



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
IFCE *CAMPUS* FORTALEZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL

JACKSON ANDERSON SENA RIBEIRO

**DEGRADAÇÃO DOS AZOS CORANTES ACID RED 18, ACID RED 66 E
ORANGE 2 SOBRE MAGNETITA USANDO PROCESSO OXIDATIVO
AVANÇADO FOTO-FENTON**

FORTALEZA

2023

JACKSON ANDERSON SENA RIBEIRO

**DEGRADAÇÃO DOS AZOS CORANTES ACID RED 18, ACID RED 66 E
ORANGE 2 SOBRE MAGNETITA USANDO PROCESSO OXIDATIVO
AVANÇADO FOTO-FENTON**

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

Orientador: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo.

FORTALEZA

2023

R484d Ribeiro, Jackson Anderson Sena.
 Degradação dos azos corantes Acid Red 18, Acid Red 66 e Orange 2 sobre magnetita usando processo oxidativo avançado foto-Fenton / Jackson Anderson Sena Ribeiro. - 2023.
 72 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental, Campus Fortaleza, 2023.
 Orientação: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Aratijo.

1. Azo corante. 2. Foto-Fenton. 3. Planejamento fatorial. 4. Magnetita. 5. Degradação. I. Título.

CDD 628



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

AVALIAÇÃO

Processo: 23256.013550/2023-97

Interessado: Rinaldo dos Santos Araujo

JACKSON ANDERSON SENA RIBEIRO

“DEGRADAÇÃO DOS AZOS CORANTES ACID RED 18, ACID RED 66 E ORANGE 2 SOBRE MAGNETITA USANDO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO FOTO-FENTON”

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

Aprovada em: 27/09/2023

Documento assinado digitalmente
gov.br RINALDO DOS SANTOS ARAUJO
Data: 02/11/2023 06:59:03-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. **Rinaldo dos Santos Araújo** (Orientador)

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

Documento assinado digitalmente
gov.br ALUISIO MARQUES DA FONSECA
Data: 01/11/2023 22:59:05-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. **Aluisio Marques da Fonseca**

Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)

Documento assinado digitalmente
gov.br ANTONIA TORRES AVILA PIMENTA
Data: 24/10/2023 19:47:43-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profª. Dra. **Antônia Torres Ávila Pimenta**

Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus e aos meus pais: Francineudo Ribeiro e
Rejane Sena, autores da minha formação
humana, um carinho incondicional.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por guiar e iluminar sempre meus caminhos.

Aos meus pais, Francineudo Ribeiro e Rejane Sena por serem minha base e terem contribuído imensamente com minha formação pessoal e profissional.

Ao meu irmão Anderson Sena, por ser sempre parceiro e ombro amigo nos momentos que mais precisei.

A minha companheira e amada Joyce Filgueiras por sua compreensão, amizade e suporte nos momentos felizes e tristes da minha caminhada.

Ao professor orientador Dr. Rinaldo dos Santos Araújo pelos conhecimentos compartilhados, paciência, compreensão, amizade e pelas contribuições na minha formação acadêmica e profissional.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Tecnologia Química, em especial a: Emanuel Jessé, Tobias Oliveira, Monique Souza, Matheus Nascimento, Kauê Mendes, Júlia Alves, Letícia Holanda e Camila Alves, que vivenciaram comigo os desafios e me ajudaram a vencê-los, pelo suporte na execução desta pesquisa e pelas palavras motivadoras.

Aos colegas de turma, em especial a Paulo Rubens e Adriano Paiva, pelo apoio e dificuldades compartilhadas.

Aos professores do Programa de Pós Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental (PGTGA) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) pelos ensinamentos e orientações que muito contribuíram com minha formação acadêmica.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro concedido no decorrer deste trabalho.

RESUMO

Efluentes industriais contendo corantes são danosos ao ambiente aquático e ameaçam os organismos vivos constituindo um sério problema ambiental. Dentre as tecnologias disponíveis para tratamento de efluentes coloridos, os processos oxidativos avançados se destacam pela degradação não seletiva de uma ampla gama de contaminantes. Particularmente, o processo foto-Fenton heterogêneo (UV/Fe/H₂O₂) recebe bastante atenção devido ao alto rendimento de conversão e facilidade de recuperação do catalisador. Assim, neste trabalho avaliou-se a eficiência de degradação oxidativa dos azos corantes Acid Red 18, Acid Red 66 (AR66) e Orange 2 (OR2) sobre magnetita (Fe₃O₄). Particularmente, os experimentos para a degradação do azo corante Acid Red 18 foram realizados segundo um planejamento fatorial do tipo 2² com superfície de resposta que avaliou os efeitos das variáveis de dosagem de catalisador (1,2 g.L⁻¹ a 1,6 g.L⁻¹) e potência de radiação UV (5 a 9 W) sobre a eficiência de degradação da molécula poluente. Os resultados mostraram uma degradação máxima de 98,3% para uma dosagem de catalisador de 1,6 g.L⁻¹ e potência UV de 9W para concentrações fixas em 60 mg.L⁻¹ de corante e 30 mg.L⁻¹ de oxidante (H₂O₂). Estudos termodinâmicos e cinéticos para a degradação de 200 mg.L⁻¹ dos corantes Acid Red 18, Acid Red 66 (AR66) e Orange 2 (OR2) usando 7 W de potência UV; 1,4 g.L⁻¹ e 60 mg.L⁻¹ de H₂O₂ a 25 °C, 40 °C e 60 °C evidenciaram que o processo de degradação das moléculas corantes é espontâneo e endotérmico. As constantes cinéticas de primeira ordem confirmaram a forte dependência da degradação com a temperatura, sendo encontrado uma ordem de reatividade do tipo: AR66 > AR18 > OR2. Estes resultados mostram a alta eficiência do catalisador no processo foto-Fenton e o caráter promissor da aplicação desta tecnologia na remoção de azos corantes em efluentes industriais aquosos.

Palavras-chave: Azo corante, Foto-Fenton, Planejamento fatorial, Magnetita, Degradação.

ABSTRACT

Industrial effluents containing dyes are harmful to the aquatic environment and threaten living organisms, constituting a serious environmental problem. Among the technologies available for treating colored effluents, advanced oxidative processes stand out for the non-selective degradation of a wide range of contaminants. Particularly, the heterogeneous photo-Fenton process (UV/Fe/H₂O₂) receives a lot of attention due to the high conversion yield and ease of catalyst recovery. Thus, in this work, the degradation efficiency of the azo dye Acid Red 18 was evaluated using magnetite-type magnetic iron oxide (Fe₃O₄) as catalyst. The experiments were carried out according to a 2² factorial design with a response surface that evaluated the effects of the variables of catalyst dosage (1.2 g.L⁻¹ to 1.6 g.L⁻¹) and UV radiation power (5 to 9 W) on the degradation efficiency of the pollutant molecule. The results showed a maximum degradation of 98.3% for a catalyst dosage of 1.6 g.L⁻¹ and UV power of 9 W under fixed concentrations of 60 mg.L⁻¹ of dye and 30 mg.L⁻¹ of oxidant (H₂O₂). Thermodynamic and kinetic studies for the degradation of the dyes Acid Red 18, Acid Red 66 (AR66) and Orange 2 (OR2) at three different temperatures (25 °C, 40 °C and 60 °C) showed that the degradation process of the azo dyes it is spontaneous and endothermic. The first-order kinetic constants confirmed the strong dependence of the degradation of the molecules on temperature, with an order of reactivity being found: AR66 > AR18 > OR2. These results show the high efficiency of the catalyst in the photo-Fenton process and the promising nature of the application of this technology in the removal of dyes in aqueous industrial effluents.

Keywords: Azo dye. Photo-Fenton Process. Factorial design. Magnetite. Degradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 — Classificação das moléculas corantes de acordo com seu comportamento químico.....	19
Figura 2 — Estrutura química geral de um azo corante.....	21
Figura 3 — Estrutura química do azo corante Acid Red 18 (AR18).....	30
Figura 4 — Reator de quartzo utilizado nos experimentos de degradação fotocatalítica.....	34
Figura 5 — Espectro FTIR da magnetita sintetizada.....	38
Figura 6 — Tamanho médio de partículas e potencial zeta para o catalisador sintetizado.....	38
Figura 7 — Diagrama de Pareto (a) e contribuições de cada variável (b) na degradação a 25 °C do corante AR18 segundo o processo foto-Fenton.....	42
Figura 8 — Valores preditos <i>versus</i> valores observados na degradação do corante AR18 a 25°C segundo o processo foto-Fenton.....	43
Figura 9 — Superfície de resposta para a degradação a 25 °C do corante AR18 segundo o processo foto-Fenton. Catalisador: Fe_3O_4 ; $[\text{AR18}]_0 = 60 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$; pH = 3,0 e tempo reacional = 120 minutos.....	44
Figura 10 — Eficiência de degradação segundo os sistemas: foto-Fenton, UV/ H_2O_2 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, UV, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UV}$, Fe_3O_4 e H_2O_2 na degradação do AR18 a 25 °C. $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{AR18}]_0 = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, pot. UV = 7 W, pH = 3,0 e tempo reacional = 120 minutos.....	45
Figura 11 — Atividade do Fe_3O_4 após ciclos repetitivos a 25 °C na eficiência de degradação do corante AR18 segundo o processo foto-Fenton. $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$; $[\text{AR18}]_0 = 60 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$; pot. UV = 7 W; pH = 3,0 e tempo reacional = 120.....	46
Figura 12 — Efeito da concentração inicial de H_2O_2 na eficiência de degradação do corante AR18 segundo o processo foto-Fenton. $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$; $[\text{AR18}]_0 = 60 \text{ mg.L}^{-1}$; pot. UV = 7 W; pH = 3,0 e tempo reacional = 120 minutos.....	47
Figura 13 — Efeito da concentração inicial de AR18 na eficiência de degradação segundo o processo foto-Fenton. $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 60 \text{ mg.L}^{-1}$; pot. UV = 7 W; pH = 3,0 e tempo reacional = 120 minutos.....	48
Figura 14 — Estrutura molecular dos corantes AR18, AR66 e OR2.....	49

