítico e continua a funcionar mesmo em baixas concentrações de contaminantes devido à forte atração pela superfície do catalisador. Além disso, a fotocatalise utiliza radiação solar ou UV, tornando-se uma tecnologia econômica e ambientalmente adequada (IBHADON; FITZPATRICK, 2013). Portanto, o uso de semicondutores eficazes pode alcançar excelentes resultados na remoção de diversos poluentes ambientais.

3.4.4 Catalisadores aplicados nas reações de Fenton heterogêneo e Fotocatálise heterogênea

A poluição dos recursos hídricos tornou-se uma grande ameaça ao meio ambiente e a saúde humana. Entre os vários métodos desenvolvidos para serem empregados no tratamento de água e esgoto, os POAs possuem a vantagens de degradar poluentes recalcitrantes e tóxicos (WU *et al.*, 2021). Nesse sentido, a Tabela 4 apresenta alguns catalisadores utilizados nas reações de Fenton heterogêneo e fotocatalise heterogênea, bem como os principais contaminantes envolvidos nos estudos.

Tabela 4 - Catalisadores aplicados nas reações Fenton heterogêneo e Fotocatálise heterogênea.

Catalisador	Aplicação	Métodos	Referência
Magnetita (Fe ₃ O ₄)	Pentaclorofenol	Fenton heterogêneo	XUE <i>et al.</i> , 2009
Nano ZnO	Fenol	Fotocatálise heterogênea	HAYAT <i>et al.</i> , 2011
α-Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ /C.A (cascas de coco)	Azul de metileno	Fenton heterogêneo	LIMA <i>et al.</i> , 2013
α-Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ /C.A (casca de amendoim)	Azul de metileno	Fenton heterogêneo	DA SILVA <i>et al.</i> , 2017
(BiPO ₄ eTiO ₂)	Fenol	Fotocatálise heterogênea	ZAIDAN <i>et al.</i> , 2017
Nanocompósito Fe-HCNA300	Fenol	Fenton heterogêneo	MANI <i>et al.</i> , 2018
Nanocompósitos Fe-SBA-15(20) _{Fe2(SO4)3} e Fe-SBA-15(20) _{FeCl3}	Acetaminofeno	Fenton heterogêneo	BENZAQUÉN <i>et al.</i> , 2020
TiO ₂ hydrogenado	Azul de metileno	Fotocatálise heterogênea (Irradiação de luz solar)	SHI <i>et al.</i> , 2020
Pirita FeS ₂	Azul de metileno	Fenton heterogêneo	WANG <i>et al.</i> , 2021

*C.A (carvão ativado)

Fonte: elaborado pelo autor.

O desenvolvimento e uso desses catalisadores no tratamento de efluentes contaminados são fundamentais. Diante disso, é importante ressaltar que dentre os catalisadores listados na Tabela 4, os materiais à base de óxido de ferro suportados em carvão ativado produzido a partir de biomassa são alternativas ecologicamente corretas, pois ajudam a reduzir a quantidade de resíduos sólidos no meio ambiente e

pode ser usado para tratar efluentes têxteis, preservando os recursos hídricos (LIMA *et al.*, 2013; DA SILVA *et al.*, 2017).

3.5 Óxido de Ferro

Os óxidos de ferro são compostos comumente encontrados na natureza sendo distribuídos por quase todo o sistema global, além de ser facilmente produzidos em em laboratório (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Esses compostos podem ser encontrados ou produzidos na forma de óxidos, hidróxidos ou óxido-hidróxidos, que contêm ferro em combinação com O e/ou OH em sua composição (Tabela 5). O ferro está no estado Fe^{3+} na maioria dos compostos, mas o estado Fe^{2+} está presente em três deles: FeO , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e Fe_3O_4 (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Quando se trata de remediação ambiental, óxidos de ferro estão sendo cada vez mais utilizados em sistemas do tipo Fenton heterogêneo para remover poluentes orgânicos de águas residuais, além de ser utilizado como adsorvente de diferentes moléculas e íons metálicos (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

Tabela 5 - Óxidos de ferro.

Hidróxidos e óxido-hidróxidos	Óxidos
Goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$)	Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)
Lepidrococita ($\gamma\text{-FeOOH}$)	Magnetita (Fe_3O_4)
Akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$)	Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)
Schwertmanita [$\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}_2$]	$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Ferroxita ($\delta'\text{-FeOOH}$)	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Alta pressão- FeOOH	Wustita (FeO)
Ferridrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	
Bernalita [$\text{Fe}(\text{OH})_3$]	
Hidróxido ferroso [$\text{Fe}(\text{OH})_2$]	

Fonte: adaptado de Cornell *et al.*, 2003.

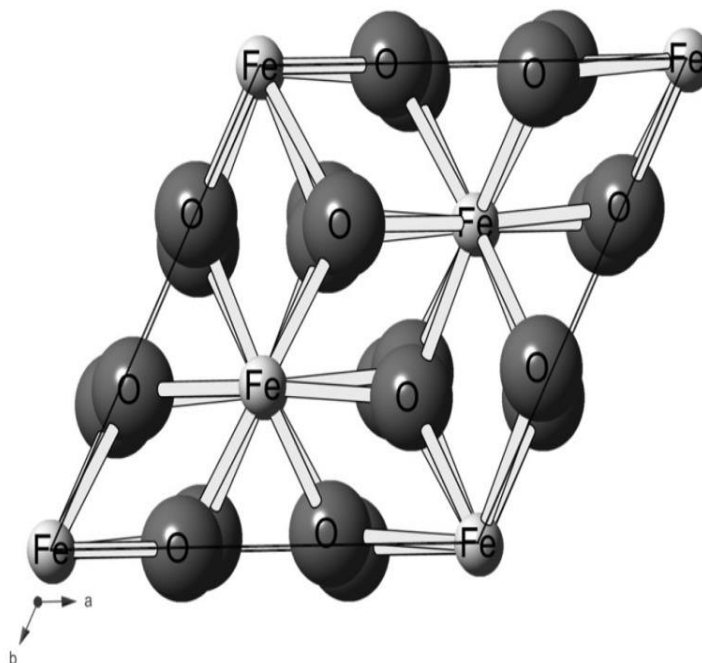
Existem diferentes óxidos de ferro, como mostrado na Tabela 5. Entretanto, os mais comumente estudados são hematita, magnetita e maghemita (SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015).

3.5.1 Hematita

A hematita é um óxido de ferro que pode ser encontrado em rochas e solos, e possui coloração vermelho sangue. Sua fórmula molecular é Fe_2O_3 , e é composto por lâminas de octaedros compartilhando aresta, sendo dois terços dos sítios ocupados

por Fe^{3+} , enquanto o restante está disposto para formar anéis hexagonais de octaedro, como mostra a (Figura 4) (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

Figura 4 - Estrutura cristalina da hematita.



Fonte: Oliveira; Fabris; Pereira, 2013, p. 127.

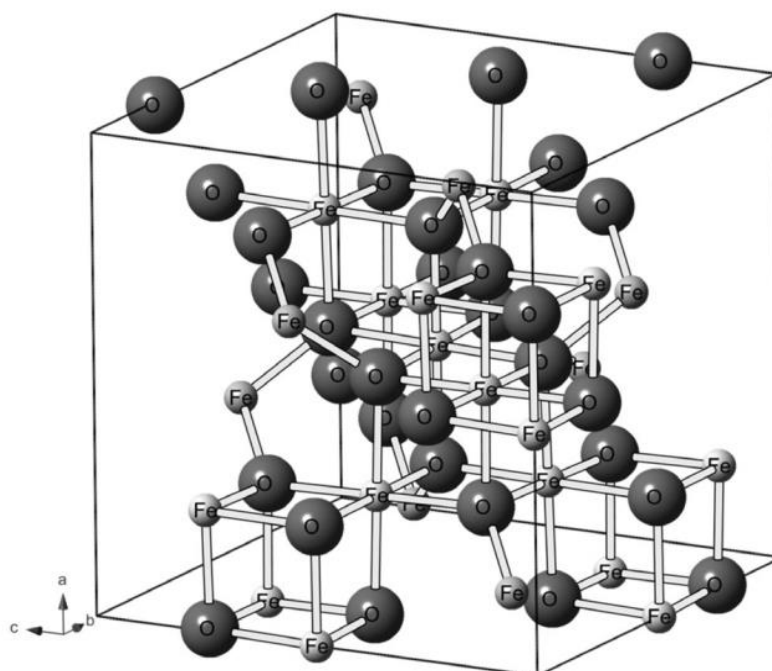
A hematita é um semiconductor muito estudado devido à sua abundância, baixo custo, estabilidade química e energia de *bandgap* favorável de 1,9 - 2,2 eV. Essa propriedade é bastante interessante, pois permite o uso desse material em processos de remediação ambiental e produção de H_2 via clivagem fotocatalítica da água (WHEELER *et al.*, 2012; OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

3.5.2 Magnetita

A magnetita é um mineral ferrimagnético que contém estados de oxidação Fe^{2+} e Fe^{3+} . É um óxido de ferro misto formado por FeO e Fe_2O_3 , com estrutura semelhante à montmorilonita (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

Apresenta uma estrutura de espinélio com fórmula química $(\text{Fe}^{3+})_{\text{tet}}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_{\text{oct}}\text{O}_4$, onde os cátions Fe^{3+} ocupam sítios octaédricos e tetraédricos de forma igual, enquanto os cátions Fe^{2+} são encontrados apenas em sítios octaédricos (POURAN; RAMAN; DAUD, 2014). Esse mineral pode ser encontrado em uma variedade de rochas, incluindo basalto, anfíbolito e esteatito (SANTANA; RAMOS; FABRIS, 2008). A Figura 5 detalha a estrutura da magnetita.

Figura 5 - Estrutura cristalina da magnetita.



Fonte: Oliveira; Fabris; Pereira, 2013, p. 127.

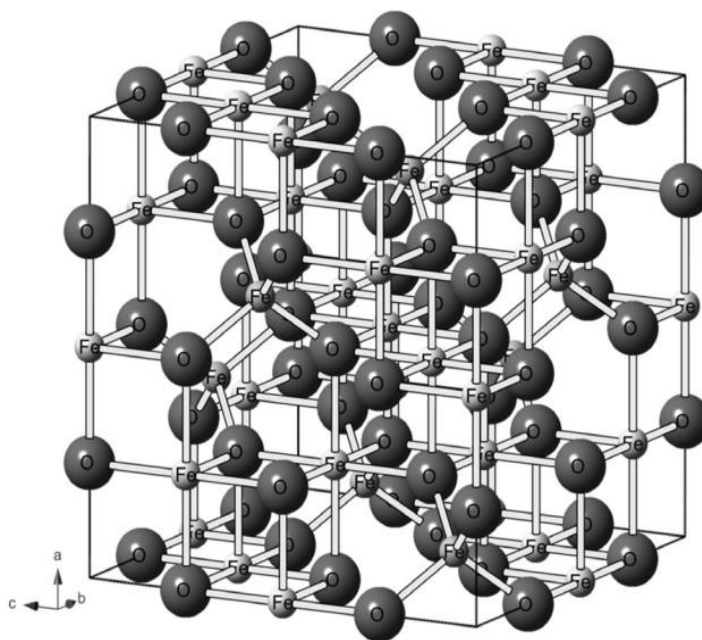
Segundo Costa *et al.*, (2006), as propriedades da magnetita favorecem o uso deste óxido de ferro na reação de Fenton, pois contém Fe^{2+} , que funciona como doador de elétrons para iniciar a reação, bem como os sítios octaédricos na estrutura da magnetita podem acomodar Fe^{2+} e Fe^{3+} , isso permite a oxidação e redução reversíveis dessas espécies.

3.5.3 Maghemita

Uma comparação estrutural de maghemita e magnetita revela semelhanças estruturais, o que se deve ao fato de ambas possuírem (estrutura cúbica de espinelho), mas a diferença é a falta de cátions Fe^{2+} , ou vacâncias localizadas nos sítios octaédricos da maghemita. Dessa forma, cada célula unitária cúbica contém em média 32 íons de O^{2-} , 21,33 íons de Fe^{3+} e 2,66 vacâncias, com os íons Fe^{3+} distribuídos em oito sítios tetraédricos e 16 octaédricos (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). A estrutura da maghemita é destacada na Figura 6.

Segundo Oliveira; Fabris; Pereira (2013), o tamanho da partícula deste óxido tem impacto em suas propriedades magnéticas, pois a maghemita é um óxido ferrimagnético à temperatura ambiente, mas as partículas menores que 10 nm são superparamagnéticas.

Figura 6 - Estrutura cristalina da maghemita.



Fonte: Oliveira; Fabris; Pereira, 2013, p. 127.

Devido à sua estrutura específica, propriedades catalíticas e magnéticas distintas, a maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tem sido usado em tintas anticorrosivas, bioseparação, sensores de gás e dispositivos de gravação magnética. Entre os principais métodos de síntese desse óxido de ferro destacam-se coprecipitação e síntese sol-gel (DAREZERESHKI, 2010).