Figura 15 — Cinética de degradação dos corantes AR18, AR66 e OR2 segundo o processo foto-Fenton. $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{corante}]_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, pot. UV = 7 W, pH = 3,0 e tempo reacional = 180 minutos.....	49
Figura 16 — Gráfico de Arrhenius para a degradação via foto-Fenton do AR18. $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$; $[\text{AR18}]_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 60 \text{ mg.L}^{-1}$; pot. UV = 7 W; pH = 3,0; tempo reacional = 180 minutos.....	53
Figura 17 — Gráfico de van't Hoff para a degradação via foto-Fenton dos azos corantes AR18, AR66 e OR2. $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$; $[\text{Corante}]_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 60 \text{ mg.L}^{-1}$; pot. UV = 7 W; pH = 3,0; tempo reacional = 180 minutos.....	55
Figura 18 — Espectro de absorção no UV-Vis do corante Acid Red 18. Tempo de reação = 120 min; pH = 3,0; corante = 60 mg.L^{-1} , $\text{H}_2\text{O}_2 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 1,6 \text{ g.L}^{-1}$ e potência de radiação UV = 9 W.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	— Classificação dos corantes quanto aos grupos cromóforos.....	20
Tabela 2	— Potencial de oxidação para diferentes espécies oxidantes.....	23
Tabela 3	— Principais processos oxidativos avançados usados no tratamento de efluentes.....	24
Tabela 4	— Principais vantagens e desvantagens do processo UV/H ₂ O ₂ no tratamento de efluentes.....	27
Tabela 5	— Principais vantagens e desvantagens do processo UV/O ₃ no tratamento de efluentes.....	28
Tabela 6	— Principais vantagens e desvantagens dos processos eletroquímicos no tratamento de efluentes.....	29
Tabela 7	— Planejamento experimental na oxidação avançada do tipo foto-Fenton do corante AR18.....	34
Tabela 8	— Matriz de experimentos usada na oxidação avançada foto-Fenton do corante AR18 a 25 °C, [AR18] = 60 mg.L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 30 mg.L ⁻¹ e pH = 3,0.....	35
Tabela 9	— Eficiência de degradação do corante AR18 a 25°C usando o processo foto-Fenton sobre o Fe ₃ O ₄ sintetizado. [AR18] = 60 mg.L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 30 mg.L ⁻¹ ; pH = 3,0; tempo de reação = 120 min.....	39
Tabela 10	— Anova na degradação foto-Fenton do corante AR18 a 25 °C.....	41
Tabela 11	— Coeficientes do modelo para a otimização da degradação a 25°C do corante AR18 segundo o processo foto-Fenton.....	41
Tabela 12	— Parâmetros cinéticos de primeira ordem para a degradação do AR18 via mecanismo foto-Fenton. Catalisador: [Fe ₃ O ₄] = 1,4 g.L ⁻¹ ; [corante] ₀ = 200 mg.L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] ₀ = 60 mg.L ⁻¹ ; pot. UV = 7 W; pH = 3,0 e tempo reacional = 180 minutos.....	51
Tabela 13	— Energias de ativação para a degradação dos corantes AR18, AR66, OR2 via mecanismo foto-Fenton. Catalisador: [Fe ₃ O ₄] = 1,4 g.L ⁻¹ ; [AR18] ₀ = 200 mg.L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] ₀ = 60 mg.L ⁻¹ ; pot. UV = 7 W; pH = 3,0; tempo reacional = 180 minutos.....	54

Tabela 14 — Parâmetros termodinâmicos para a degradação dos corantes AR18, AR66 e OR2 via processo foto-Fenton. Catalisador: $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$; $[\text{Corante}]_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 60 \text{ mg.L}^{-1}$; pot. UV = 7 W; pH = 3,0; tempo reacional = 180 minutos.....	56
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$E_{degrad.}$	Eficiência de degradação, %
POA	Processos Oxidativos Avançados
DQO	Demanda Química Oxigênio
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
TDS	Teor de Sólidos Dissolvidos
R	Constante universal dos gases ideais, J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
T	Temperatura absoluta, K
ANOVA	Análise de variância
k_1	Constante cinética de primeira ordem, min ⁻¹
AR18	Acid Red 18
AR66	Acid Red 66
OR2	Orange 2
A	Constante de Arrhenius, t ⁻¹
E_a	Energia de ativação, kJ.mol ⁻¹
ΔH	Variação de entalpia, kJ.mol ⁻¹
ΔG	Variação de energia livre de Gibbs, kJ.mol ⁻¹
ΔS	Variação de entropia, kJ. mol ⁻¹ .K ⁻¹
C_0	Concentração inicial da molécula, mg.L ⁻¹
C_f	Concentração final da molécula, mg.L ⁻¹
PC	Ponto Central em um planejamento fatorial
VR	Valor real
VC	Valor codificado
VR (PC)	Valor real no ponto central
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	OBJETIVOS.....	18
2.1	Objetivo Geral.....	18
2.2	Objetivos Específicos.....	18
3.	REVISÃO DE LITERATURA.....	19
3.1	Corantes têxteis.....	19
3.1.1	<i>Os azos corantes</i>	21
3.2	Tecnologias de tratamento de efluentes.....	22
3.2.1	<i>Processos oxidativos avançados (POA)</i>	22
3.2.1.1	<i>Processo Fenton</i>	24
3.2.1.2	<i>Processos fotoquímicos</i>	25
3.2.1.3	<i>Ozonização</i>	28
3.2.1.4	<i>Processos eletroquímicos</i>	29
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	30
4.1	Reagentes.....	30
4.2	Preparação do catalisador.....	30
4.3	Caracterização da magnetita.....	31
4.3.1	<i>Difração de raios-X (XRD)</i>	31
4.3.2	<i>Espectroscopia no infravermelho (FTIR)</i>	31
4.3.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (SEM/EDS)</i>	31
4.3.4	<i>Propriedades texturais</i>	32
4.3.5	<i>Potencial zeta e tamanho de partículas</i>	32
4.3.6	<i>Magnetização (VSM)</i>	32
4.4	Estudos de oxidação Fenton.....	32

4.5	Estudos cinéticos e termodinâmicos.....	35
4.6	Análise de coprodutos de degradação.....	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1	Caracterização do catalisador.....	37
5.2	Otimização da degradação foto-Fenton do corante AR 18.....	39
5.3	Estudos cinéticos e termodinâmicos.....	49
5.4	Análises de coprodutos de degradação.....	56
6	CONCLUSÕES.....	59
	REFERÊNCIAS.....	60
	ANEXO.....	71

1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil está entre os maiores setores industriais mundiais, porém ainda descarta grandes volumes de efluentes contendo corantes e outros compostos químicos de estrutura complexa e potencialmente tóxicos (KADHOM *et al.*, 2020).

Águas residuárias contendo corantes provenientes de diversos ramos industriais como de alimentos, têxtil, couro, tintas, farmacêuticas entre outros, prejudicam o ambiente aquático e geram ameaças aos organismos vivos (NÚÑEZ *et al.*, 2019). As principais características dos efluentes contendo substâncias corantes podem incluir níveis mais elevados de alcalinidade, demanda biológica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e sólidos totais dissolvidos (TDS). Os efeitos adversos dos corantes para plantas e animais incluem irritação na pele, carcinogênese, diminuição das atividades fotossintéticas em organismos aquáticos e perturbação do equilíbrio do ecossistema (ARUNA *et al.*, 2021).

Estima-se que podem ser utilizados na indústria cerca de 100.000 corantes, os quais tem maior aplicação no setor têxtil (KADHOM *et al.*, 2020). Hanafi e Sapawe (2020) relatam que aproximadamente 15% da produção mundial de corantes é lançada nos corpos hídricos e perturba de forma negativa o ecossistema aquático.

Corantes do tipo azo são aqueles que contêm um ou mais grupos ($-N=N-$) ligados a anéis aromáticos que apresentam grupos funcionais como $-OH$ e $-SO_3Na$. Os corantes azos são potencialmente tóxicos mutagênicos e carcinogênicos, podendo desencadear grandes problemas ambientais. Por conta da sua alta estabilidade e resistência à biodegradação, os tratamentos mais comuns como o biológico e físico-químico não são eficientes para o tratamento ambiental dessas moléculas (MURRIETA *et al.*, 2020).

Entre os métodos utilizados para o tratamento de efluentes coloridos, os Processos Oxidativos Avançados (POA) estão entre os mais utilizados por serem economicamente e ambientalmente viáveis (MORADI *et al.*, 2020). Os POA promovem a geração no meio reacional de espécies muito reativas, tais como os radicais hidroxila ($\cdot OH$) e superóxido ($\cdot O_2^-$). Os radicais $\cdot OH$ são não-seletivos e capazes de destruir uma imensa gama de compostos em sistemas aquosos, sendo assim altamente eficiente na mineralização de compostos recalcitrantes (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMOLLER, 2018).

Um processo comumente utilizado para gerar radicais hidroxila é a cisão fotolítica de H_2O_2 utilizando luz UV no comprimento de onda 253,7 nm (LEGRINI; OLIVEIROS; BRAUN, 1993). As lâmpadas de mercúrio de baixa pressão são o tipo mais comum de fonte luminosa utilizada nos POA (SERRANO-MARTÍNEZ *et al.*, 2020).

Outro mecanismo usual de geração de radicais hidroxila, com grande facilidade de produção de espécies $\cdot\text{OH}$, envolve os sistemas contendo íons de Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), reagentes característicos do processo Fenton. As reações Fenton e foto-Fenton convencionais (sistema homogêneo) utilizando sais de Fe^{2+} e H_2O_2 apresentam problemas que inviabilizam sua ampla aplicação no tratamento de efluentes, como: mineralização incompleta de poluentes na reação, desperdício de H_2O_2 , instabilidade do catalisador de ferro dissolvido e formação de lodo ferruginoso (VORONTSOV, 2019).

Como alternativa de substituição a reação Fenton tradicional, nos últimos anos, sistemas do tipo Fenton heterogêneo tem sido relatado para o tratamento de efluentes. Catalisadores sólidos de óxidos metálicos de ferro reutilizável foram desenvolvidos e ganharam ampla atenção (TANG *et al.*, 2020). Dentre eles a magnetita (Fe_3O_4) é apontado como um catalisador promissor para aplicação no processo Fenton, tendo em vista a elevada disponibilidade, baixa toxicidade e custo e relativa fácil separação do meio reacional após o tratamento (JIAO *et al.*, 2018).

Diante disso, o presente trabalho se propõe a avaliar a degradação em meio aquoso do azo corante Acid Red 18 (AR18) segundo o processo foto-Fenton heterogêneo usando material magnético (Fe_3O_4) como catalisador.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a degradação dos azos corantes Acid Red 18, Acid Red 66 e Orange 2 em solução aquosa segundo o processo oxidativo avançado foto-Fenton heterogêneo usando magnetita como catalisador.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- ° Preparar e caracterizar catalisador do tipo óxido de ferro magnético para emprego no tratamento ambiental de efluentes aquosos coloridos via sistema catalítico Foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fonte de Fe}$);
- ° Otimizar variáveis e efetuar a modelagem da degradação foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}_3\text{O}_4$) do azo corante Acid Red 18 segundo planejamento fatorial com metodologia de superfície de resposta;
- ° Estimar os parâmetros cinéticos e termodinâmicos da degradação via processo foto-Fenton dos azos corantes Acid Red 18, Acid Red 66 e Orange 2;
- ° Realizar caracterização físico-química e avaliar a formação de coprodutos reacionais na solução de corante após tratamento oxidativo.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Corantes têxteis

Corantes são geralmente moléculas pequenas, compostas por dois grupos, o responsável pela cor, o qual é chamado de cromóforo e um grupo funcional que fixa o corante ao tecido (FREITAS, 2002). Os corantes orgânicos são amplamente empregados em vários ramos industriais devido à sua alta estabilidade química e térmica, o que dificulta a remoção efetiva de cor dos efluentes industriais por métodos tradicionais de tratamento (REDDY *et al.*, 2022).