4 METODOLOGIA

4.2 Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados na síntese dos catalisadores estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 - Reagentes utilizados.

Nome	Fórmula	Marca
Azul de metileno	$C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$	Synth
Carbonato de sódio	Na_2CO_3	Vetec
Hidreto de Sódio e Boro	$NaBH_4$	Vetec
Nitrato de ferro	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Synth
Peróxido de hidrogênio	H_2O_2	Vetec
Sulfito de sódio	Na_2SO_3	Quimex

Fonte: autor.

4.2.1 Síntese dos materiais

4.2.2 Síntese dos carvões ativados

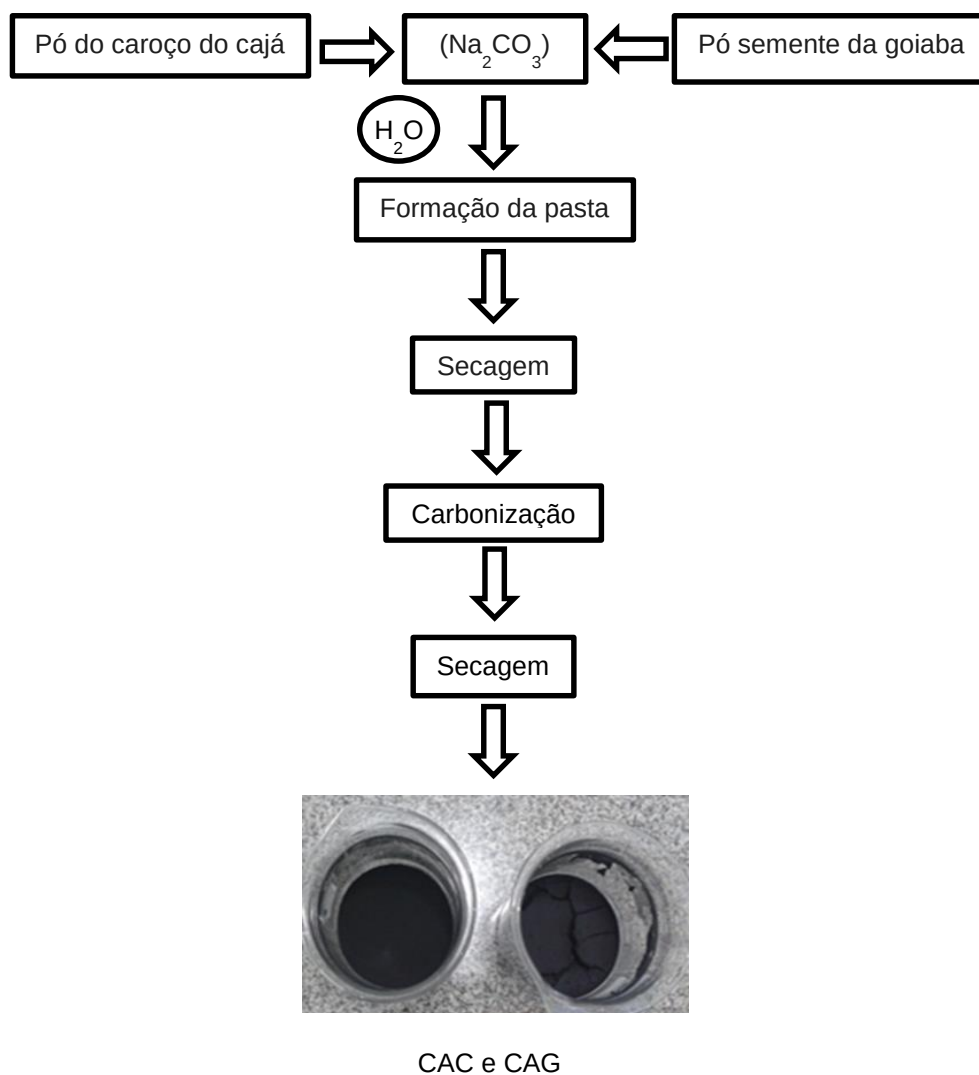
As biomassas para produção dos carvões ativados foram provenientes de resíduos da agroindústria de alimentos. Foram coletados resíduos gerados durante o processamento do cajá e da goiaba, gentilmente cedidos por uma agroindústria que produz polpa de frutas localizada na região Sudoeste da Bahia.

Os resíduos foram coletados ainda úmidos, levados ao laboratório para lavagem com água e separação manual de fragmentos contendo restos de cascas e polpa, secos ao sol por 48 horas e depois em estufa com circulação de ar a 60° C por 24h. Após o processo de secagem, os caroços e sementes foram peneirados para retirada completa de resíduos da polpa e trituradas em moinho tipo facas com 2 mm de abertura.

Os materiais obtidos foram utilizados como matéria-prima para produção dos carvões ativados. Cada biomassa neste procedimento foi misturada com carbonato de sódio (Na_2CO_3) na proporção de 2:1 (resíduo/ativante). Após a homogeneização, adicionou-se água destilada em quantidade suficiente para formar uma pasta que foi levada à secagem em estufa, por 48 horas, numa temperatura de 100°C. Em seguida cada material foi carbonizado por 2 horas a 600°C, em forno mufla com temperatura programada, utilizando rampa de aquecimento de 10°C/min e atmosfera inerte (fluxo

de N_2 100 mL/min). O carvão ativado resultante foi lavado quatro vezes com água a 40 °C, seco em estufa a 100 °C e macerado. Após a etapa de carbonização, as amostras foram armazenadas em dessecadores por 24 horas e receberam os nomes CAC carvão ativado produzido a partir da biomassa do caroço do cajá e CAG carvão ativado produzido a partir da biomassa da semente da goiaba. A Figura 7 detalha o fluxograma que representa o processo de síntese dos carvões ativados.

Figura 7 - Representação esquemática da síntese dos carvões ativados.

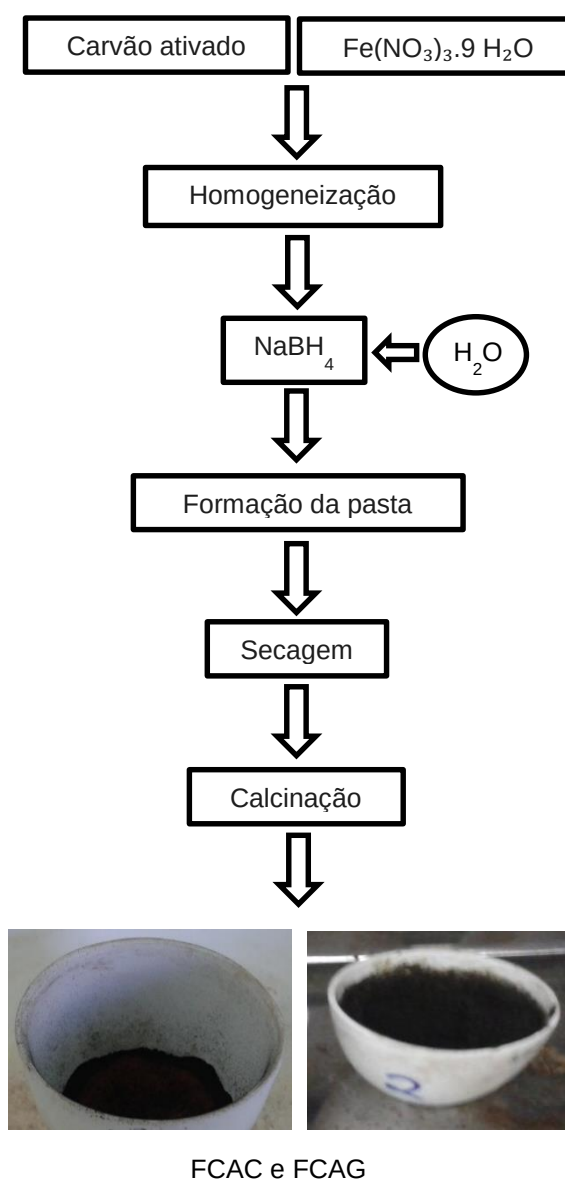


Fonte: autor.

4.2.3 Síntese dos materiais suportados

Para obter os materiais suportados, pesou-se em um béquer, massa adequada de nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), com vistas ao material final apresentar 10% m/m de ferro. Adicionou-se 5 gramas do carvão ativado e após a homogeneização adicionou-se uma massa de 0,8 g de borohidreto de sódio e água suficiente para fazer a dispersão. O sistema foi levado a estufa a 100 °C por 48 horas e calcinadas a 300°C por 1 hora com rampa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de nitrogênio de 100 mL/min. Portanto, a Figura 8 apresenta o fluxograma que representa as etapas de síntese dos catalisadores suportados.

Figura 8 - Representação esquemática da síntese dos catalisadores suportados.



Fonte: autor.

4.2.4 Descrição das amostras

A Tabela 7 apresenta a descrição das amostras sintetizadas.

Tabela 7 - Identificação e descrição das amostras.

Amostra	Descrição
CAC	Carvão ativado produzido a partir da biomassa do caroço do cajá.
CAG	Carvão ativado produzido a partir da biomassa da semente da goiaba.
FCAC	Óxido de ferro suportado em carvão ativado produzido a partir da biomassa do caroço do cajá.
FCAG	Óxido de ferro suportado em carvão ativado produzido a partir da biomassa da semente de goiaba.

Fonte: autor.

4.3 Caracterização das amostras

4.3.1 Difração de raios X – DRX

As amostras obtidas foram caracterizadas usando difração de raios X (DRX), que foi obtido por meio de um equipamento difratômetro Bruker D2 Phaser com radiação Cu-K α (30 kV, 10 mA, 300 W e 1,54180 Å), filtro de níquel de 1,0 mm, bloqueador de 1,0 mm, intervalos de varredura em 2 θ , de 10° a 90°, e um discriminador inferior ajustado para 0,110, com velocidade de varredura de 2° min⁻¹. Todas as amostras analisadas por essa técnica estavam na forma de pó.

Os resultados obtidos foram comparados com os arquivos cristalográficos JCPDS 2000 nº 86-0550, JCPDS 2000 nº 88-0315 e JCPDS 2000 nº 25-1402.

Os cálculos das distâncias interplanares foram realizados utilizando a equação de Bragg para identificar as fases cristalinas presentes na amostra (Equação 36).

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (36)$$

A equação de Debye-Scherrer foi usada para obter o diâmetro médio dos cristalitos (D_p) (Equação 37). Nesse contexto, é fundamental entender os termos que aparecem na equação a seguir:

(K) Constante que depende da forma das partículas, usualmente assume o valor de 0,94, considerando que a partícula é esférica;

(λ) Comprimento de onda da radiação eletromagnética;

(θ) Ângulo de difração;

β (2θ) Largura à meia altura da linha de difração com a reflexão mais intensa, também indicada pela sigla FWHM.

$$D_p = \frac{K \cdot \lambda}{\beta(2\theta) \cdot \cos\theta} \quad (37)$$

4.3.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

Os espectros (FTIR) foram obtidos utilizando pastilhas de KBr em um equipamento Shimadzu (IR Prestige-21), na faixa de varredura 400 a 4000 cm^{-1} , em intervalos de 2 cm^{-1} .

4.3.3 Propriedades Texturais: Área Superficial Específica (S_{BET}), Volume de Poro (V_p), Tamanho de Poros (T_p) e Diâmetro Médio dos Cristalitos (D_p)

A caracterização textural é fundamental para determinação de importantes parâmetros como a área superficial específica, o volume de poros, o diâmetro médio de poros e as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio.

As medidas foram conduzidas utilizando o analisador automático de adsorção física Micromeritics, modelo ASAP 2020. A área superficial específica foi determinada pelo método de BET (Brunnauer, Emmett e Teller) e a distribuição do volume de poros foi obtida pelo método BJH (Barrett, Joyner e Halenda).

As amostras foram acondicionadas numa cela de quartzo e aquecidas em atmosfera de nitrogênio numa taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 160 $^{\circ}\text{C}$ durante 1 h e 15 min. Esse pré-tratamento foi utilizado para eliminar possíveis impurezas adsorvidas. Após o período de ativação, executou-se a análise utilizando uma mistura de 30% N_2/He .

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um microscópio de bancada Phenon Pure com faixa óptica de 70 a 30.000x, ampliação fixa de 20x, resolução ≤ 30 nm, zoom digital 12x, navegação óptica em preto e branco e tensão de aceleração de 5kV. As micrografias foram produzidas com ampliações entre 1000x e 5000x.