Os corantes fazem parte da vida humana, essas substâncias estão geralmente presentes em utensílios domésticos, móveis, alimentos, roupas, entre outros. Nos primórdios da civilização humana, a coloração era extraída de fontes naturais em grande parte das plantas (LIU *et al.*, 2014).

Em geral, dois tipos de grupos funcionais orgânicos estão presentes em moléculas corantes, são os cromóforos (NO_2 , $-\text{NO}$, $-\text{N}=\text{N}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}=\text{S}$, $-\text{C}=\text{C}$ etc.) e os auxocromos ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{COOH}$ etc.). Os cromóforos são responsáveis por conferir coloração aos corantes através de deslocamentos de elétrons π com ligações duplas conjugadas e os auxocromos intensificam a cor por meio de grupos retiradores ou doadores de elétrons (KAPOOR *et al.*, 2021; RIAL; FERREIRA, 2021; BENKHAYA; M'RABET; HARFI, 2020).

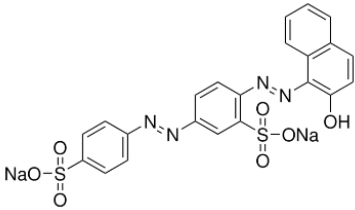
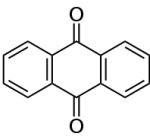
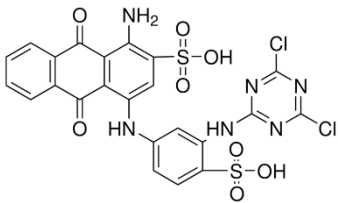
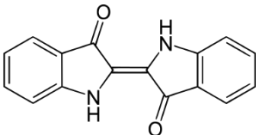
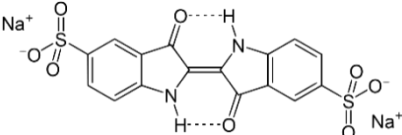
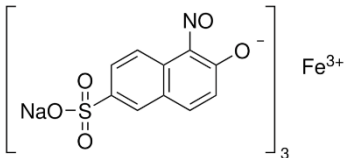
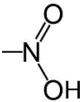
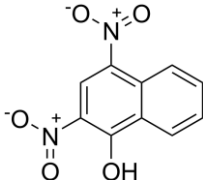
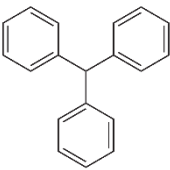
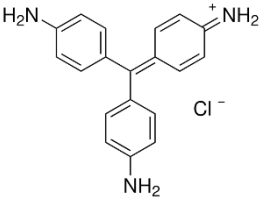
Os corantes sintéticos podem ser classificados conforme seu comportamento químico ou natureza do seu grupo cromóforo como mostrado nas Figura 1 e Tabela 1.

Figura 1 — Classificação das moléculas corantes de acordo com seu comportamento químico.



Fonte: Adaptado de Kapoor *et al.* (2021).

Tabela 1 — Classificação dos corantes quanto aos grupos cromóforos.

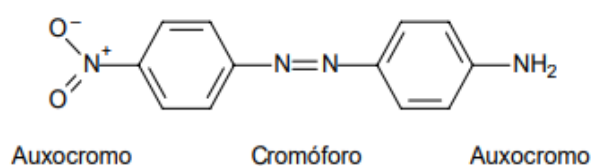
Classe	Cromóforo	Exemplo
Azo	$-\text{N}=\text{N}-$	
Antraquinônico		
Índigo		
Nitroso	$-\text{N}=\text{O}$	
Nitro		
Triarilmetânico		

Fonte: Adaptado de Freire (2016).

3.1.1 Os azos corantes

Entre as diferentes classes de corantes, os do tipo azo são considerados os mais antigos e os mais produzidos industrialmente em virtude da sua adequação e grande aplicabilidade em diferentes materiais substratos. Existem atualmente cerca de 3000 corantes do tipo azo fabricados e comercializados em todo o mundo para diversas possibilidades de aplicações (SELVARAJ *et al.*, 2021; GUNG; TAYLOR, 2004). A estrutura genérica dos corantes azo está apresentada na Figura 2.

Figura 2 – Estrutura química geral de um azo corante.



Fonte: Adaptado de Cegarra *et al.* (1981).

Esse tipo de corante possui um ou mais grupos cromóforos do tipo azo ($-N=N-$) e geralmente apresentam grupos aromáticos substituídos de grupos sulfonatos (SARATALE *et al.*, 2011). Essas estruturas aromáticas complexas são muito estáveis devido à ressonância e à característica da ligação π conjugada (GONZÁLEZ-GUTIÉRREZ *et al.*, 2008).

Apesar de alguns corantes azoicos serem relatados como não tóxicos, a grande maioria usada nos vários ramos industriais não são ecologicamente corretos e os efluentes industriais perturbam a vida aquática e consequentemente o ecossistema (SELVARAJ *et al.*, 2021).

Os corantes do tipo azo são sintetizados objetivando uma grande estabilidade fotolítica e resistência à maioria das espécies oxidantes. Sua presença em corpos hídricos se tornou uma grande preocupação por serem altamente recalcitrantes a métodos convencionais de tratamento de águas e efluentes (MAROUDAS *et al.*, 2021). Os efluentes industriais contendo corantes despejados em grande escala em águas naturais são em geral letais, genotóxicos, mutagênicos e carcinogênicos para seres humanos e animais (AL-TOHAMY *et al.*, 2022).

A toxicidade dos azos corantes não está somente relacionada a própria molécula, como também aos produtos oriundos de redução do grupamento azo por meio da ação de azo redutases que produzem compostos que são altamente nocivos e de natureza mutagênica (RAWAT *et al.*, 2018).

3.2 Tecnologias de tratamento de efluentes

A Organização Mundial da Saúde classifica as tecnologias de tratamento de águas residuárias como primárias, secundárias, terciárias e avançadas (WHO, 2018). Essas tecnologias abrangem os processos biológicos (NGUYEN *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2020; WAQAS *et al.*, 2020), processos de adsorção (WAZIR *et al.*, 2020), os processos físicos (HOLKAR *et al.*, 2016) e os processos oxidativos (GIWA *et al.*, 2021; BABU *et al.*, 2019).

Em efluentes industriais os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) gerados em sistemas oxidativos possuem caráter não seletivo e atacam as ligações do cromóforo descolorindo o efluente, são capazes de oxidar e mineralizar a maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos presentes para produção de espécies como H_2O , CO_2 e íons inorgânicos (ASAITHAMBI; SARAVANATHAMIZHAN; MATHESWARAN, 2014). Efluentes industriais com a presença de moléculas corantes são caracterizados como de difícil tratamento, visto que as matérias-primas utilizadas e os produtos gerados exibem geralmente toxicidade e alta estabilidade, que tornam menos eficientes os tratamentos convencionais e por via biológica (YUSUF, 2018).

3.2.1 Processos oxidativos avançados (POA)

Os POA são sistemas reacionais em que o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) participa como principal agente oxidante com alto poder oxidativo ($E^0 = 2,8 \text{ V}$) que podem reagir com uma gama ampla de compostos e provocar a completa mineralização de diversas espécies químicas de grande relevância ambiental, como por exemplo moléculas corantes (MIKLOS *et al.*, 2018). Em geral existem quatro processos diferentes de oxidação avançada mais estudados na literatura, os quais são representados pelos sistemas com O_3 , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ e UV/TiO_2 (BABU *et al.*, 2019). Dentre as tecnologias disponíveis, os POA são relatados como a técnica de maior potencial de aplicação (ISMAIL; SAKAI, 2022).

A Tabela 2 apresenta o potencial de oxidação de diferentes espécies. Os radicais $\cdot\text{OH}$ são espécies muito reativas e fortes agentes oxidantes se sobressaindo frente aos demais (MOUSSET; DOUDRICK, 2020).

Tabela 2 — Potencial de oxidação para diferentes espécies oxidantes.

Oxidante	Potencial de oxidação (V)
F ₂	3,00
•OH	2,80
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,78
MnO ₄ ⁻	1,68
HBrO	1,59
ClO ₂	1,57
HClO	1,49
•HO ₂	1,42
Cl ₂	1,36
O ₂	1,23

Fonte: Adaptado de Parsons (2004) e Shin *et al.* (2008).

Os POA podem ser divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos nos quais os radicais são gerados com ou sem ação da radiação. Os processos que ocorrem com duas ou mais fases, ou seja, utilizam sólidos são chamados de heterogêneos enquanto os que são realizados em uma única fase são denominados de homogêneos (DÍAZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2020).

Os POA se destacam principalmente para a aplicação na degradação e mineralização de contaminantes em efluentes como resquícios de compostos orgânicos da indústria farmacêutica e corantes da indústria têxtil, que não podem ser totalmente removidos através de técnicas mais convencionais como por exemplo o tratamento biológico (TUFAIL *et al.*, 2021).

Em geral, os POA degradam o contaminante por meio de oxidação com o radical •OH por distintos mecanismos (AO *et al.*, 2021). As principais rotas envolvem: abstração do átomo de hidrogênio; b) transferência eletrônica e c) adição eletrofílica (MOUSSET; OTURAN; OTURAN, 2018).

Os processos Fenton e foto-Fenton são os POA mais empregados para degradar poluentes em meio aquoso, sendo capazes de oxidar várias classes de compostos orgânicos (CAO; ZUO; WU, 2019). Além desses, uma grande variedade de outros sistemas oxidativos têm sido desenvolvidos ao longo das últimas décadas, tais como: ozonização, oxidação fotoquímica, oxidação eletroquímica, sonólise, plasma não térmico, uso de raios gama etc. (ARAÚJO *et al.*, 2016).

A Tabela 3 apresenta os principais POA relatados na literatura.

Tabela 3 — Principais processos oxidativos avançados usados no tratamento de efluentes.

Sistema	Fotoquímico	Não fotoquímico
Homogêneo	UV UV/H ₂ O ₂ UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Foto-Fenton) UV/O ₃ UV/O ₃ /H ₂ O ₂	O ₃ O ₃ /H ₂ O ₂ Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (Fenton)
Heterogêneo	UV/TiO ₂ UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	Eletro-Fenton Eletrocatalíticos com anodos seletivos

Fonte: Dezotti (2008).