4.3.5 Espectroscopia UV-Vis com reflectância difusa

Os espectros de reflectância difusa para avaliar o perfil de absorção de radiação UV-Vis e o *Bandgap* das amostras foram obtidos em um aparelho UV-2450

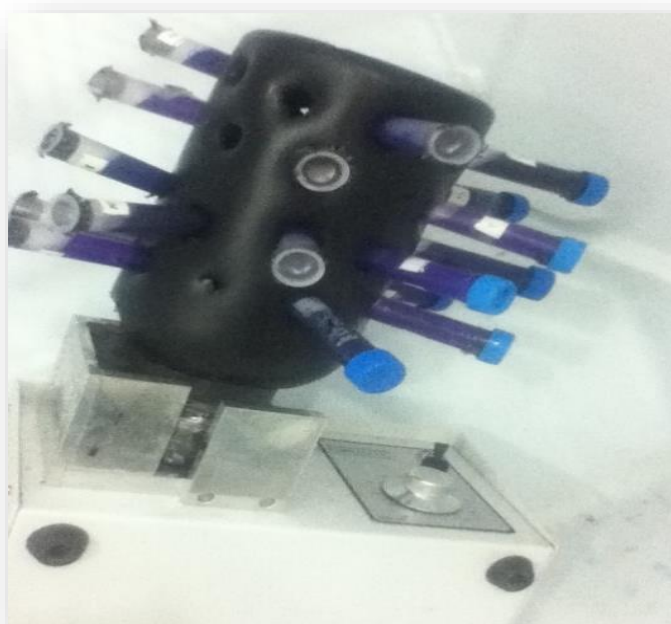
da Shimadzu, com varredura de 200 a 800 nm e sulfato de bário anidro como material de referência.

4.4 Aplicação dos catalisadores

4.4.1 Processo Fenton heterogêneo

Os experimentos cinéticos para avaliar a descoloração do corante azul de metileno (AM) foram conduzidos à temperatura e pressão ambiente. No processo, volumes de 10 mL da solução do corante na concentração de 10 ppm foram adicionados a tubos falcon de plástico contendo 0,02 g do catalisador. Em seguida, os tubos foram hermeticamente fechados e mantidos sob agitação, no aparato experimental ilustrado na Figura 9, por um determinado período (15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos).

Figura 9 - Aparato experimental utilizado nos experimentos Fenton heterogêneo.



Fonte: Laboratório de Catálise e Química de Materiais - LCQM.

Após cada intervalo de tempo previsto, 300 μL de uma solução aquosa saturada de Na_2SO_3 foi adicionado a cada sistema para finalizar a reação dentro do tempo estabelecido. O material particulado foi então separado por centrifugação por 6 minutos a 1500 rpm, e o sobrenadante foi submetido à leitura espectrofotométrica.

A eficiência de descoloração do corante foi calculada pela Equação 38.

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (38)$$

Os termos da equação indicam que:

A_0 é a absorbância inicial da solução;

A é a absorbância da solução em um intervalo de tempo predeterminado.

Os experimentos foram também conduzidos na ausência de catalisadores.

4.4.2 Experimento de fotocatalise

Nos experimentos de fotocatalise, uma solução de azul metileno (100 mg L^{-1}) foi adicionada a um fotoreator artesanal que continha 0,2 g ou 0,02 g do fotocatalisador. O fotoreator tem paredes de resfriamento que permitiu a circulação de água de maneira a controlar a temperatura no seu interior em aproximadamente 30°C . Para atingir o equilíbrio de adsorção, a solução ficou em agitação por 30 minutos no escuro. Posteriormente, a solução foi irradiada por uma lâmpada de vapor de mercúrio (125 W). Aliquotas de 3 mL foram retiradas em intervalos de 5 a 90 minutos, e então analisadas por espectrofotometria UV/Vis no comprimento de onda de 664 nm. Realizou-se experimentos de fotólise seguindo o mesmo procedimento descrito, mas sem a adição do fotocatalisador. A Figura 10 ilustra o reator artesanal contendo o sistema solução do corante e catalisador antes e depois da irradiação.

Figura 10 - Dispositivo experimental utilizado nos experimentos fotocatalíticos: (a) Reator contendo solução de azul de metileno 100 mg L^{-1} e o catalisador / (b) Reator contendo solução de azul de metileno 100 mg L^{-1} e o catalisador, sendo irradiado por uma lâmpada de vapor de mercúrio (125 W).



(a)



(b)

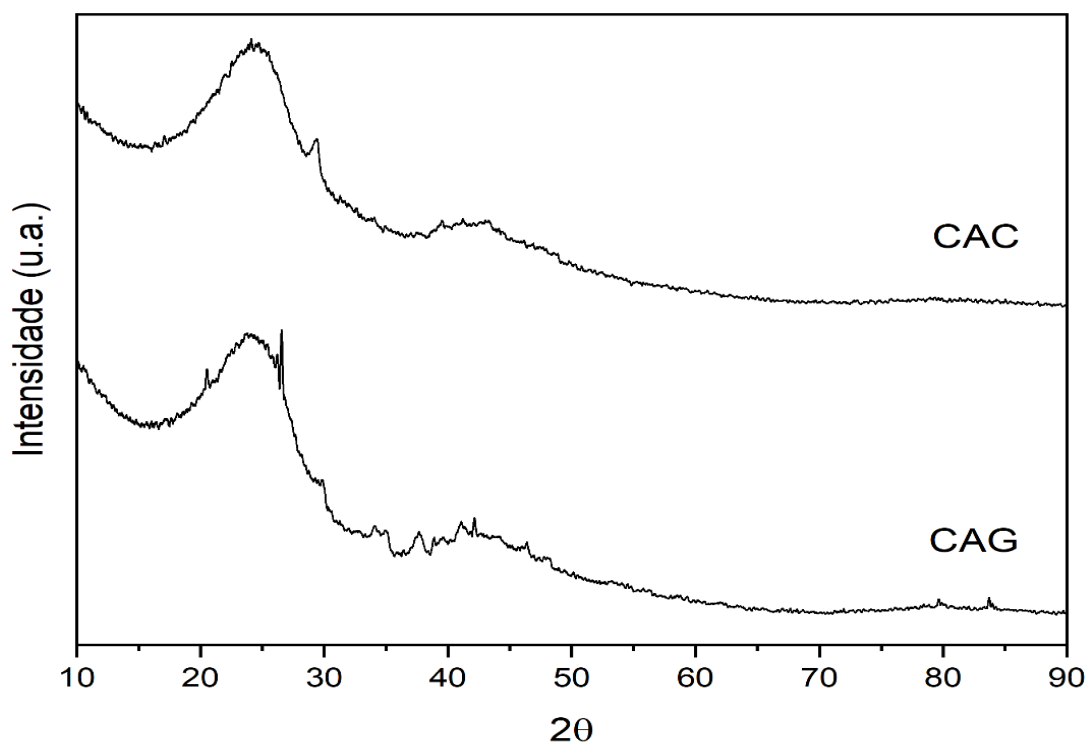
Fonte: grupo de pesquisa fotocatalise UNEB.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difração de raios X – DRX

Os difratogramas de raios X dos carvões ativados, utilizados como suporte para deposição do óxido de ferro (amostras CAC e CAG), estão ilustrados na Figura 11.

Figura 11 - Difratogramas de raios X das amostras CAC e CAG.

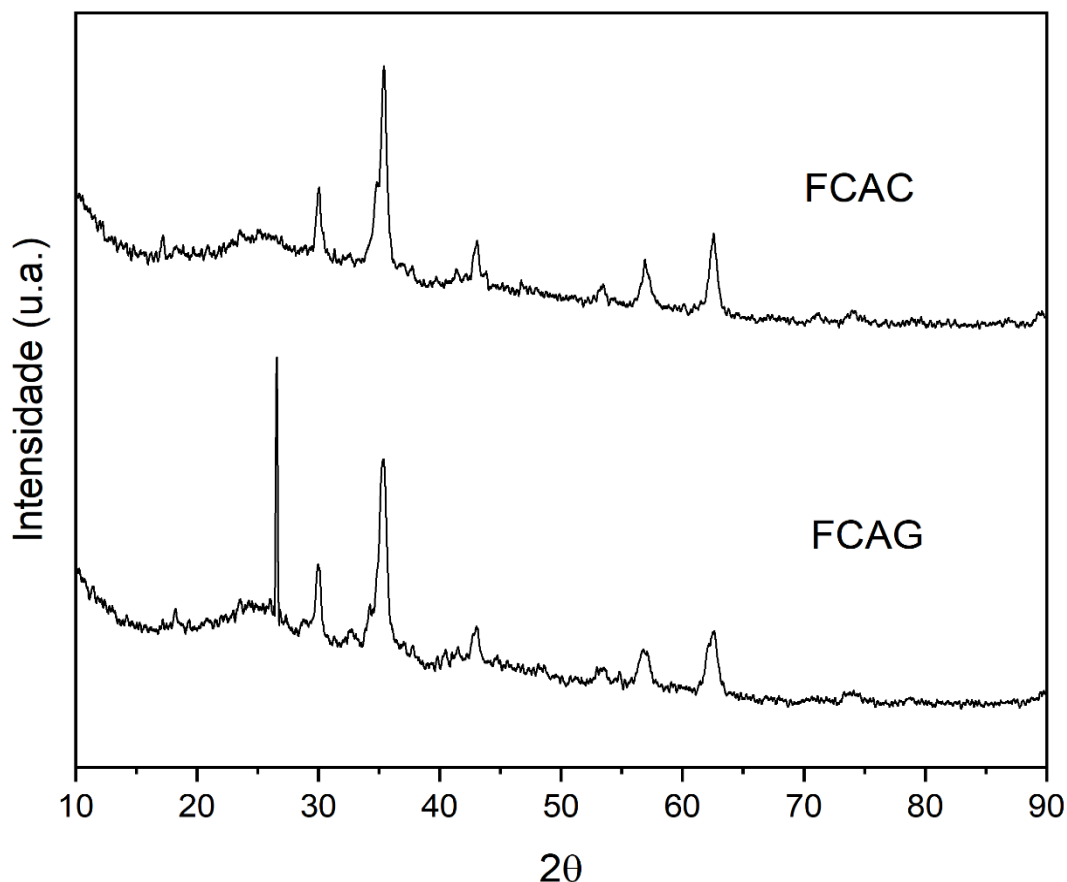


Fonte: autor.

O padrão de difração apresentado, com dois halos centrados em $2\theta \cong 24^\circ$ e 44° , revela uma estrutura amorfa com planos gráficos desordenados característica de carvões ativados (DA SILVA *et al.*, 2017; EDOKPAYI; NDLOVU; ODIYO, 2019). Os halos amorfos observados correspondem às reflexões dos planos (002) e (100) do grafite microcristalino. Notou-se ainda, nas duas amostras, reflexões de baixa intensidade que podem ser atribuídas a cristais do agente ativante residual, não removido totalmente na etapa de lavagem.

De acordo com os difratogramas apresentado na Figura 12, referentes aos materiais suportados, observaram-se padrões de difração semelhantes, com pequenos deslocamentos nas reflexões entre uma amostra e outra, como mostra as distâncias interplanares destacadas na Tabela 8.

Figura 12 - Difratomogramas de raios X das amostras FCAC e FCAG.



Fonte: autor.

As reflexões exibidas pelos materiais estão centradas em $2\theta \cong 18^\circ, 30^\circ, 35^\circ, 43^\circ, 53^\circ, 56^\circ, 62^\circ, 71^\circ, 73^\circ$ que são características da magnetita (Fe_3O_4) conforme o padrão cristalográfico JCPDS 2000 nº 88-0315. Comparando os materiais suportados com os carvões, notou-se a diminuição na intensidade do primeiro halo e o desaparecimento do segundo ($2\theta \cong 24^\circ$ e 44°), indicando alterações estruturais nos materiais suportados com magnetita. A partir destes resultados é possível sugerir que foram produzidos materiais do tipo $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Carvão}$.

Os cristais do agente ativante residual, que não foram totalmente removidos durante a etapa de lavagem, são responsáveis pela reflexão centrado em $2\theta \cong 26^\circ$ no difratograma de raios X do catalisador suportado FCAG, como observado na Figura 12.

Tabela 8 - Cálculo das distâncias interplanares.