3.2.1.1 O processo Fenton

O mecanismo clássico da reação Fenton consiste em uma reação redox na qual os íons de Fe²⁺ são oxidados a Fe³⁺ e o H₂O₂ é reduzido a um radical hidroxila e um íon hidróxido, conforme mostra a Equação 1 (FRIEDRICH *et al.*, 2012).



No processo Fenton os íons Fe²⁺ e Fe³⁺ funcionam como catalisadores para provocar a decomposição do H₂O₂ e produzir radicais altamente oxidativos do tipo $\cdot\text{OH}$ em uma faixa de pH mais adequada entre 2,0 e 3,0 (YAN; ZHANG; XING, 2020). Os sistemas Fe²⁺/H₂O₂ (Equação 1) e UV (Equação 2) quando combinados dão origem a reação foto-Fenton (Equação 3), a qual tem como característica o aumento da produção dos radicais hidroxila através de um mecanismo específico de foto-reação (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).



O processo Fenton é significativamente melhorado quando a radiação UV é inserida. Nessas condições experimentais ocorrem reações adicionais como a reação de foto-redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} conforme Equação 3 (RUEDA-MÁRQUEZ *et al.*, 2020).

O processo Fenton convencional apresenta algumas desvantagens como a elevada produção de lodo tóxico como subproduto de reação (SHARMA; KAPOOR; CHRISTIAN, 2017). Outra técnica emergente para o tratamento de efluentes em geral é a foto-Fenton em fase heterogênea visando o melhoramento do processo Fenton convencional com a introdução da luz UV e de um catalisador sólido. As principais vantagens desse sistema é que o mesmo utiliza de catalisadores na forma sólidas, caracterizando um sistema heterogêneo, tornando assim o problema de geração de lodo quase zero e possibilitando a recuperação do catalisador (ISMAIL; SAKAI, 2022; CHOWDHURY; ELKAMEL; RAY, 2015).

Materiais à base de ferro são amplamente relatados na literatura como catalisadores para reações foto-Fenton com elevada eficiência. As principais formas óxidas apresentadas na literatura envolvem a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a magnetita (Fe_3O_4 , magnética), a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a goetita ($\alpha\text{-FeO(OH)}$), conforme relatado por Cornell e Schwertmann (2003). Em geral, estes óxidos apresentam uma síntese fácil com custos relativamente baixos (KHATAEE; GHOLAMI; SHEYDAEI, 2016).

A magnetita (Fe_3O_4) tem sido vista com maior atenção, em virtude de sua alta eficiência no tratamento de contaminantes danosos ao meio ambiente. A estrutura da magnetita contendo os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} é muito útil para catalisar a reação Fenton, visto que o íon pode ser oxidado e logo reduzido, mantendo sua posição (POSHTIRI *et al.*, 2022). A elevada área superficial proporciona um ganho na atividade catalítica e a sensibilidade a campos magnéticos favorece a separação do meio reacional facilmente e proporciona a reutilização em bateladas consecutivas (ZHOU *et al.*, 2015).

3.2.1.2 Processos fotoquímicos

O mecanismo fotoquímico consiste na geração de espécies ativas principalmente $\cdot\text{OH}$ para degradação de poluentes por meio da decomposição por radiação UV de H_2O_2 e O_3 e são apresentados nas Equações 4 e 5 (KUMARI; KUMAR, 2023).



No processo UV/H₂O₂ a eficácia do processo depende de várias condições experimentais as quais afetam sua capacidade de degradar moléculas orgânicas. Essas condições incluem o tipo e a concentração dos contaminantes orgânicos ou inorgânicos dissolvidos, pH, temperatura e dosagem de H₂O₂ (COLLIVIGNARELLI *et al.*, 2017). Em geral os processos UV tem sua eficiência diretamente afetada por turbidez altas e cores intensas de águas residuárias (KOKKINOS; VENIERI; MANTZAVINOS, 2021).

Os processos oxidativos avançados fotoinduzidos, tais como UV/H₂O₂, UV/O₃, foto-Fenton e outras combinações são relatadas como eficazes para o tratamento de poluentes ambientais. A geração de espécies ativas via processos fotolíticos é vantajosa, pois é eficaz e há vários tipos de fontes de irradiação e lâmpadas que podem ser utilizadas, além do uso da luz solar (KULŠTÁKOVÁ, 2023).

O processo UV/H₂O₂ utiliza a cisão fotolítica do H₂O₂ para produzir radicais $\cdot\text{OH}$. A velocidade de produção dos radicais hidroxila por meio da fotólise é muito dependente do pH, tendo maior rendimento em pH mais alcalino (DATTA; NAIDU; YENKIE, 2004). A concentração de H₂O₂ também afeta substancialmente o rendimento da geração de radicais $\cdot\text{OH}$, elevadas concentrações de H₂O₂ tendem a proporcionar a formação de radicais hidroperoxil ($\cdot\text{HO}_2$), superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) que são de menor reatividade e geralmente não são efetivos na oxidação de poluentes (KULŠTÁKOVÁ, 2023).

A Tabela 4 apresenta as vantagens e desvantagens do processo UV/H₂O₂ no tratamento de efluentes.

Tabela 4 — Principais vantagens e desvantagens do processo UV/H₂O₂ no tratamento de efluentes.

Vantagens	Desvantagens
Alta eficiência na degradação de micropoluentes	Altas concentrações de reagentes necessários no tratamento de efluentes complexos com alto teor de matéria orgânica
Reagente oxidante comum, relativamente barato, fácil obtenção, manuseio e armazenamento	Possível necessidade de remoção de eventual H ₂ O ₂ residual
Ampla gama de compostos degradados por $\cdot\text{OH}$	Eficiência do processo altamente dependente da composição dos efluentes
Sem transferência para a fase sólida (não há geração de lodo)	Penetração limitada de luz em efluentes com elevados valores de turbidez
Fácil de aplicação em maiores escalas	Potencial formação de subprodutos tóxicos

Fonte: Adaptado de Kulštáková (2023).

O processo O₃/UV consiste na dissociação fotolítica do ozônio em meio aquoso em radicais hidroxila. O rendimento de produção de radicais $\cdot\text{OH}$ produzida pela ozonização direta não é suficiente devido ao baixo valor da constante cinética para reação entre ozônio e poluentes, sendo necessário uma fonte de energia adicional (luz UV) que é utilizada para acelerar a cinética da reação e aumentar a efetividade da degradação de moléculas recalcitrantes resistentes à ozonização convencional (KUMARI; KUMAR, 2023; STEFAN, 2017).

O processo de fotólise do ozônio a 253,7 nm é geralmente mais eficiente do que a fotólise do H₂O₂, em razão da maior absorção molar do O₃ que é de 3300 M⁻¹.cm⁻¹, enquanto a do H₂O₂ é de 19,6 M⁻¹.cm⁻¹.

A Tabela 5 apresenta as principais vantagens e desvantagens do processo O₃/UV no tratamento de efluentes aquosos.

Tabela 5 — Principais vantagens e desvantagens do processo UV/O₃ no tratamento de efluentes.

Vantagens	Desvantagens
Mais eficiente que o processo O ₃ sozinho	Potencial formação de bromados como produto
Desinfetante	Penetração limitada de luz em efluentes com elevados valores de turbidez
Em concentrações semelhantes de oxidante, pode ser mais eficiente na geração de radical hidroxila do que o processo H ₂ O ₂ /UV	Compostos como nitrato podem interferir na absorção UV
	Processo de maior custo energético e maior custo de produto oxidante

Fonte: Adaptado de Brienza e Katsoyiannis (2017).

3.2.1.3 Ozonização

A ozonização é um processo altamente oxidante com possibilidades de participar de uma grande gama de reações com compostos orgânicos e inorgânicos. A aproximadamente cem anos o O₃ é usado como desinfetante, no entanto somente nas últimas décadas obteve notoriedade no tratamento de águas residuárias (BRIENZA; KATSOYIANNIS, 2017).

O ozônio é amplamente utilizado no tratamento de águas residuárias e como desinfetante no tratamento de água para abastecimento humano (LANGLAIS; RECKHOW; BRINK, 1991). Apesar disto, existem uma série de limitações técnicas relacionadas à produção, manuseio e armazenamento do gás O₃, bem como a forma de garantir uma eficiente transferência de massa entre as fases gasosa e líquida devido à baixa solubilidade e instabilidade em soluções aquosas (WANG *et al.*, 2021).

Os processos envolvendo O₃ são geralmente realizados pela formação de bolhas de gás utilizando contadores de ozônio/água, incluindo difusores porosos, bicos injetores, colunas de bolhas e injetores do tipo Venturi (PATHAPATI *et al.*, 2016; SHAN *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2021). Nesses caso o transporte de massa líquido-ozônio é limitante em decorrência do tamanho e distribuição das bolhas de ozônio geradas (KULKARNI, 2007).

3.2.1.4 Processos eletroquímicos

Os processos eletroquímicos consistem na oxidação e eliminação de poluentes de águas residuárias através de reações com eletrodos (MA *et al.*, 2021). O tratamento eletroquímico pode ser subdividido em duas categorias principais, oxidação direta e indireta. Na forma direta ocorre a transferência de elétrons entre os eletrodos e espécies passíveis de decomposição, enquanto na oxidação indireta se utiliza espécies oxidadas por via eletroquímica como mediadores para a eliminação dos poluentes orgânicos (MARTÍNEZ-HUITLE *et al.*, 2008).

Os processos eletroquímicos como eletrocoagulação, eletrooxidação e combinado eletro-Fenton são capazes de remover e mineralizar com alta eficiência uma grande variedade de poluentes não biodegradáveis (PÁÚDZIOR *et al.*, 2019). A principal desvantagem para este de processo é o alto consumo de energia elétrica. Os processos biológicos por lodos ativados consomem cerca de 0,2 a 0,3 kWh.m⁻³ enquanto nos processos eletroquímicos esse gasto pode chegar a 22 kWh.m⁻³ (YAKAMERCAN *et al.*, 2023).

A Tabela 6 apresenta as vantagens e desvantagens dos processos eletroquímicos.

Tabela 6 — Principais vantagens e desvantagens dos processos eletroquímicos no tratamento de efluentes.