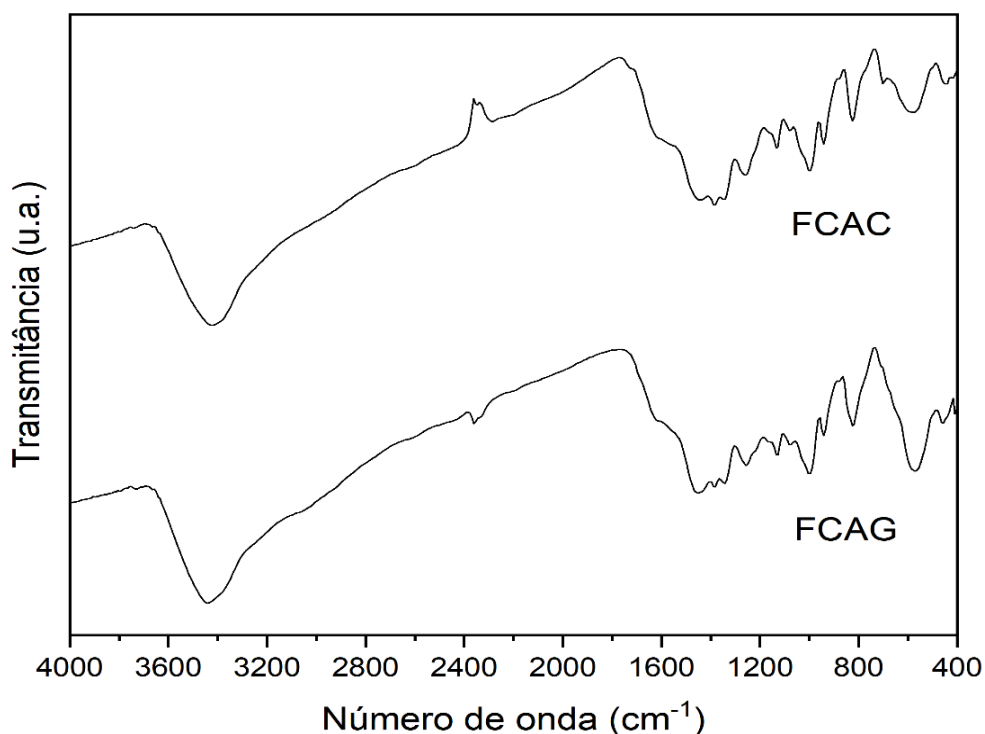
Ficha	Ficha	Ficha	Amostra	Amostra	Amostra	Amostra
Nº 86-0550	Nº 88-0315	Nº 25-1402	FCAC	FCAC	FCAG	FCAG
JCPDS 2000	JCPDS 2000	JCPDS 2000	2 θ	d(Å)	2 θ	d(Å)
Hematita	Magnetita	Maghemita				
3,6823	4,8353	4,82	17,22	5,149	18,3	4,84
2,6992	2,9610	2,95	30,06	2,973 Mgt*	30,06	2,973
2,5177	2,5251	2,51	35,41	2,535	35,35	2,539
2,0783	2,0937	2,08	43,09	2,099	43,04	2,101
1,8411	1,7095	1,70	53,47	1,713	53,00	1,728
1,6945	1,6117	1,60	56,90	1,618	56,77	1,621
1,6365	1,4805	1,47	62,58	1,484	62,64	1,483
1,5987	1,3242	1,31	71,06	1,326		
1,4861	1,2771	1,27	73,94	1,281		
1,4536	---	---				
1,3111	---	---				
1,2274	---	---				

Fonte: autor *Mgt = magnetita.

5.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

Os espectros FTIR obtidos para os materiais Fe₃O₄/Carvão estão ilustrados na Figura 13. As atribuições das bandas foram feitas de acordo com informações já bem estabelecidas na literatura. Notou-se que os espectros apresentaram perfis semelhantes e com modos vibracionais característicos de matriz carbonácea e do óxido de ferro (Fe₃O₄).

Figura 13 - Espectros FTIR das amostras FCAC e FCAG.



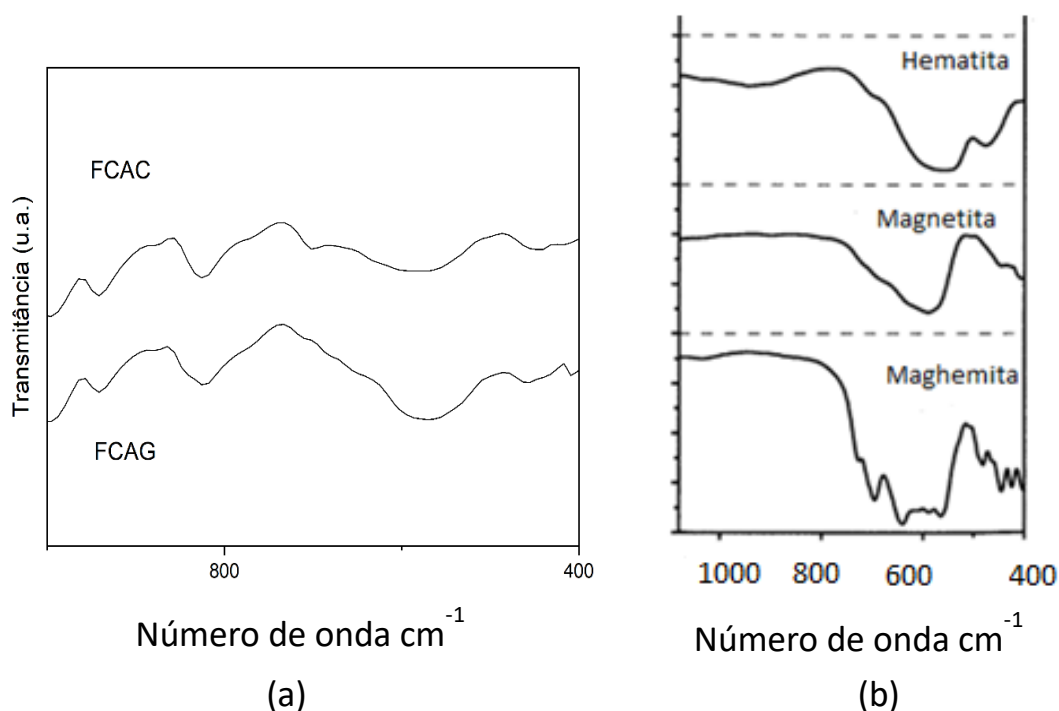
Fonte: autor.

A banda larga que aparece em torno de 3400 cm^{-1} pode ser atribuída aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação O-H (água, álcool, fenol ou ácido carboxílico), a largura da banda é típica de sistemas contendo ligação de hidrogênio.

As bandas observadas em número de onda próximo a 1150 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} são características, respectivamente, do estiramento da ligação C-O (éter, álcool, éster ou fenóis) e estiramento da ligação O-H em compostos fenólicos (ACOSTA *et al.*, 2020; DA SILVA *et al.*, 2017; SAKA, 2012), enquanto o modo vibracional em torno de 1550 cm^{-1} é característico dos estiramentos C=C de anéis aromáticos que são típicos de carvões ativados. Notou-se a presença de bandas na região de $800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ que foram atribuídas aos estiramentos da ligação entre o ferro e o oxigênio de moléculas de água, bem como da interação metal-oxigênio-metal. Além disso, foi identificada uma banda em torno de 580 cm^{-1} que corresponde ao modo de estiramento Fe-O da magnetita (SCARIA; NIDHEESH, 2022; XU *et al.*, 2018).

Para uma melhor avaliação das vibrações Fe-O foram plotados os espectros com ampliação da região entre $1000\text{ e }400\text{ cm}^{-1}$ (Figura 14). Ao comparar os modos vibracionais do óxido de ferro, presente nas amostras FCAC e FCAG, com os perfis das fases hematita, magnetita e maghemita, notou-se que os perfis das amostras foram semelhantes com o padrão da magnetita, corroborando com os resultados de difração de raios X.

Figura 14 - Espectros FTIR: (a) Amostras FCAC e FCAG com aproximação de 1000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} e (b) Padrão dos modos vibracionais em óxidos de ferro nas fases hematita, magnetita e maghemita.



Fonte: (a) autor; (b) adaptado de Cornell; Schwertmann, 2003.

5.3 Propriedades texturais: Área Superficial Específica (S_{BET}), Volume de Poro (V_p), Tamanho de Poros (T_p) e Diâmetro Médio dos Cristalitos (D_p)

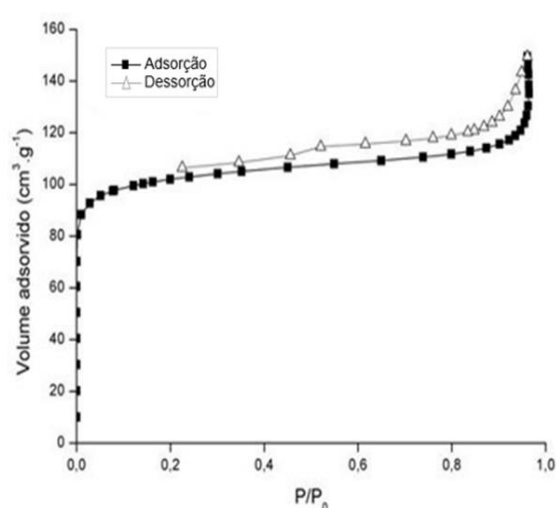
Os resultados obtidos para as propriedades texturais analisadas, bem como das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos materiais produzidos serão apresentados e discutidos nesta seção. A Tabela 9 e Figura 15 destacam, respectivamente, os resultados obtidos para as propriedades texturais e isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio.

Tabela 9 - Resultados das propriedades texturais para as amostras FCAC e FCAG.

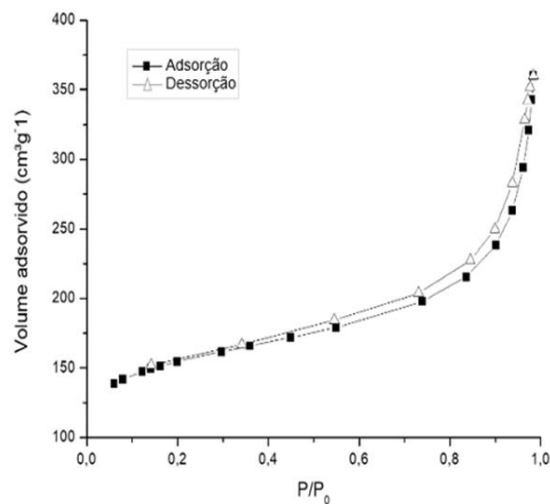
Amostras	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	T_p (nm)	D_p (nm)
CAC	366	0,0810	9	---
CAG	480	0,0870	9	---
FCAC	120	0,0338	7	9,8
FCAG	175	0,0363	8	9,8

Fonte: autor.

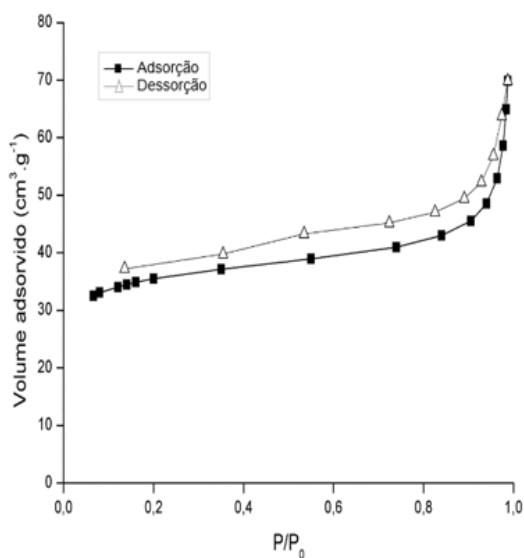
Figura 15 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K das amostras CAC, CAG, FCAC e FCAG.



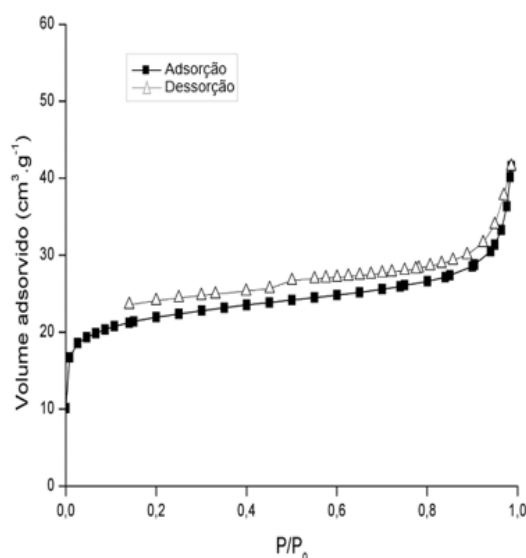
(a) CAC



(b) CAG



(c) FCAC



(d) FCAG

Fonte: autor.

O processo simples e de baixo custo utilizado neste trabalho, levou à produção de carvões ativados com áreas superficiais similares a de outros trabalhos reportados na literatura, nos quais foram obtidos carvões ativados a partir de resíduos agrícolas como pode ser verificado na Tabela 10.

Tabela 10 - Comparação da área específica SBET (m²/g) de carvões produzidos com resíduos da agroindústria.

Precursor	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Referência
Semente de goiaba	480	ESTE TRABALHO
Caroço de cajá	366	ESTE TRABALHO
Casca de laranja	451	HÚMPOLA <i>et al.</i> , 2016
Casca de arroz	138	PAREDES-LAVERDE <i>et al.</i> , 2021
Caroço de cajá	222	Brito <i>et al.</i> , 2017
Casca de banana	432	MAIA <i>et al.</i> , 2021
Casca de amendoim	332	DA SILVA <i>et al.</i> , 2017
Mesocarpo do coco	408	LIMA <i>et al.</i> , 2013

Fonte: elaborado pelo autor.