	Vantagens	Desvantagens
Eletro-oxidação	Não há geração de lodo, eficácia de remoção, sem necessidade de reagentes químicos adicionais	Alto custo operacional Longo tempo de eletrólise Possível geração de subprodutos tóxicos
Eletro-Fenton	Facilidade na operação, Desempenho de remoção eficaz, tempo de reação curto, sem limitação de transferência de massa	Geração de lodos, faixa de pH estreita

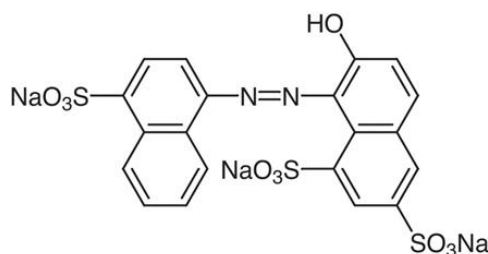
Fonte: Adaptado de Yakamercan *et al.* (2023).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Reagentes

O azo corante Acid Red 18 ($C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$, $604,48 \text{ g.mol}^{-1}$), conhecido comercialmente como New Coccine ou Ponceau 4R (Figura 3) foram adquiridos da Acros Organics® e utilizado sem qualquer processo de purificação adicional. Acid Red 66 (AR66) e Orange 2 (OR2) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Brasil). $Fe_2(SO_4)_3$ (99%), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (99%) e NH_4OH (28%) foram adquiridos da Vetec®. H_2O_2 30% (m/m) estabilizado de grau analítico foi fornecido pela Êxodo Científica. O reagente foi submetido à avaliação do teor de peróxido por permanganatometria antes do uso. $NaOH$ e H_2SO_4 de grau analítico usados no ajuste do pH das soluções aquosas e foram também fornecidos pela Vetec®.

Figura 3 — Estrutura química do azo corante Acid Red 18 (AR18).



Fonte: TCIchemicals (2023).

4.2 Preparação do catalisador

A síntese da magnetita (Fe_3O_4) foi realizada de acordo com a metodologia adaptada de Liu *et al.* (2015) utilizando sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 99%) sulfato férrico anidro ($Fe_2(SO_4)_3$) e hidróxido de amônio (NH_4OH 28%), todos fornecidos pela Vetec®.

A síntese do catalisador foi executada em bateladas. Cada batelada utilizou aproximadamente 10,2 g de $Fe_2(SO_4)_3$ e 3,6 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Na preparação os sais de ferro foram dissolvidos em 120 mL de água ultrapura, em seguida homogeneizadas. Após a completa mistura dos componentes, o meio reacional foi alcalinizado até $pH = 12$ com a adição de 27 mL de NH_4OH 28%. Em seguida a mistura foi transferida para um reator autoclave. O tratamento hidrotérmico foi realizado a $150^\circ C$ por 24 h. A mistura a $pH \sim 9,0$ foi deixada em repouso para decantação total do sólido no fundo do reator com o intuito de melhorar a separação das partículas presentes no sobrenadante. O sólido formado foi submetido a lavagens sucessivas

com água ultrapura até a neutralidade e posteriormente o material foi separado com auxílio de um ímã e seco por 24 h em estufa a 80 °C.

4.3 Caracterização da magnetita

O material sintetizado foi caracterizado por meio das técnicas de difração de raios-X (XRD), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (SEM/EDS), análise superficial por adsorção de N₂ a 77 K, distribuição do tamanho de partículas, potencial zeta e comportamento magnético.

4.3.1 Difração de raios-X (XRD)

O catalisador de Fe foi analisado em difratômetro de raios-X Rigaku Mini Flex II com radiação CuK α de $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Os dados de intensidade foram obtidos a 2θ na faixa de 20-70°. Os padrões foram indexados utilizando os arquivos do banco de dados do Joint Committee of Powder Diffraction Standard (JCPDS).

4.3.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho para os materiais foram obtidos em espectrofotômetro Spectrum 100 FTIR da Perkin Elmer. As amostras foram preparadas sob forma de pastilha de KBr e a leitura foi feita na região de 500-4000 cm⁻¹. Foi utilizado aproximadamente 10 mg das amostras e 20 mg de KBr anteriormente seco e mantido a vácuo.

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (SEM/EDS)

A análise morfológica das amostras foi determinada utilizando um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 FEG (SEM). O microscópio possui uma unidade para análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS/EDX), que foi usado para determinar a composição química superficial do catalisador. Previamente os sólidos foram depositados em fita de carbono.

4.3.4 Propriedades texturais

As propriedades texturais como área superficial específica, diâmetro e volume de poros do catalisador sintetizado foram determinadas através de isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (77 K) em equipamento ASAP 2420 da Micromeritics.

4.3.5 Potencial zeta e tamanho de partículas

As análises de potencial zeta e tamanho de partículas foram executadas em equipamento Zetasizer Nano S da Malvern. Para a análise foi produzida uma dispersão contendo cerca de 50 mg da amostra em 45 mL de água ultrapura a pH = 3,0.

4.3.6 Magnetização (VSM)

As propriedades magnéticas do catalisador foram determinadas usando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM). As medidas foram realizadas em equipamento Mini 5T Cryogenic Ltd. O VSM foi anteriormente calibrado utilizando esferas de YIG para obtenção das curvas de magnetização à temperatura ambiente. Mais detalhes sobre o processo de síntese e caracterização podem ser encontrados em trabalho realizado por Paz (2019).

4.4 Estudos de oxidação Fenton

Nos estudos de degradação foto-Fenton do corante AR 18 foi avaliado o efeito das variáveis experimentais de concentração de catalisador, potência de radiação UV seguindo um planejamento experimental fatorial do tipo 2² com 3 pontos centrais.

O pacote estatístico computacional StatSoft STATISTICA versão 12 foi utilizado para o delineamento experimental, análise de dados e plotagem dos gráficos. Além disso, os softwares OriginPro 2018 versão 95E e Excel versão 2019 foram usados para plotagem de gráficos e análise de dados. Para a codificação de variáveis visando a descrição do planejamento os valores foram calculados a partir das Equações 4 e 5:

$$VC = \frac{VR - VR(PC)}{\Delta VR} \quad (4)$$

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

$$\Delta VR = \frac{VR_{\text{máximo}} - VR_{\text{mínimo}}}{2} \quad (5)$$

Onde: $VR_{\text{máximo}}$ é o valor da variável no nível (+1) e $VR_{\text{mínimo}}$ no nível (-1).

As variáveis escolhidas para o estudo de oxidação foto-Fenton foram: concentração de catalisador (x_1) e potência UV (x_2). O pH inicial para os ensaios experimentais foi regulado usando uma solução de H_2SO_4 0,001 M. As análises de pH foram feitas em potenciômetro Thermo Scientific Orion Dual Star.

A eficiência de degradação de corante ($E_{\text{degrad. \%}}$) em 505 nm foi escolhida inicialmente como resposta experimental de interesse, sendo calculada a partir das concentrações iniciais e residuais (Equação 6), as quais foram determinadas por espectrofotometria UV-Vis usando uma curva de calibração construída no comprimento de onda máximo correspondente a molécula corante AR18 (505 nm) (ANEXO). As análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível para as soluções pós tratamento foram realizadas em espectrofotômetro Evolution 60S® da Thermo Scientific.

$$E_{\text{degrad. \%}} = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) \times 100 \quad (6)$$

Onde: $E_{\text{degrad. \%}}$ é a eficiência de degradação (remoção de cor) do corante e C_0 e C_f ($mg.L^{-1}$) são as concentrações inicial e final da molécula.

Os experimentos de oxidação foram realizados em duplicata usando um reator cilíndrico em quartzo (Figura 4) com altura de 13 cm e diâmetro de 6,5 cm; apresentando volume total de aproximadamente 430 cm^3 . Soluções estoque de H_2O_2 de 1000 mg.L^{-1} , H_2SO_4 de 0,001 M e AR18 de 500 mg.L^{-1} foram utilizadas na composição do meio reacional. Ar atmosférico sob fluxo de $80 \pm 20 \text{ mL.min}^{-1}$ foi borbulhado para homogeneizar o meio reacional.

Figura 4 — Reator de quartzo utilizado nos experimentos de degradação fotocatalítica.



Fonte: Autor (2023).

Testes preliminares foram realizados a temperatura ambiente (25 °C) para diferentes concentrações de corante, concentrações de H_2O_2 , concentrações de catalisador e potências de radiação UV segundo condições relatadas por Fang *et al.* (2017), Quiñones-Murillo *et al.* (2019), Zhou *et al.* (2020), Zanchettin *et al.* (2021), Wang *et al.* (2022) e Maruthupandy *et al.* (2022) que utilizaram corantes com estruturas químicas similares a do Acid Red 18. Assim, concentrações fixas de corante e de H_2O_2 , respectivamente de 60 mg.L^{-1} e 30 mg.L^{-1} foram adotadas para diferentes dosagens de catalisador ($1,2 \text{ g.L}^{-1}$, $1,4 \text{ g.L}^{-1}$ e $1,6 \text{ g.L}^{-1}$) e diferentes potência incidentes de radiação UV (5 W, 7 W e 9 W). O tempo de reação adotado inicialmente foi de 120 min, o qual se mostrou adequado para avaliação da degradação nas condições experimentais adotadas.

A Tabela 7 apresenta o domínio experimental associado às variáveis ou fatores estudados na oxidação foto-Fenton do corante AR18. Como relatado anteriormente as concentrações iniciais de corante e H_2O_2 foram mantidas em 60 mg.L^{-1} e 30 mg.L^{-1} .

Tabela 7 — Planejamento experimental na oxidação avançada do tipo foto-Fenton do corante AR18.

Variável	Unidade	Variável codificada	Nível		
			-1	0	+1
Concentração de catalisador	g.L^{-1}	x_1	1,2	1,4	1,6
Potência de radiação UV	W	x_2	5	7	9

Fonte: Autor (2023).

A matriz de experimentos a partir do domínio experimental pré-definido das variáveis em estudo está apresentada na Tabela 8. Os experimentos foram realizados em duplicada e as respostas experimentais (degradação) correspondem a média aritmética das determinações.

Tabela 8 — Matriz de experimentos usada na oxidação avançada foto-Fenton do corante AR18 a 25 °C, [AR18] = 60 mg.L⁻¹, [H₂O₂] = 30 mg.L⁻¹ e pH = 3,0.

Experimento	Variável	
	x ₁ Catalisador (g.L ⁻¹)	x ₂ Potência de radiação UV (W)
1	1,0	1,0
2	-1,0	1,0
3	-1,0	-1,0
4	1,0	-1,0
5	0,0	0,0
6	0,0	0,0
7	0,0	0,0

Fonte: Autor (2023).

4.5 Estudos cinéticos e termodinâmicos

A cinética de degradação a 25 °C, 40 °C e 60 °C do corante Acid Red 18 foi realizada para o modelo de primeira ordem apresentado na Equação 7, como relatado por Santana *et al.* (2019). Para fins de avaliação do efeito dos diferentes grupos funcionais sobre a degradação de azos corantes, a cinética reacional via processo foto-Fenton do AR18 (um grupo –N=N– e três grupos –SO₃⁻) foi comparada a dos corantes Acid Red 66 (AR66, dois grupos –N=N– e dois grupos –SO₃⁻) e Orange 2 (OR2, um grupo –N=N– e um grupo –SO₃⁻).

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 \cdot C \quad (7)$$

Ao integrar a Equação 7 a Equação 8 é obtida.

$$C = C_0 \cdot e^{-k_1 t} \quad (8)$$

Onde: C₀ é a concentração inicial de corante em mg.L⁻¹, C_t é a concentração de corante em mg.L⁻¹ no tempo reacional t (min) e k₁ (min⁻¹) é a constante cinética de primeira ordem.

Adicionalmente foram estimadas as energias de ativação da reação (E_a) para os sistemas de tratamento foto-Fenton dos corantes AR18, AR66 e OR2 a partir da Equação de Arrhenius apresentada na Equação 9, conforme relatado por Shuchi *et al.* (2021).

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (9)$$

Onde: A é a constante de Arrhenius (t^{-1}), k é a constante cinética (t^{-1}), t é o tempo, T é a temperatura absoluta (K) e R é a constante universal dos gases ideais ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Os parâmetros termodinâmicos de energia livre de Gibbs (ΔG), entropia (ΔS) e entalpia da reação (ΔH) foram estimados utilizando as Equações 10, 11 e 12 a partir da equação de van't Hoff (HASHEMIAN, 2013, SHUCHI *et al.*, 2021).

$$k_e = \frac{C_{Ae}}{C_{Se}} \quad (10)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_e \quad (11)$$

$$\ln k_e = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (12)$$

Onde k_e é a constante de equilíbrio e C_{Ae} e C_{Se} são as concentrações de corante (mg.L^{-1}) degradada e residual no equilíbrio, respectivamente.

4.6 Análise dos coprodutos de degradação

Para análise dos intermediários, produtos e subprodutos de degradação foram realizadas varreduras de absorção molecular no UV-Vis das soluções após tratamento oxidativo. Os espectros na região do UV-Vis foram obtidos em espectrofotômetro Evolution 60S[®] da Thermo Scientific para uma faixa espectral entre 190 nm e 1100 nm. As análises de demanda química de oxigênio (DQO) e cor aparente em colorímetro visual modelo DLNH-100 marca DEL LAB[®] foram realizadas conforme os métodos oficiais 5220D e 2120B (APHA, 2012). O pH foi determinado em potenciômetro Thermo Scientific Orion Dual Star. O residual de H_2O_2 foi estimado por permanganometria. A concentração de Fe lixiviado foi determinada por absorção atômica (AAS) em um espectrofotômetro Thermo Scientific iCE[™] 3300. Para a análise por AAS, as amostras foram previamente digeridas em água régia (1:3 de $\text{HNO}_3:\text{HCl}$) e analisadas sob chama de $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$, usando uma lâmpada elementar de Fe da Photron Lamps.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de caracterização do catalisador sintetizado (magnetita), assim como os relacionados aos estudos de oxidação avançada foto-Fenton e comportamentos cinéticos e termodinâmicos dos azos corantes em meio aquoso estão apresentados a seguir.

5.1 Caracterização do catalisador

A análise por XRD para a magnetita sintetizado mostrou um padrão da fase cúbica do espinélio inverso do Fe_3O_4 (magnetita) com picos $2\theta = 35,4^\circ$ e $62,7^\circ$ atribuídos a fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita) em posições semelhantes aos da magnetita (CASTRO *et al.*, 2012). Outros picos pouco cristalinos em $2\theta = 21,5^\circ$; $33,5^\circ$; $36,9^\circ$; $41,4^\circ$; $53,5^\circ$ e $59,3^\circ$ mostram a presença da fase $\alpha\text{-FeO(OH)}$ (goetita) de estrutura hexagonal como relatado por Rout *et al.* (2014). Picos em $2\theta = 23,9^\circ$; $30,3^\circ$; $34,8^\circ$; $38,7^\circ$; $41,3^\circ$; $47,5^\circ$; $58,7^\circ$ e $63,6^\circ$ se relacionam a fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) como relatado por Rasheed *et al.* (2018). A composição do catalisador mostra que magnetita é a fase predominante com aproximadamente 70% das contribuições.

A análise textural revelou que a magnetita sintetizada exibe uma isoterma do tipo IV com loop de histerese H4, típico de materiais mesoporosos (ZHANG *et al.*, 2013; REDDY *et al.*, 2018). Os valores dos parâmetros superficiais mostraram uma área superficial BET de $163 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, diâmetro de poros de $27 \text{ \AA}$ e volume de poros de $0,23 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, os quais são próximos aos encontrados por Khan *et al.* (2017).

A composição estimada por EDS para o catalisador sólido indicou uma composição superficial com teores de Fe de 73,1% e para O de 23,9%, os quais são próximos da composição teórica dos óxidos de Fe_3O_4 (72,4% de ferro e 27,6% de oxigênio) e Fe_2O_3 (69,9% de ferro e 30,1% de oxigênio).

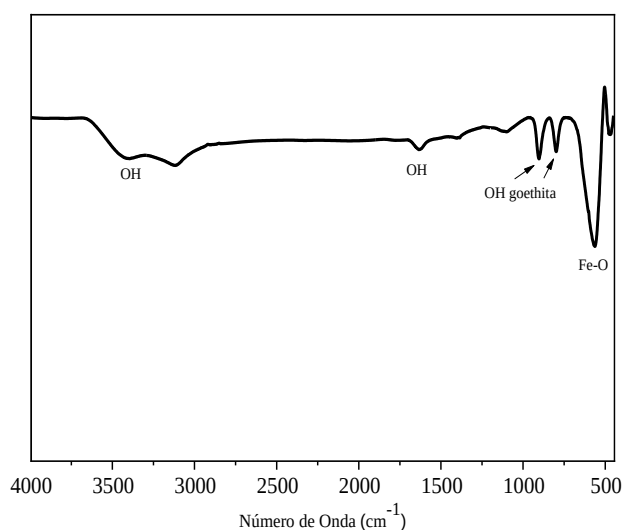
O catalisador apresentou magnetização de 58 emu.g^{-1} , o qual é inferior ao valor de 92 emu.g^{-1} para o Fe_3O_4 relatado por ELSAIDI *et al.* (2017). Esta redução pode estar associada a presença das fases maghemita, hematita e goetita na composição, as quais possuem um magnetismo menor.

Detalhes da caracterização da magnetita por XRD, Análise superficial, SEM/EDS e por magnetização podem ser encontrados em trabalho anterior dos autores (PAZ *et al.*, 2020).

A análise por FTIR (Figura 5) mostra bandas a 3320 cm^{-1} e 1615 cm^{-1} , as quais podem ser relacionadas ao alongamento e flexão dos grupos O-H da água fisissorvida, ou aos grupos OH possivelmente ligados à superfície dos óxidos férricos (IYENGAR *et al.*, 2014). As bandas

largas que aparecem em aproximadamente 530 cm^{-1} são atribuídas às vibrações das ligações Fe-O em posições tetraédricas e octaédricas de magnetita (KUMAR; BARUAH; PUZARL, 2020). As bandas a 903 cm^{-1} e 800 cm^{-1} podem ser atribuídas as vibrações associadas ao alongamento e a flexão dos grupos O-H na estrutura da goetita (STOI; ISTRATI; PĂCURARIU, 2016).

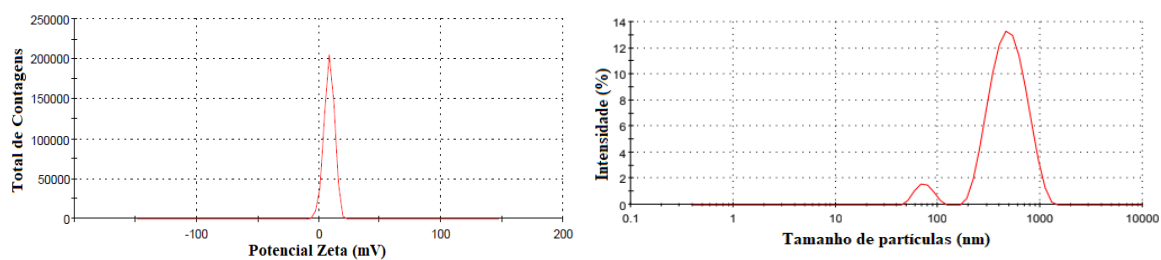
Figura 5 — Espectro FTIR da magnetita sintetizada.



Fonte: Autor (2023).

As análises de potencial zeta e tamanho médio de partículas realizadas nesta pesquisa (Figura 6) indicaram uma carga positiva de $+8,4\text{ mV}$ a $\text{pH} = 3,0$ e tamanho de partículas de aproximadamente $376,7\text{ nm}$; na faixa das nanodimensões, os quais são semelhantes aos observados por Paz *et al.* (2020).

Figura 6 — Tamanho médio de partículas e potencial zeta para o catalisador sintetizado.



Fonte: Autor (2023).

5.2 Otimização da degradação foto-Fenton do corante AR 18

A partir das condições pré-determinadas foi executado, particularmente, um planejamento fatorial experimental para a investigação da degradação do corante Acid Red 18 (AR18). A Tabela 9 apresenta os resultados de eficiência de degradação (média das duplicatas) para o azo corante AR18 a 25 °C.

Tabela 9 — Eficiência de degradação do corante AR18 a 25°C usando o processo foto-Fenton sobre o Fe₃O₄ sintetizado. [AR18] = 60 mg.L⁻¹, [H₂O₂] = 30 mg.L⁻¹; pH = 3,0; tempo de reação = 120 min.

Ensaio	x ₁ , Catalisador (g.L ⁻¹)	x ₂ , Pot. UV (W)	Degradação (%)
1	1,6	9,0	98,3
2	1,2	9,0	96,2
3	1,2	5,0	59,4
4	1,6	5,0	77,8
5	1,4	7,0	84,4
6	1,4	7,0	84,6
7	1,4	7,0	85,9

Fonte: Autor (2023).

Na Tabela 9 as degradações apresentaram-se em uma faixa de 59,4% a 98,3%, o que indica uma moderada a elevada eficiência de tratamento do sistema foto-Fenton utilizado. Para uma concentração elevada de catalisador de 1,6 g.L⁻¹ a eficiência de degradação apresentou valores entre 77,8% e 98,3% utilizando potências UV de 5 W e 9 W, respectivamente. A eficiência de degradação em uma concentração de catalisador no mais baixo nível (1,2 g.L⁻¹) e potência UV também no nível mais baixo (5 W) foi a menor encontrada com 59,4%, o que pode ser atribuído a menor produção de radicais [•]OH nesta condição experimental.

Wei e Shen (2022) investigaram a degradação do AR18 via tecnologia foto-Fenton usando microesferas de tungstênio decoradas com diferentes razões molares de goetita (FeOOH). Os resultados mostraram eficiência de degradação máxima de 92,9% após 5 min de irradiação com uma concentração inicial de corante de 60 mg.L⁻¹, catalisador de 0,67 g.L⁻¹, H₂O₂ de 1000 mg.L⁻¹ e potência UV de 495 W. Em geral estas condições experimentais são superiores as usadas nesse estudo, principalmente quanto valores da concentração de oxidante e potência de luz UV empregadas.