Notou-se que a deposição do óxido de ferro na superfície dos carvões ativados levou à formação de sólidos com áreas mais baixas. Esse efeito pode ser atribuído à ocupação dos poros do carvão por partículas do óxido de ferro, bem como a um provável mecanismo de sinterização durante o tratamento térmico do material suportado. Verificou-se ainda que, o tamanho médio dos cristalitos da magnetita foi de 9,8 nm para os dois materiais suportados, valor próximo ao tamanho de poros dos carvões que foi em torno de 9 nm, esses valores sugerem uma possível obstrução dos poros dos carvões pelos cristalitos do óxido de ferro.

As isotermas de adsorção/dessorção obtidas são semelhantes ao tipo I da classificação IUPAC, característica de materiais microporosos, com loop de histerese indicando a existência de poros maiores (meso ou macroporos).

5.4 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

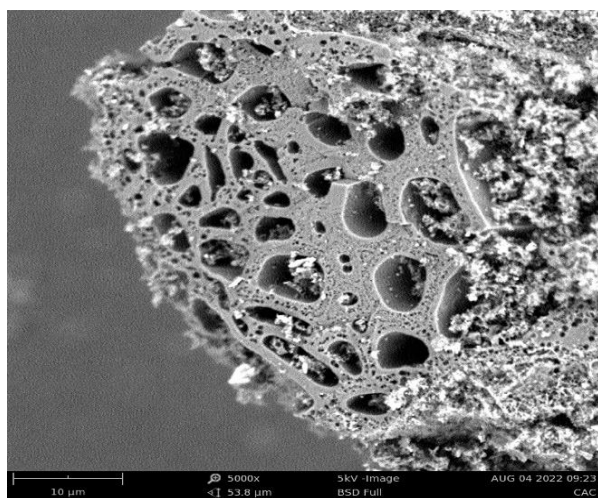
Ao produzir sólidos para uso como catalisadores é importante conhecer a morfologia da superfície, pois tem importante influência sobre o desempenho catalítico. Neste sentido, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura dos carvões e dos catalisadores que estão ilustradas na Figura 16.

As imagens evidenciaram que os carvões ativados (amostras CAC e CAG) têm superfícies heterogêneas e porosas. Verificou-se em algumas regiões, a presença de aglomerados esponjosos que podem ser atribuídos aos resíduos do agente ativante, confirmando assim o que foi observado nos difratogramas de raios X.

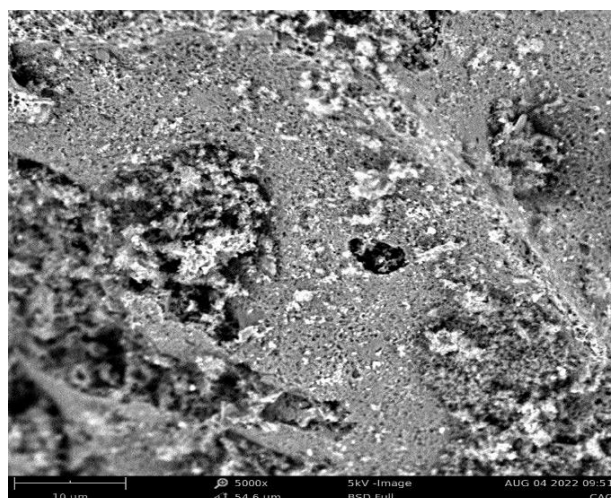
Considerando as imagens dos materiais suportados, foi possível observar uma superfície mais lisa e a presença de partículas com tamanhos e formas variados,

atribuídas à magnetita, distribuídas de forma heterogênea na superfície da estrutura carbonácea.

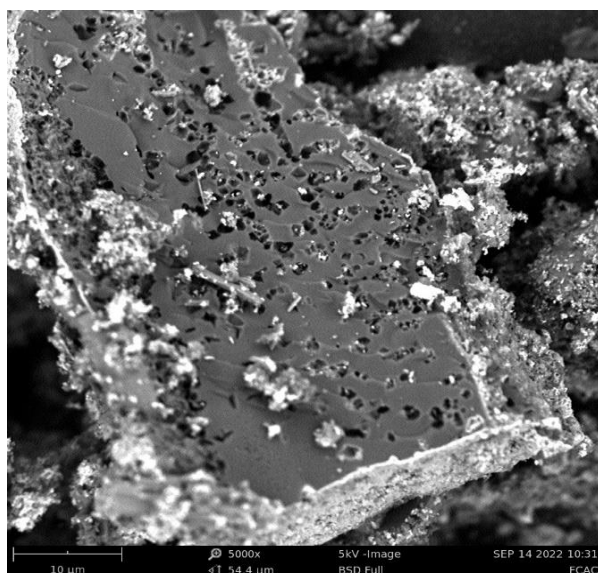
Figura 16 - Imagens do MEV das amostras CAC, CAG, FCAC e FCAG.



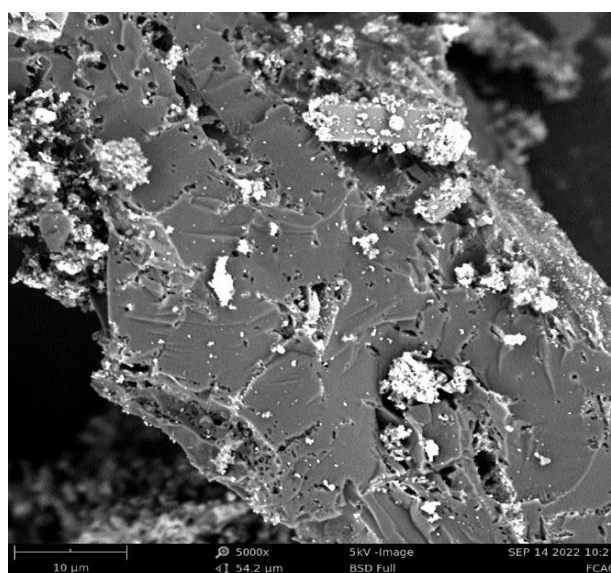
(a) CAC



(b) CAG



(c) FCAC



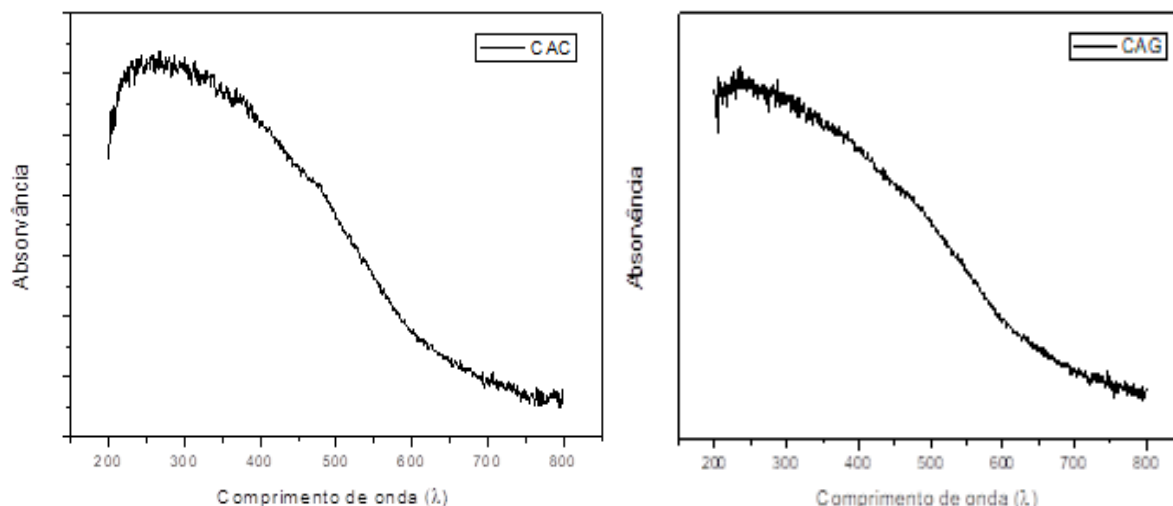
(d) FCAG

Fonte: autor.

5.5 Espectroscopia UV-Vis com reflectância difusa

Os espectros de absorção na região do UV-vis estão ilustrados na Figura 17, notou-se que os valores máximos de absorvância apresentados para as amostras FCAC e FCAG foram $\lambda = 477,92 \text{ nm}$ e $\lambda = 479,52 \text{ nm}$, respectivamente.

Figura 17 - Espectros UV-vis com reflectância difusa das amostras FCAC e FCAG.



Fonte: autor.

A partir dos espectros foi possível determinar o valor do *bandgap* (E_g) aplicando a função de Kubelka-Munk, $F(R)$, descrita na Equação 39, que correlaciona o coeficiente de absorção (k) e o coeficiente de espalhamento (s) da substância. O cálculo da energia de *bandgap* foi realizado extrapolando o segmento linear da reta gerada a partir do gráfico $[F(R) \cdot hv]^n$ versus hv (BHAVANI *et al.*, 2017). Os materiais FCAC e FCAG apresentaram *bandgap* de 1,64 eV e 1,70 eV, confirmando que possuem características semicondutoras. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 18.

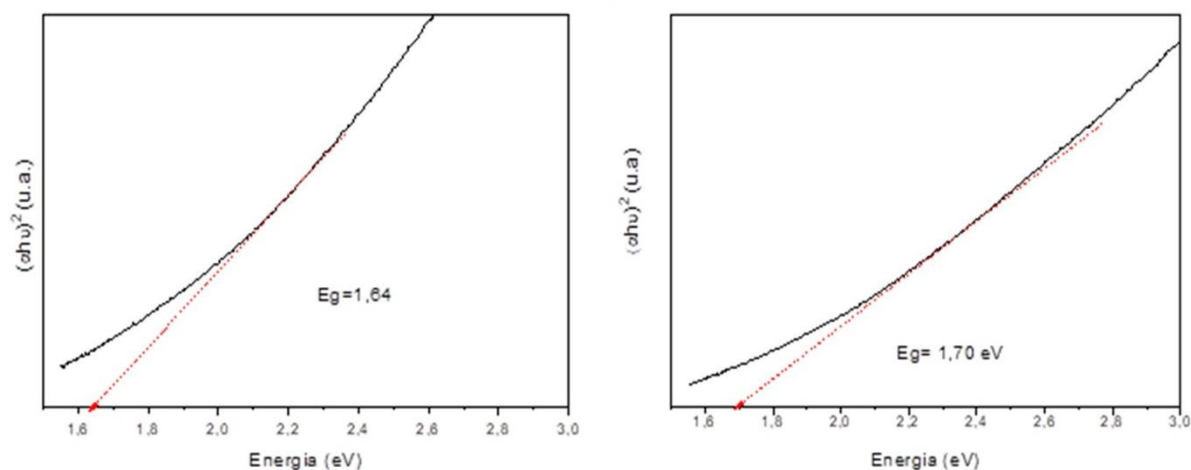
$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (39)$$

Em que: R é a reflectância difusa da amostra

K é o coeficiente de absorção

S é o coeficiente de espalhamento

Figura 18 - *Bandgap* das amostras FCAC e FCAG.



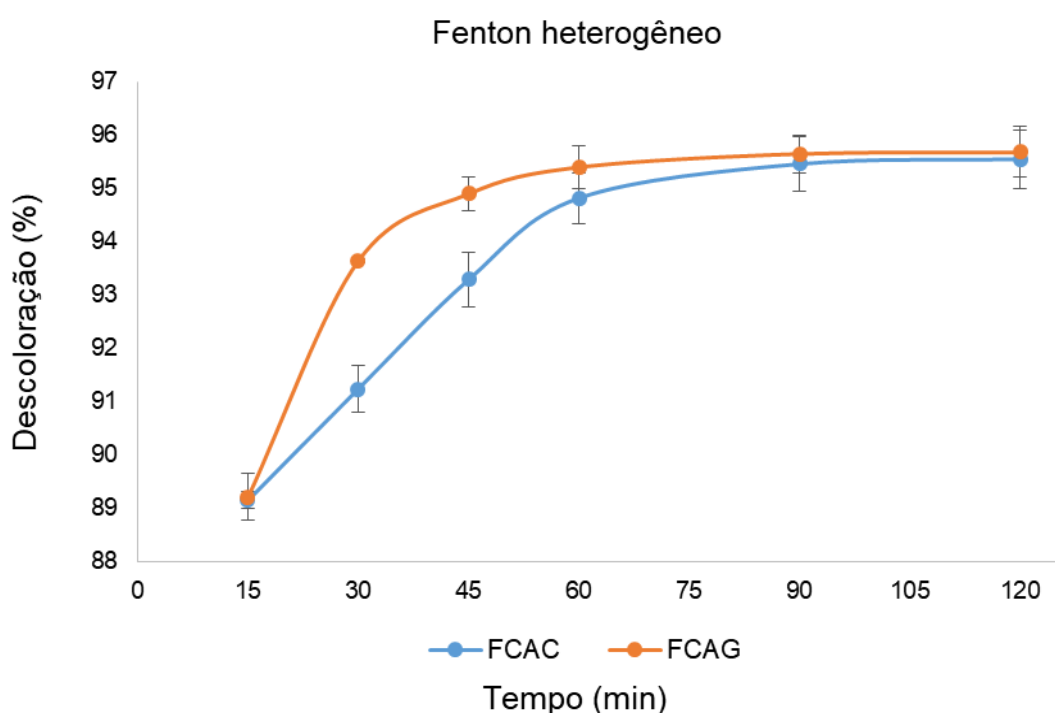
Fonte: autor.