Grassi *et al.* (2021) avaliaram a atividade catalítica do material FeIn_2S_4 na degradação foto-Fenton do corante AR18 e encontraram eficiência máxima de degradação de 93,3% utilizando uma concentração inicial de corante de 50 mg.L^{-1} , $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de catalisador, H_2O_2 de 85 mg.L^{-1} , sob luz visível, $\text{pH} = 3,0$ e tempo reacional de 60 minutos.

Hassani *et al.* (2018) avaliaram a eficiência de degradação do corantes Acid Red 17 sobre um nanocompósito magnético de óxido de grafeno reduzido por ferrita de cobalto utilizando o processo sono-Fenton e obtiveram degradação de 84,65% para o Acid Red 17 usando 102 mg.L^{-1} de H_2O_2 , potência ultrassônica de 350 W; $0,08 \text{ g.L}^{-1}$ do catalisador para uma concentração inicial de 10 mg.L^{-1} dos corantes, tempo reacional de 120 minutos e $\text{pH} = 3,0$. Estes valores, em geral, são mais restritos que os usados neste trabalho para as variáveis de concentração do corante e de oxidante, além disso a potência de ultrassom usada se apresenta como muito elevada, o que torna o processo dispendioso e caro.

Malakootian *et al.* (2020) estudaram a eficiência de remoção do AR18 por meio do processo híbrido UV/ O_3 utilizando como fotocatalisador ZnO imobilizado e obtiveram uma degradação máxima de 97% em um tempo reacional de 40 minutos, $\text{pH} = 5,0$; dosagem de catalisador de 3 g.L^{-1} , concentração inicial de corante de 25 mg.L^{-1} , concentração de O_3 de 3 mg.min^{-1} e uso de três lâmpadas UV de 6 W. No presente trabalho, o planejamento experimental fatorial possibilitou encontrar uma degradação superior (98,3%) para uma concentração de corante 2 vezes maior (60 mg.L^{-1}) com concentração de catalisador de $1,6 \text{ g.L}^{-1}$, H_2O_2 de 30 mg.L^{-1} e potência UV de 9W. Estes resultados mostram que possivelmente o catalisador de ferro é mais eficiente que o de ZnO nas condições experimentais testadas, além de contar com a fácil separação do meio reacional através de campo magnético.

Sobana e Swaminathan (2007) avaliaram a eficiência da fotodegradação do AR18 (300 mg.L^{-1}) na presença de fotocatalisadores como: ZnO, ZnS, TiO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 e CdS. A eficiência máxima de degradação de 99,4% foi alcançada em aproximadamente 60 minutos de reação sobre o catalisador ZnO ($4,0 \text{ g.L}^{-1}$) usando oito lâmpadas de 8 W a $\text{pH} = 7,0$. Zhang *et al.* (2018) avaliaram a atividade catalítica de catalisadores do tipo AgCl/montmorilonita na degradação do Acid Red 18 e obtiveram resultados de aproximadamente 100% de degradação em um tempo reacional de 10 minutos sob potência de radiação UV de 300 W, 1 g.L^{-1} de catalisador, concentração inicial de AR18 de 50 mg.L^{-1} e $\text{pH} = 6,1$.

A Tabela 10 a seguir apresenta a análise de variância (ANOVA) com nível de significância de 95% ($p < 0,05$) para a análise dos dados experimentais das variáveis (x_1 , x_2) e resposta experimental de degradação do corante AR18 a 25°C segundo o planejamento fatorial experimental do tipo 2^2 com três pontos centrais.

Tabela 10 — Anova na degradação foto-Fenton do corante AR18 a 25 °C.

Fatores	Estatísticas					
	SS	df	MS	F	p	Significância
(1) Catalisador	104,4065	1	104,4065	144,319	0,006858	Sim
(2) Pot. UV	819,5741	1	819,5741	1132,884	0,000882	Sim
1 x 2	66,6944	1	66,6944	92,191	0,010674	Sim
Lack of Fit	7,2273	1	7,2273	9,990	0,087203	-
Pure Error	1,4469	2	0,7234			-
SS Total	999,3493	6				-

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

Fonte: Autor (2023).

Os resultados de ANOVA evidenciaram que as variáveis de concentração de catalisador (g.L^{-1}) (x_1) e potência UV (W) (x_2), assim como a interação x_1x_2 revelaram-se significativas para a resposta experimental da degradação foto-Fenton da molécula corante na faixa de valores usados.

A Tabela 11 apresenta os coeficientes do modelo usado na predição e otimização da eficiência de degradação foto-Fenton do corante AR18 a 25 °C.

Tabela 11 — Coeficientes do modelo para a otimização da degradação a 25°C do corante AR18 segundo o processo foto-Fenton.

Parâmetro	Coeficiente	Erro padrão	t(2)	p	-95% Lim. Conf.	+95% Lim. Conf.
Intercepto	83,79664	0,321479	260,6600	0,000015	82,41343	85,17985
(1) Catalisador	5,10897	0,425276	12,0133	0,006858	3,27916	6,93879
(4) Pot. UV	14,31410	0,425276	33,6583	0,000882	12,48429	16,14392
1 x 2	-4,08333	0,425276	-9,6016	0,010674	-5,91315	-2,25352
R^2	0,9913					
R^2 ajustado	0,9826					

L: interação linear; Q: interação quadrática.

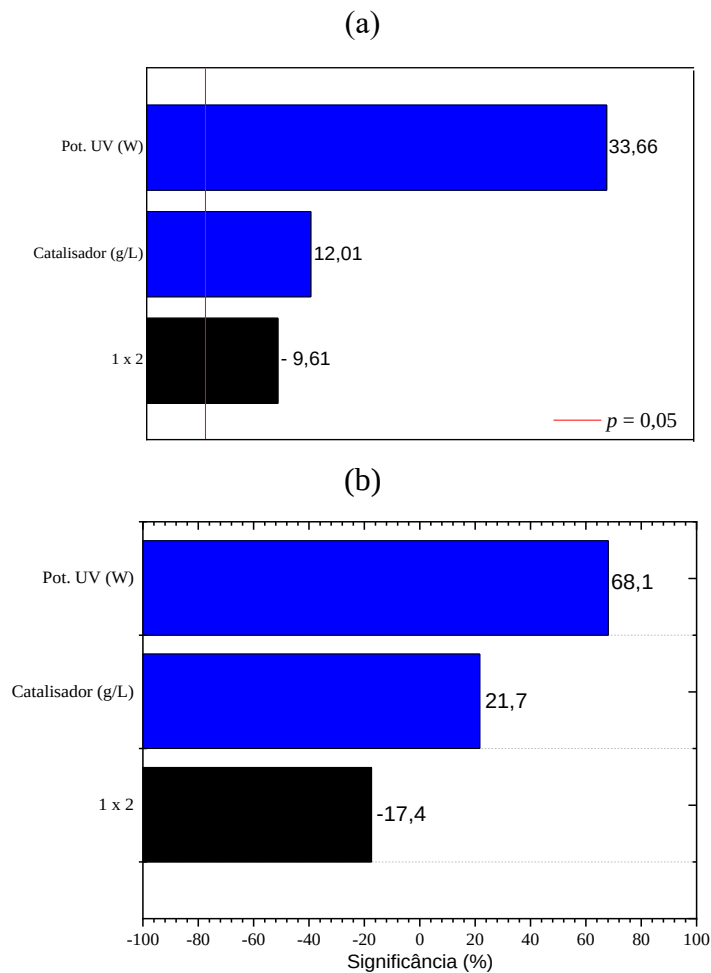
Fonte: Autor (2023).

De acordo com o modelo matemático, a eficiência de degradação ($E_{degrad. \%}$) a 25 °C do corante AR18 pelo processo foto-Fenton a partir das variáveis: concentração de catalisador (x_1), concentração de corante e potência de lâmpada (x_2) pode ser calculada com nível de confiabilidade de 95% segundo a Equação 13 a seguir:

$$E_{degrad. \%} = 83,79664 + 5,10897x_1 + 14,31410 x_2 - 4,08333x_1x_2 \quad (13)$$

O diagrama de Pareto com os efeitos e suas contribuições à resposta experimental no tratamento foto-Fenton do corante AR18 está apresentado na Figura 7.

Figura 7 — Diagrama de Pareto (a) e contribuições de cada variável (b) na degradação a 25 °C do corante AR18 segundo o processo foto-Fenton.

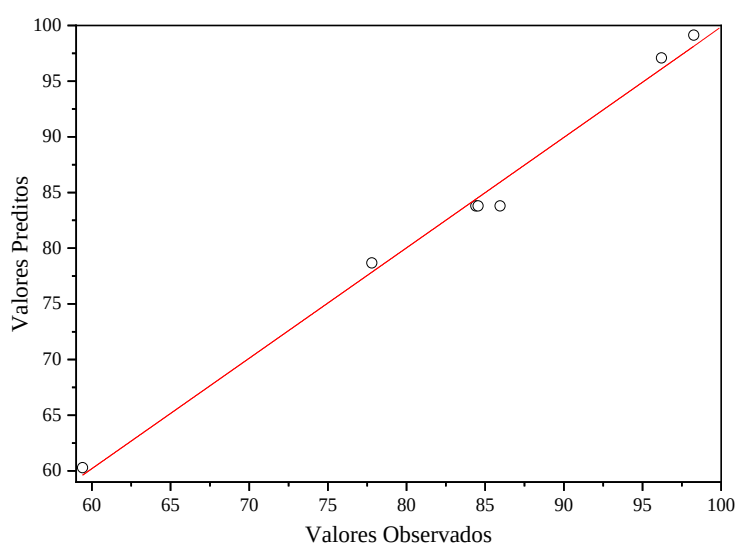


Fonte: Autor (2023).

Na Figura 7 observa-se que as variáveis potência UV e concentração de catalisador apresentaram efeitos positivos sobre a resposta experimental, como observado em outros trabalhos da literatura (GHASEMI *et al.*, 2015; GHOURCHIAN *et al.*, 2021). A variável potência UV (W) apresenta a maior contribuição no processo de degradação do AR18 com 68,1%, enquanto a concentração de catalisador (g.L^{-1}) apresenta 21,7% das contribuições no tratamento oxidativo das soluções aquosas de AR18.

A curva dos valores preditos *versus* observados na degradação de AR18 a 25 °C utilizando o processo foto-Fenton heterogêneo está apresentada na Figura 8.

Figura 8 — Valores preditos *versus* valores observados na degradação do corante AR18 a 25°C segundo o processo foto-Fenton.