5.6 Avaliação do potencial dos materiais como catalisadores ou fotocatalisadores em Processos Oxidativos Avançados.

5.6.1 Estudo cinético do processo Fenton heterogêneo

Os resultados obtidos para a cinética de descoloração do azul de metileno, por meio da reação de Fenton heterogêneo, estão destacados na Figura 19. Notou-se que os dois materiais utilizados como catalisadores (amostras FCAC e FCAG) foram ativos e exibiram desempenho para remover em torno de 95% do corante. É importante ressaltar que na ausência dos sólidos, o peróxido de hidrogênio não foi capaz de decompor o corante no tempo de reação estudado, confirmando a propriedade catalítica.

Figura 19 - Estudo cinético da reação do tipo Fenton heterogêneo.



Fonte: autor.

De acordo com o estudo cinético, verificou-se que a descoloração da solução do corante foi rápida nos primeiros 15 minutos, em que os materiais FCAC e FCAG foram capazes de remover, respectivamente, em torno de 91% e 93%. Após 15 minutos de reação, notou-se que o processo de descoloração ficou mais lento até atingir equilíbrio em torno de 120 minutos. Uma possível explicação para esse comportamento cinético é devido aos íons Fe^{2+} reagirem muito rapidamente com o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), produzindo grande quantidade de radicais hidroxila

que reagem rapidamente com o corante. Dessa forma, nos primeiros minutos, as moléculas do corante são decompostas rapidamente. De acordo com Costa *et al.* (2006), a fase magnetita do óxido de ferro contém Fe^{2+} , que funciona como doador de elétrons para iniciar a reação, bem como sítios octaédricos, que podem acomodar tanto Fe^{2+} quanto Fe^{3+} , permitindo oxidação e redução reversíveis dessas espécies mantendo a integridade estrutural. A presença de Fe^{2+} melhora a produção de radicais hidroxila e a atividade catalítica se deve principalmente aos cátions octaédricos (POURAN; RAMAN; DAUD de 2014).

Os catalisadores produzidos neste trabalho foram eficientes para decompor o H_2O_2 em sua superfície e transformá-los em radicais hidroxilas $\text{HO}^\bullet$, que reagiram rapidamente com o corante, resultando em altas porcentagens de descoloração. Um provável mecanismo para esse processo reacional encontra-se descrito nas Equações 40 à 43.



A Equação 40 mostra a produção de radicais hidroxilas, a partir do peróxido de hidrogênio, em sítios catalíticos do tipo Fe^{2+} presentes na superfície da fase magnetita (Fe_3O_4). O radical $\text{HO}^\bullet$ pode reagir com outra molécula de H_2O_2 para gerar $\text{HOO}^\bullet$ como pode ser visto na Equação 41. Já a Equação 42 mostra a regeneração de íons Fe^{3+} em espécies Fe^{2+} . Além disso, a presença de Fe^{3+} como Fe_2O_3 também pode contribuir para a reação com H_2O_2 . Desta forma, espécies de Fe^{2+} são regeneradas pela reação de H_2O_2 com sítios de Fe^{3+} que estão presentes na superfície das partículas, levando à formação de radicais hidroperoxilas $\text{HOO}^\bullet$, indicando um mecanismo cíclico (DIAS *et al.*, 2016).

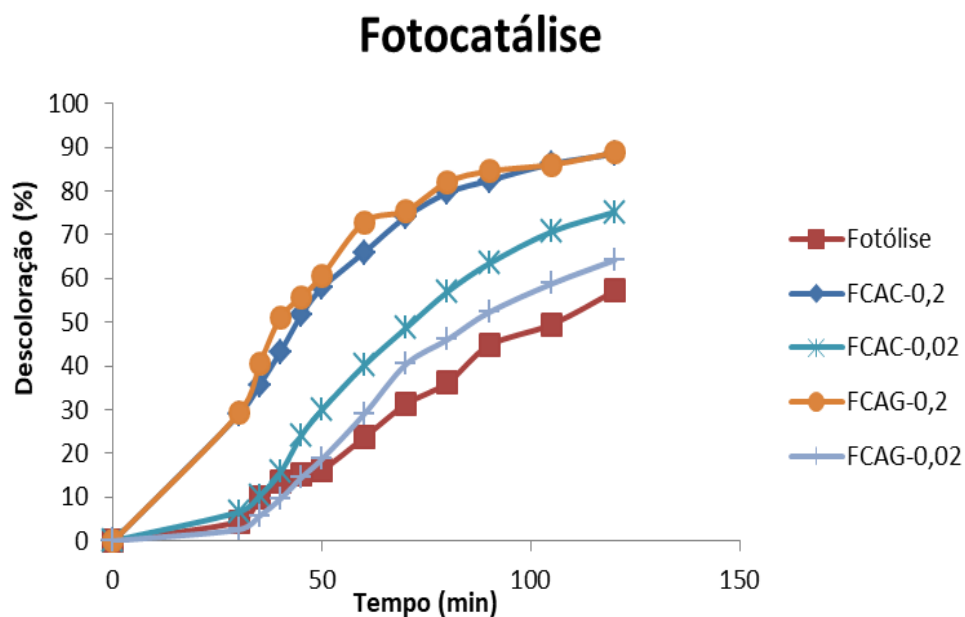
5.6.2 Estudo cinético do processo fotocatalítico

As propriedades fotocatalíticas dos materiais foram avaliadas utilizando uma solução de azul de metileno como sistema modelo. A Figura 20 apresenta os resultados do estudo cinético do processo fotocatalítico, bem como da fotólise (ensaio na ausência do catalisador).

De acordo com os experimentos realizados usando uma massa de 0,02 gramas dos materiais, notou-se que a amostra FCAC promoveu a descoloração de 72%, após

90 minutos de reação sendo superior à fotólise (57%). Já a amostra FCAG apresentou 60% de capacidade de descoloração, resultado próximo ao observado para a fotólise. Por outro lado, quando a massa dos materiais foi aumentada para 0,2 gramas, observou-se uma descoloração em torno de 88% para os dois catalisadores após 90 minutos de reação. Importante ressaltar que o material FCAC apresentou melhor reprodutibilidade dos resultados nos experimentos com as duas massas avaliadas.

Figura 20 - Estudo cinético da fotocatalise heterogênea.



Fonte: autor.

6 CONCLUSÕES

6.1 Foi possível obter carvões ativados a partir de resíduos agroindustriais e esses materiais foram utilizados como suporte para a produção de catalisadores baseados em óxido de ferro.

6.2 A partir dos resultados de difração de raios X foi possível verificar que os carvões exibiram padrões de difração típicos de carvões ativados e os materiais suportados com ferro apresentaram reflexões características da fase magnetita (Fe_3O_4). Os modos vibracionais característicos de carvões ativados, bem como da magnetita foram também identificados nos espectros FTIR, corroborando com as informações evidenciadas pelos difratogramas de raios X.

6.3 Os resultados das propriedades texturais demonstraram que a rota de síntese simples e de baixo custo foi eficiente para produção de carvões ativados com elevadas áreas superficiais. Tanto os carvões como os catalisadores suportados apresentaram estrutura microporosa.

6.4 As imagens de MEV evidenciaram que foram produzidos materiais porosos com morfologia heterogênea.

6.5 Os resultados de espectroscopia UV-Vis com refletância difusa confirmaram as características semicondutoras dos sólidos FCAC e FCAG com valores de *bandgap* de 1,64 eV e 1,70 eV, respectivamente.

6.6 Os materiais FCAC e FCAG apresentaram bons desempenhos como catalisadores nos sistemas Fenton heterogêneo e fotocatalise heterogênea. Considerando a rota de síntese simples e econômica que foi utilizada, pode-se sugerir que estes materiais podem vir a se constituir numa alternativa de baixo custo e ambientalmente amigável para o tratamento de efluentes coloridos.

7 TRABALHOS FUTUROS

O desenvolvimento desta pesquisa sugere os seguintes temas para estudos futuros:

7.1 Analisar os produtos da decomposição do corante através da análise de carbono orgânico total (TOC) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE.

7.2 Caracterizar os catalisadores por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS).

7.3 Avaliar a atividade catalítica dos materiais em outros tipos de contaminantes como o fenol e fármacos.

8 REFERÊNCIAS

- ACOSTA, L.; GALEANO-CARO, D.; MEDINA, O. E.; CORTÉS, F. B.; FRANCO, C. A. Nano-intermediate of magnetite nanoparticles supported on activated carbon from spent coffee grounds for treatment of wastewater from oil industry and energy production. **Processes**, v. 9, n. 1, p. 63, 2020.
- AKPOMIE, K. G.; CONRADIE, J. Advances in application of cotton-based adsorbents for heavy metals trapping, surface modifications and future perspectives. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 201, p. 110825, 2020.
- ALI, M. E. M.; GAD-ALLAH, T. A.; BADAWY, M. I. Heterogeneous Fenton process using steel industry wastes for methyl orange degradation, **Applied Water Science**, v. 11, n. 5, p. 263–270, 2013.
- ALMEIDA, C. F. **Produção de carvão ativado quimicamente a partir da palmácea mauritia flexuosa e o estudo de suas propriedades adsorptivas**. 68f. Dissertação (Mestrado em Química) - Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2015.
- AL-TOHAMY, R.; ALI, S. S.; LI, F.; OKASHA, K. M.; MAHMOUD, Y. A. G.; ELSAMAHY, T.; JIAO, H; FU, Y.; SUN, J. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 231, p. 113160, 2022.
- AMIN, N. K. Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of hazardous materials**, v. 165, n. 1-3, p. 52-62, 2009.
- ARAUJO, F. V. F. Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe_2O_3) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo. Tese (Doutorado em Tecnologia dos Processos químicos e Bioquímicos) - Escola Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- ATALAY, S.; ERSÖZ, G. Hybrid application of advanced oxidation processes to dyes' removal. In: **Green Chemistry and Water Remediation: Research and Applications**. Elsevier, 2021. p. 209- 238.
- BABU, B. R.; PARANDE, A. K.; RAGHU, S.; KUMAR, T. P. Cotton textile processing: waste generation and effluent treatment. **Journal of cotton science**, 2007.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557-572, 2014.
- BAI, Z.; YANG, Q.; WANG, J. Degradation of sulfamethazine antibiotics in Fenton-like system using Fe_3O_4 magnetic nanoparticles as catalyst. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 36, n. 6, p. 1743-1753, 2017.

BARB, W. G.; BAXENDALE, J. H.; GEORGE, P.; HARGRAVE, K. R. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. **Nature**, v. 163, n. 4148, p. 692-694, 1949.

BARB, W. G.; BAXENDALE, J. H.; GEORGE, P.; HARGRAVE, K. R. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I.—The ferrous ion reaction. **Transactions of the Faraday Society**, v. 47, p. 462-500, 1951a.

BARB, W. G.; BAXENDALE, J. H.; GEORGE, P.; HARGRAVE, K. R. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part II.—The ferric ion reaction. **Transactions of the Faraday Society**, v. 47, p. 591-616, 1951b.

BENKHAYAA, S.; M' RABBET, S.; EL HARF, A. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 115, p. 107891, 2020.

BENZAQUÉN, T. B.; RODRIGUEZ, P. A. O.; CÁNEPA, A. L.; CASUSCELLI, S. G.; ELÍAS, V. R.; EIMER, G. A. Heterogeneous Fenton reaction for the treatment of ACE in residual waters of pharmacological origin using Fe-SBA-15 nanocomposites. **Molecular Catalysis**, v. 481, p. 110239, 2020.

BHATIA, S.; OTHMAN, Z.; AHMAD, A. L. Coagulation–flocculation process for POME treatment using *Moringa oleifera* seeds extract: optimization studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 133, n. 1-3, p. 205-212, 2007.

BHATTI, Z. A.; MAHMOOD, Q.; RAJA, I. A. Sewage water pollutants removal efficiency correlates to the concentration gradient of amendments. **Journal of the Chemical Society of Pakistan**, v. 31, n. 4, p. 665-673, 2009.

BHAVANI, P.; RAJABABU, C. H.; ARIF, M. D.; REDDY, I. V. S.; REDDY, N. R. Synthesis of high saturation magnetic iron oxide nanomaterials via low temperature hydrothermal method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 426, p. 459-466, 2017.

BONETTO, L. R.; CRESPO, J. S.; GUÉGAN, R.; ESTEVES, V. I.; GIOVANELA, M. Removal of methylene blue from aqueous solutions using a solid residue of the apple juice industry: Full factorial design, equilibrium, thermodynamics and kinetics aspects. **Journal of Molecular Structure**, v. 1224, p. 129296, 2021.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M.A. Electro-Fenton process and related electro-chemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 2009, p. 6570–6631, 2009.

BRITO, M. J. P.; VELOSO, C. M.; BONOMO, R. C. F.; FONTAN, R. D. C. I.; SANTOS, L. S.; MONTEIRO, K. A. Activated carbons preparation from yellow mombin fruit stones for lipase immobilization. **Fuel Processing Technology**, v. 156, p. 421-428, 2017.

CHINGOMBE, P.; SAHA, B.; WAKEMAN, R. J. Effect of surface modification of an engineered activated carbon on the sorption of 2, 4-dichlorophenoxy acetic acid and benazolin from water. **Journal of colloid and interface science**, v. 297, n. 2, p. 434-442, 2006.

- CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water research**, v. 44, n. 10, p. 2997-3027, 2010.
- CIARDELLI, G.; CORSI, L.; MARCUCCI, M. Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry. **Resources, conservation and recycling**, v. 31, n. 2, p. 189-197, 2001.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses**. Weinheim: Wiley-vch, 2003.
- COSTA, R. C.; LELIS, M. F. F.; OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; RIOS, R. R. V. A.; SILVA, C.N., LAGO, R. M. Novel active heterogeneous Fenton system based on $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (Fe, Co, Mn, Ni): the role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions. **Journal of hazardous materials**, v. 129, n. 1-3, p. 171-178, 2006.
- D'ANTONI, M.; IRACÀ, F.; ROMERO, M. Abstract Review on: Color Removal from Textile Effluents by Biological Processes, 2017.
- DA SILVA, L. A.; BORGES, S. M. S.; PAULINO, P. N.; FRAGA, M. A.; DE OLIVA, S. T.; MARCHETTI, S. G.; DO CARMO RANGEL, M. Methylene blue oxidation over iron oxide supported on activated carbon derived from peanut hulls. **Catalysis Today**, v. 289, p. 237-248, 2017.
- DAREZERESHKI, E. Synthesis of maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles by wet chemical method at room temperature. **Materials Letters**, v. 64, n. 13, p. 1471-1472, 2010.
- DASGUPTA, J.; SIKDER, J.; CHAKRABORTY, S.; CURCIO, S.; DRIOLI, E. Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: a state of the art review. **Journal of environmental management**, v. 147, p. 55-72, 2015.
- DE LEON, V. B.; DE NEGREIROS, B. A. F.; BRUSAMARELLO, C. Z.; PETROLI, G.; DI DOMENICO, M.; DE SOUZA, F. B. Artificial neural network for prediction of color adsorption from an industrial textile effluent using modified sugarcane bagasse: Characterization, kinetics and isotherm studies. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 14, p. 100387, 2020.
- DE SOUZA, M. T. F.; AMBROSIO, E.; DE ALMEIDA, C. A.; DE SOUZA FREITAS, T. K. F.; SANTOS, L. B.; DE CINQUE ALMEIDA, V.; GARCIA, J. C. The use of a natural coagulant (*Opuntia ficus-indica*) in the removal for organic materials of textile effluents. **Environmental monitoring and assessment**, v. 186, n. 8, p. 5261-5271, 2014.
- DESJARDINS, C.; KOUDJONOU, B.; DESJARDINS, R. Laboratory study of ballasted flocculation. **Water Research**, v. 36, n. 3, p. 744-754, 2002.
- DIAS, F. F.; OLIVEIRA, A. A.; ARCANJO, A. P.; MOURA, F. C.; PACHECO, J. G. Residue-based iron catalyst for the degradation of textile dye via heterogeneous photo-Fenton. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 186, p. 136-142, 2016.

DONG, S.; FENG, J.; FAN, M.; PI, Y.; HU, L.; HAN, X.; LIU, M.; SUN, J.; SUN, J. Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review. **Rsc Advances**, v. 5, n. 19, p. 14610-14630, 2015.

DOTTO, G. L.; LIMA, É. C.; CADAVAL JR, T. R. S. A.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; ANASTOPOULOS, I.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A. Dye removal from effluents using biopolymer membranes. In: **Biopolymer Membranes and Films**. Elsevier, 2020. p. 383-395.

DOUMIC, L. I.; HAURE, P. M. CASSANELLO, M. C.; AYUDE, M. Mineralization and efficiency in the homogeneous Fenton Orange G oxidation. **Applied catalysis B: Environmental**, v. 142-143, p. 214-221, 2013.

DUARTE-NETO, J. F.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 1, p. 51-59, 2014.

EDOKPAYI, J. N.; NDLOVU, S. S.; ODIYO, J. O. Characterization of pulverized Marula seed husk and its potential for the sequestration of methylene blue from aqueous solution. **BMC chemistry**, v. 13, n. 1, p. 1-14, 2019.

FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R. The role of surface chemistry in catalysis with carbons. **Catalysis Today**, v. 150, n. 1-2, p. 2-7, 2010.

GANGULY, P.; PANNERI, S.; HAREESH, U. S.; BREEN, A.; PILLAI, S. C. Recent Advances in Photocatalytic detoxification of water. **Nanoscale materials in water purification**, p. 653-688, 2019.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. **Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews**, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2008.

GÖRMEZ, Ö.; GÖRMEZ, F.; GÖZMEN, B. Comparison of the heterogeneous GO-FePO₄/electro-Fenton against the homogeneous Fe (II) ion and Fe (III)-oxalate complex/electro-Fenton for the degradation of metronidazole. **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, p. 102265, 2021.

GOSWAMI, M.; CHATURVEDI, P.; SONWANI, R. K.; GUPTA, A. D.; SINGHANIA, R. R.; GIRI, B. S.; RAI, B. N.; SINGH, H.; YADAV, S.; SINGH, R. S. Application of Arjuna (*Terminalia arjuna*) seed biochar in hybrid treatment system for the bioremediation of Congo red dye. **Bioresource technology**, v. 307, p. 123203, 2020.

GUPTA, S. A.; VISHESH, Y.; SARVSHRESTHA, N.; BHARDWAJ, A. S.; KUMAR, P. A.; TOPARE, N. S.; RAUT-JADHAV, S.; BOKIL, S. A.; KHAN, A. Adsorption isotherm studies of Methylene blue using activated carbon of waste fruit peel as an adsorbent. **Materials Today: Proceedings**, v. 57, p. 1500-1508, 2022.

GÜRSER, A.; GÜNEŞ, K.; ŞAHİN, E. Removal of dyes and pigments from industrial effluents. In: **Green Chemistry and Water Remediation: Research and Applications**. Elsevier, 2021. p. 135-187.

HAYAT, K.; GONDAL, M. A.; KHALED, M. M.; AHMED, S.; SHEMSI, A. M. Nano ZnO synthesis by modified sol gel method and its application in heterogeneous photocatalytic removal of phenol from water. **Applied Catalysis A: General**, v. 393, n. 1-2, p. 122-129, 2011.

HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; HUANG, C. P. The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 3, p. 637-646, 2009.

HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. **Journal of environmental management**, v. 182, p. 351-366, 2016.

HOU, X.; HUANG, X.; AI, Z.; ZHAO, J.; ZHANG, L. Ascorbic acid/Fe@Fe₂O₃: A highly efficient combined Fenton reagent to remove organic contaminants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 310, p. 170-178, 2016.

HÚMPOLA, P.; ODETTI, H.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; GIRALDO, L. Activated carbons obtained from agro-industrial waste: textural analysis and adsorption environmental pollutants. **Adsorption**, v. 22, n. 1, p. 23-31, 2016.

IBHADON, A. O.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p. 189-218, 2013.

IDEL-AOUAD, R.; VALIENTE, M.; YAACOUBI, A.; TANOUTI, B.; & LÓPEZ-MESAS, M. Rapid decolourization and mineralization of the azo dye CI Acid Red 14 by heterogeneous Fenton reaction. **Journal of hazardous materials**, v. 186, n. 1, p. 745-750, 2011.

IHSANULLAH, I.; JAMAL, A.; ILYAS, M.; ZUBAIR, M.; KHAN, G.; ATIEH, M. A. Bioremediation of dyes: Current status and prospects. **Journal of Water Process Engineering**, v. 38, p. 101680, 2020.

JI, F.; LI, C.; ZHANG, J.; DENG, L. Heterogeneous photo-Fenton decolorization of methylene blue over LiFe (WO₄)₂ catalyst. **Journal of hazardous materials**, v. 186, n. 2-3, p. 1979-1984, 2011.

KALRA, A.; GUPTA, A. Recent advances in decolourization of dyes using iron nanoparticles: A mini review. **Materials Today: Proceedings**, v. 36, p. 689-696, 2021.

KANAN, S.; MOYET, M. A.; ARTHUR, R. B.; PATTERSON, H. H. Recent advances on TiO₂-based photocatalysts toward the degradation of pesticides and major organic pollutants from water bodies. **Catalysis Reviews**, v. 62, n. 1, p. 1-65, 2020.

KANDISA, R.V.; SAIBABA KV, N.; SHAIK, K. B.; GOPINATH, R. Dye Removal by Adsorption: A Review. **Journal of Bioremediation & Biodegradation**, v.7, n. 6, p. 371 -374, 2016.

KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Science**, v.4, n.1, p. 22-26, 2012.

KARANFIL, T.; KILDUFF, J. E. Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds. 1. Priority pollutants. **Environmental science & technology**, v. 33, n. 18, p. 3217-3224, 1999.

KARIM, A. V.; KRISHNAN, S.; SHRIWASTAV, A. An overview of heterogeneous photocatalysis for the degradation of organic compounds: A special emphasis on photocorrosion and reusability. **Journal of the Indian Chemical Society**, p. 100480, 2022.

KAUSHIK, P.; MALIK, A. Fungal dye decolourization: recent advances and future potential. **Environment international**, v. 35, n. 1, p. 127-141, 2009.

KRISHNA, R.; FERNANDES, D. M.; DIAS, C.; FREIRE, C.; VENTURA, J.; TITUS, E. Facile synthesis of Co/RGO nanocomposite for methylene blue dye removal. **Materials Today: Proceedings**, v. 3, n. 8, p. 2814-2821, 2016.

KUMAR, V.; SINGH, K.; SHAH, M. P. Advanced oxidation processes for complex wastewater treatment. In: **Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants**. Elsevier, 2021. p. 1-31.

LIMA, S. B.; BORGES, S. M. S.; RANGEL, M. D. C.; MARCHETTI, S. G. Effect of iron content on the catalytic properties of activated carbon-supported magnetite derived from biomass. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, p. 344-354, 2013.

LIN, S. S.; GUROL, M. D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications. **Environmental science & technology**, v. 32, n. 10, p. 1417-1423, 1998.

LIU, C.; OMER, A. M.; OUYANG, X. K. Adsorptive removal of cationic methylene blue dye using carboxymethyl cellulose/k-carrageenan/activated montmorillonite composite beads: Isotherm and kinetic studies. **International journal of biological macromolecules**, v. 106, p. 823-833, 2018.

LIU, T.; YAO, B.; LUO, Z.; LI, W.; LI, C.; YE, Z.; GONG, X.; YANG, J.; ZHOU, Y. Applications and influencing factors of the biochar-persulfate based advanced oxidation processes for the remediation of groundwater and soil contaminated with organic compounds. **Science of The Total Environment**, p. 155421, 2022.

LIU, Y.; JIN, W.; ZHAO, Y.; ZHANG, G.; ZHANG, W. Enhanced catalytic degradation of methylene blue by α -Fe₂O₃/graphene oxide via heterogeneous photo-Fenton reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 206, p. 642-652, 2017.

LOURES, C.C. A; ALCÂNTARA, M.A. K.; FILHO, H. J. I.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; SILVA, F.T.; PAIVA, T. C. B.; SAMANAMUD, G. R. L. Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications. **International Review of Chemical Engineering**, v. 5, n. 2, p. 102-120, 2013.

- MA, D.; ZHU, B.; CAO, B.; WANG, J.; ZHANG, J. Fabrication of the novel hydrogel based on waste corn stalk for removal of methylene blue dye from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 422, p. 944-952, 2017.
- MADHAV, S.; AHAMAD, A.; SINGH, P.; MISHRA, P. K. A review of textile industry: Wet processing, environmental impacts, and effluent treatment methods. **Environmental Quality Management**, v. 27, n. 3, p. 31-41, 2018.
- MAHMOUDABADI, T. Z.; TALEBI, P.; JALILI, M. Removing Disperse red 60 and Reactive blue 19 dyes removal by using Alcea rosea root mucilage as a natural coagulant. **Amb Express**, v. 9, n. 1, p. 1-8, 2019.
- MAIA, L. S.; DUIZIT, L. D.; PINHATIO, F. R.; MULINARI, D. R. Valuation of banana peel waste for producing activated carbon via NaOH and pyrolysis for methylene blue removal. **Carbon Letters**, v. 31, n. 4, p. 749-762, 2021.
- MANI, A.; KULANDAIVELLU, T.; GOVINDASWAMY, S.; MOHAN, A. M. Fe₃O₄ nanoparticle-encapsulated mesoporous carbon composite: An efficient heterogeneous Fenton catalyst for phenol degradation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 21, p. 20419-20429, 2018.
- MARIMUTHU, S.; ANTONISAMY, A. J.; MALAYANDI, S.; RAJENDRAN, K.; TSAI, P.-C.; PUGAZHENDHI, A.; PONNUSAMY, V. K. Silver nanoparticles in dye effluent treatment: A review on synthesis, treatment methods, mechanisms, photocatalytic degradation, toxic effects and mitigation of toxicity. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 205, p. 111823, 2020.
- 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.
- MOGHADDAM, S. S.; MOGHADDAM, M. A.; ARAMI, M. Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: optimization through response surface methodology. **Journal of hazardous materials**, v. 175, n. 1-3, p. 651-657, 2010.
- MOTAMEDI, M.; YERUSHALMI, L.; HAGHIGHAT, F.; CHEN, Z. Recent developments in photocatalysis of industrial effluents: A review and example of phenolic compounds degradation. **Chemosphere**, p. 133688, 2022.
- MUNOZ, M.; PEDRO, Z.M.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J.J. Title: Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation – A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176-177, p. 249-265, 2015.
- MURO, C.; RIERA, F.; DEL CARMEN DÍAZ, M. Membrane separation process in wastewater treatment of food industry. In: **Food industrial processes—methods and equipment**. Rijeka, Croatia: InTech, Rijeka, 2012. p. 253-280.
- NASCIMENTO, R. F. D.; LIMA, A. C. A. D.; VIDAL, C. B.; MELO, D. D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NGUYEN, T. A.; JUANG, R. S. Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: a review. **Chemical engineering journal**, v. 219, p. 109-117, 2013.

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

NIKFAR, S.; JABERIDOOOST, M. Dyes and Colorants, Reference Module in Biomedical Sciences, Elsevier, p. 252–261, 2014.

NOGUEIRA, R. F., & JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química nova**, v. 21, p. 69-72, 1998.

OLIVEIRA, L. C.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, p. 123-130, 2013.

PADMANABAN, V. C.; GEED, S. R.; ACHARY, A.; SINGH, R. S. Kinetic studies on degradation of Reactive Red 120 dye in immobilized packed bed reactor by *Bacillus cohnii* RAPT1. **Bioresource technology**, v. 213, p. 39-43, 2016.

PAREDES-LAVERDE, M.; SALAMANCA, M.; DIAZ-CORRALES, J. D.; FLÓREZ, E.; SILVA-AGREDO, J.; TORRES-PALMA, R. A. Understanding the removal of an anionic dye in textile wastewaters by adsorption on ZnCl₂ activated carbons from rice and coffee husk wastes: A combined experimental and theoretical study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105685, 2021.

PAWAR, R. R.; GUPTA, P.; SAWANT, S. Y.; SHAHMORADI, B.; LEE, S. M. Porous synthetic hectorite clay-alginate composite beads for effective adsorption of methylene blue dye from aqueous solution. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 1315-1324, 2018.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, n. 4, p. 219-256, 2004.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1-84, 2006.

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

PUNIA, P.; BHARTI, M. K.; CHALIA, S.; DHAR, R.; RAVELO, B.; THAKUR, P.; THAKUR, A. Recent advances in synthesis, characterization, and applications of nanoparticles for contaminated water treatment-a review. **Ceramics International**, v. 47, n. 2, p. 1526-1550, 2021.

RAMOS, M. D. N.; SANTANA, C. S.; VELLOSO, C. C. V.; DA SILVA, A. H. M.; MAGALHÃES, F.; AGUIAR, A. A review on the treatment of textile industry effluents through Fenton processes. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 155, p. 366-386, 2021.

RASHID, T.; IQBAL, D.; HAZAFA, A.; HUSSAIN, S.; SHER, F.; SHER, F. Formulation of zeolite supported nano-metallic catalyst and applications in textile effluent treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 104023, 2020.

RAY, S. S.; GUSAIN, R.; KUMAR, N. **Carbon nanomaterial-based adsorbents for water purification: Fundamentals and applications**. Elsevier, 2020.

REDDY, S.; OSBORNE, J. W. Biodegradation and biosorption of Reactive Red 120 dye by immobilized *Pseudomonas guariconensis*: Kinetic and toxicity study. **Water Environment Research**, v. 92, n. 8, p. 1230-1241, 2020.

RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; GÓMEZ-SERRANO, V.; ÁLVAREZ, P. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; DIAS, J. M. Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. **Journal of hazardous materials**, v. 187, n. 1-3, p. 1-23, 2011.

ROCHA, V. M.S.; PEREIRA, M.G.; TELES, L. R.; SOUZA, M. O.G. Effect of copper on the photocatalytic activity of semiconductor-based titanium dioxide (anatase) and hematite (α -Fe₂O₃). **Materials Science and Engineering B**, v. 185, p. 1320, 2014.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in colloid and interface science**, v. 76, p. 271-294, 1998.

ROY, M.; SAHA, R. Dyes and their removal technologies from wastewater: A critical review. **Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management**, p. 127-160, 2021.

SAKA, C. BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl₂. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 95, p. 21-24, 2012.

SAMSAMI, S.; MOHAMADIZANIANI, M.; SARRAFZADEH, M. H.; RENE, E. R.; FIROOZBAHR, M. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. **Process safety and environmental protection**, v. 143, p. 138-163, 2020.

SANTANA, G. P.; RAMOS, A. M.; FABRIS, J. D. Uma estratégia adaptada para síntese de magnetita. **Química Nova**, v. 31, p. 430-432, 2008.

SCARIA, J.; GOPINATH, A.; NIDHEESH, P.V. A versatile strategy to eliminate emerging contaminants from the aqueous environment: heterogeneous Fenton process. **Journal of Cleaner Production**, v. 278, p. 124014, 2021.

SCARIA, J.; NIDHEESH, P. V. The role of non-radical pathway in heterogeneous activation of persulfate and H₂O₂ by superparamagnetic magnetite-reduced graphene oxide nanocomposite. **Separation and Purification Technology**, v. 299, p. 121764, 2022.

SERRÀ, A.; PHILIPPE, L.; PERREAULT, F.; GARCIA-SEGURA, S. Photocatalytic treatment of natural waters. Reality or hype? The case of cyanotoxins remediation. **Water Research**, v. 188, p. 116543, 2021.

SHAH, M. P. Bioremediation of azo dye. In: **Microbial wastewater treatment**. Elsevier, 2019. p. 103-126.

SHARMA, A. K.; SHARMA, C.; MULLICK, S. C.; KANDPAL, T. C. GHG mitigation potential of solar industrial process heating in producing cotton based textiles in India. **Journal of cleaner production**, v. 145, p. 74-84, 2017.

SHEINTUCH, M.; MATATOV-MEYAL, Y. I. Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of activated carbon. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 73-80, 1999.

SHI, J.; HUANG, W.; ZHU, H.; XIONG, J.; BEI, H.; WEI, X.; WANG, S. Modified TiO₂ particles for heterogeneous photocatalysis under solar irradiation. **Materials Letters**, v. 279, p. 128472, 2020.

SILVA, J. P. A.; CARNEIRO, L. M.; ROBERTO, I. C. Assessment of advanced oxidative processes based on heterogeneous catalysis as a detoxification method of rice straw hemicellulose hydrolysate and their effect on ethanol production by *Pichia stipites*. **Biomass Conv. Bioref.** n. 4, p. 225-236, 2013.

SILVA, M. F.; PINEDA, E. A. G.; BERGAMASCO, R. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. **Química Nova**, v. 38, p. 393-398, 2015.

SOUZA, B. M. de. **Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reuso de efluentes de refinaria de petróleo**. 2010; 160f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SPELLMAN, Frank R. **Mathematics Manual for Water and Wastewater Treatment Plant Operators-Three Volume Set**. CRC Press, 2014.

SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C.; KAUL, S. N. A Comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and fenton reagent. **Water Research**, v. 35, n. 9, p. 2129–2136, 2001.

TALHA, M. A.; GOSWAMI, M.; GIRI, B. S.; SHARMA, A.; RAI, B. N.; SINGH, R. S. Bioremediation of Congo red dye in immobilized batch and continuous packed bed bioreactor by *Brevibacillus parabrevis* using coconut shell bio-char. **Bioresource technology**, v. 252, p. 37-43, 2018.

TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Science of the total environment**, v. 717, p. 137222, 2020.

TORRES, N. H.; SOUZA, B. S.; FERREIRA, L. F. R.; LIMA, Á. S.; SANTOS, G. N. dos.; CAVALCANTI, E. B. Real textile effluents treatment using

coagulation/flocculation followed by electrochemical oxidation process and ecotoxicological assessment. **Chemosphere**, v. 236, p. 1-7, 2019.

VAN DER BRUGGEN, B.; MÄNTTÄRI, M.; NYSTRÖM, M. Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: a review. **Separation and purification technology**, v. 63, n. 2, p. 251-263, 2008.

VELICHKOVA, F.; JULCOUR-LEBIGUE, C.; KOUMANOVA, B.; DELMAS, H. Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol using iron oxide (nano)particles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 1, n. 4, p. 1214 -1222, 2013.

WANG, C.; SUN, R.; HUANG, R.; CAO, Y. A novel strategy for enhancing heterogeneous Fenton degradation of dye wastewater using natural pyrite: kinetics and mechanism. **Chemosphere**, v. 272, p. 129883, 2021.

WHEELER, D. A.; WANG, G.; LING, Y.; LI, Y.; ZHANG, J. Z. Nanostructured hematite: synthesis, characterization, charge carrier dynamics, and photoelectrochemical properties. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 5, p. 6682-6702, 2012.

WU, X.; ZHAO, Q.; GUO, F.; XIA, G.; TAN, X.; LV, H. FENG, Z.; WU, W.; ZHENG, J.; WU, M. Porous g-C₃N₄ and α -FeOOH bridged by carbon dots as synergetic visible-light-driven photo-fenton catalysts for contaminated water remediation. **Carbon**, v. 183, p. 628-640, 2021.

XIANG, Y.; LIU, H.; ZHU, E.; YANG, K.; YUAN, D.; JIAO, T.; ZHANG, Q.; TANG, S. Application of inorganic materials as heterogeneous cocatalyst in Fenton/Fenton-like processes for wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, p. 121293, 2022.

XU, H. Y.; LI, B.; SHI, T. N.; WANG, Y.; KOMARNENI, S. Nanoparticles of magnetite anchored onto few-layer graphene: A highly efficient Fenton-like nanocomposite catalyst. **Journal of colloid and interface science**, v. 532, p. 161-170, 2018.

XUE, X.; HANNA, K.; DESPAS, C.; WU, F.; DENG, N. Effect of chelating agent on the oxidation rate of PCP in the magnetite/H₂O₂ system at neutral pH. **Journal of molecular catalysis A: chemical**, v. 311, n. 1-2, p. 29-35, 2009.

YANG, K.; PENG, J.; SRINIVASAKANNAN, C.; ZHANG, L.; XIA, H.; DUAN, X. Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. **Bioresource technology**, v. 101, n. 15, p. 6163-6169, 2010.

ZAIDAN, L. E. M. C.; RODRIGUEZ-DÍAZ, J. M.; NAPOLEÃO, D. C.; DE MENDONÇA MONTENEGRO, M. D. C. B. D.; ARAUJO, A. D. N.; BENACHOUR, M.; DA SILVA, V. L. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenol and derivatives by (BiPO₄/H₂O₂/UV and TiO₂/H₂O₂/UV) and the evaluation of plant seed toxicity tests. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 34, n. 2, p. 511-522, 2017.

ZENG, Q.; WANG, Y.; ZAN, F.; KHANAL, S. K.; HAO, T. Biogenic sulfide for azo dye decolorization from textile dyeing wastewater. **Chemosphere**, v. 283, p. 131158, 2021.

ZHANG, M. H.; DONG, H.; ZHAO, L.; WANG, D. X.; MENG, D. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. **Science of the Total Environment**, v. 670, p. 110-121, 2019.

ZHAO, L.; LIN, Z-R.; M, X-H; DONG, Y-H. Catalytic activity of different iron oxides: Insight from pollutant degradation and hydroxyl radical formation in heterogeneous Fenton-like systems, **Chemical Engineering Journal**, v. 352, p. 343-351, 2018.