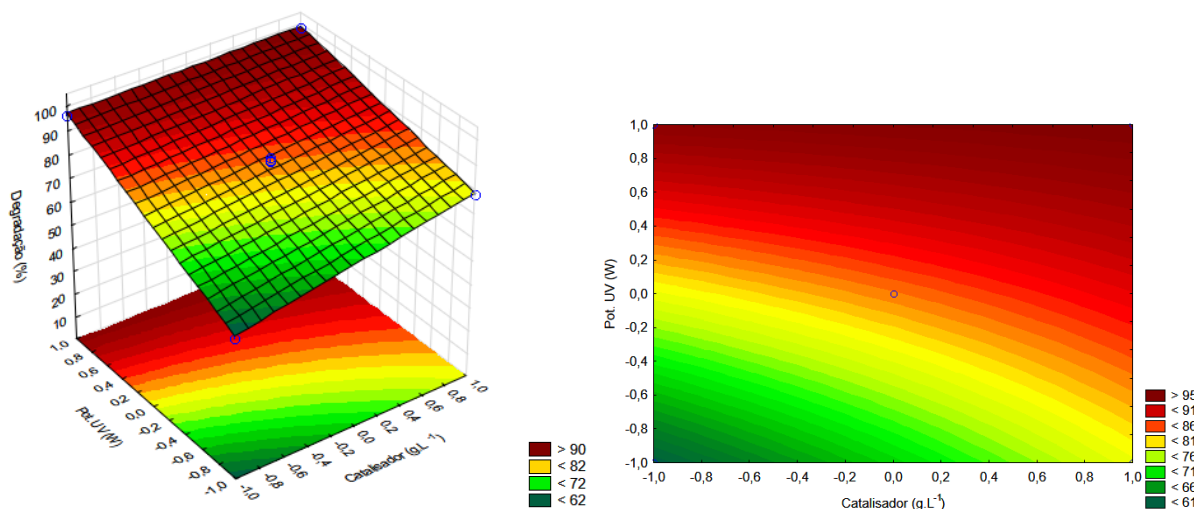


Fonte: Autor (2023).

A distribuição dos pontos experimentais em torno da linha de tendência mostra uma fraca dispersão dos resultados. O coeficiente de correlação encontrado ($R^2 = 0,9913$) pode ser considerado muito bom para este tipo de estudo, justificando a sua aplicação na interpretação dos dados experimentais observados.

A Figura 9 apresenta as superfícies de resposta para os efeitos da concentração de catalisador (x_1) e da potência UV (x_2) sobre a eficiência de degradação do corante AR18 a 25°C sob valores fixos da concentração inicial do corante (60 mg.L^{-1}) e da concentração inicial de H_2O_2 (30 mg.L^{-1}).

Figura 9 — Superfície de resposta para a degradação a 25 °C do corante AR18 segundo o processo foto-Fenton. Catalisador: Fe_3O_4 ; $[\text{AR18}]_0 = 60 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} = 3,0$ e tempo reacional = 120 minutos.



Fonte: Autor (2023).

Na Figura 9 observa-se que eficiências de degradação do corante AR18 entre 95 e 100% podem ser encontradas para os níveis mais altos de concentração de catalisador, $x_1 = +1$ ($1,6 \text{ g.L}^{-1}$) e para o nível mais alto de potência UV, $x_2 = +1$ (9 W). Nos pontos médios $x_1 = 0$ ($1,4 \text{ g.L}^{-1}$) e $x_2 = 0$ (7 W) eficiências de degradação superiores a 80% podem ser encontradas. Nos níveis mais baixos para as variáveis $x_1 = -1$ ($1,2 \text{ g.L}^{-1}$) e $x_2 = -1$ (5 W), as menores eficiências de degradação são encontradas, correspondentes a valores entre 59% e 61%.

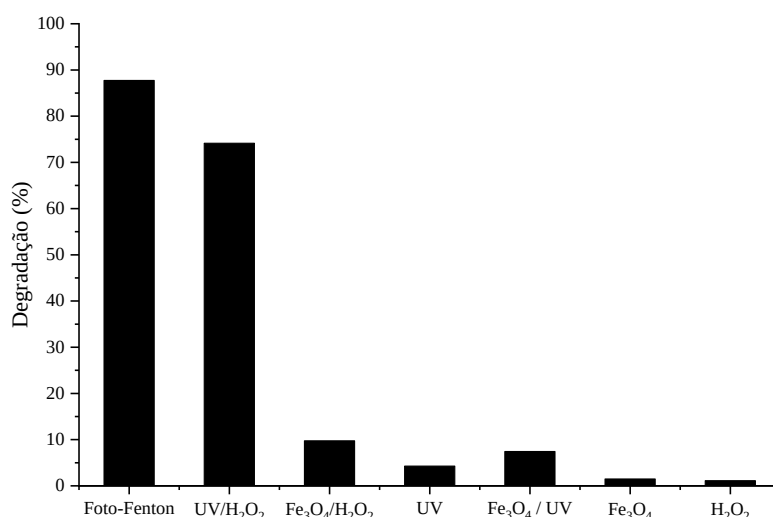
Ao se utilizar a potência UV entre os nível -1 e 0 (5 W e 7 W) no mais alto nível de concentração de catalisador ($x_1 = +1$, $1,6 \text{ g.L}^{-1}$) a eficiência de degradação encontrada variou entre 76% e 91%. Para o valor de $x_2 = 0$ e x_1 entre 0 ($1,4 \text{ g.L}^{-1}$) e $+1$ ($1,6 \text{ g.L}^{-1}$) as degradações encontradas variaram entre 81% e 91%.

A eficiência de degradação apresenta um decréscimo para abaixo de 70% quando se diminui para o mais baixo nível a potência UV (5 W, $x_2 = -1$) e quando se utiliza a concentração de catalisador entre $x_1 = -1$ ($1,2 \text{ g.L}^{-1}$) e $x_1 = +0,4$ ($1,48 \text{ g.L}^{-1}$)

Ao se utilizar o nível mais baixo da concentração de catalisador ($1,2 \text{ g.L}^{-1}$) e alta potência UV (9W), a eficiência de degradação foi de 96,2 %; o que evidencia a grande contribuição da potência de radiação UV para as condições experimentais testadas.

Para efeito de comparação entre o processo foto-Fenton e os demais processos isolados (Fotoquímico, Fenton, fotolítico, fotocatalítico, somente com Fe_3O_4 e somente com H_2O_2) foram conduzidos ensaios de degradação a 25 °C do azo corante AR18. Os experimentos foram executados nas condições experimentais do ponto central do planejamento fatorial 2^2 e as eficiências de degradação estão apresentadas na Figura 10.

Figura 10 — Eficiência de degradação segundo os sistemas: foto-Fenton, UV/ H_2O_2 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, UV, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UV}$, Fe_3O_4 e H_2O_2 na degradação do AR18 a 25 °C. $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{AR18}]_0 = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, pot. UV = 7 W, pH = 3,0 e tempo reacional = 120 minutos.



Fonte: Autor (2023).

A comparação entre os processos de oxidação do corante AR18 mostrou elevada dependência com a potência de radiação UV empregada, como pode ser verificado para os processos fotoquímico e foto-Fenton nas condições investigadas. As degradações somente na presença de H_2O_2 , Fe_3O_4 , UV ou apresentaram as menores remoções de corante: 1,11%, 1,49% e 4,28%, respectivamente, como esperado em função da recalcitrância da molécula do corante. O processo fotocatalítico (UV/ Fe_3O_4) e Fenton heterogêneo ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$) também apresentaram baixa eficiência de degradação, correspondente a valores 7,4% e 9,8%. Por outro lado, o processo fotoquímico (UV + H_2O_2) apresentou 74,2% de degradação, sendo superado apenas pelo processo foto-Fenton usando Fe_3O_4 (87,7%).

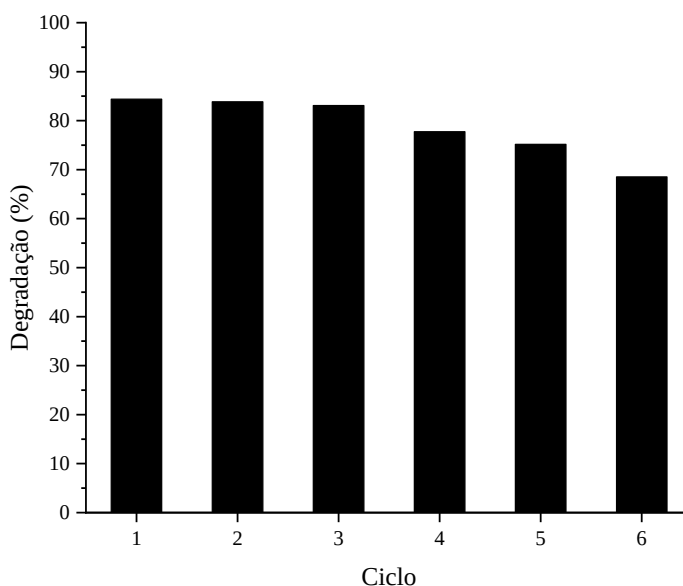
Daneshvar e Khataee (2006) investigaram a degradação do corante Acid Red 14 utilizando diversas tecnologias de tratamento como: Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), UV/ H_2O_2 e UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. Os autores obtiveram resultados de remoção de 100% para o processo

UV/H₂O₂/Fe²⁺; 88,7% para o processo H₂O₂/Fe²⁺; 63,7% no processo UV/H₂O₂ e apenas 5,4% no processo UV/Fe²⁺. As condições experimentais no estudo foto-Fenton homogêneo foram: 50 mg.L⁻¹ de concentração inicial de corante, Fe²⁺ de 11,2 mg.L⁻¹, H₂O₂ de 340 mg.L⁻¹, potência UV de 30 W e pH = 3,0 para um tempo de reação de 6 minutos. Comparativamente, neste estudo foi possível encontrar eficiências de degradação superiores (98,3%) para concentração de corante mais elevada (60 mg.L⁻¹) e concentração de H₂O₂ ainda mais baixa (30 mg.L⁻¹).

Wei e Shen (2022) avaliaram a degradação oxidativa dos processos Fenton heterogêneo (Fe/H₂O₂), fotocatalítico (Fe/UV) e foto-Fenton (Fe/H₂O₂/UV) e encontraram degradações máximas de 4,8%; 32,7% e 92,5%, respectivamente, após 60 minutos de reação usando concentração inicial de corante de 60 mg.L⁻¹, 0,67 g.L⁻¹ de microesferas de tungstênio decoradas com FeOOH, H₂O₂ de 1000 mg.L⁻¹ e potência UV de 495 W. Zhang *et al.* (2018) observaram que o corante Acid Red 18 (50 mg.L⁻¹) pode degradar-se lentamente somente sob radiação UV (300 W), alcançando 34% de remoção após 120 min.

O estudo de recuperação através de campo magnético e reuso do catalisador nas condições experimentais do ponto central ($x_1 = 0$; 1,4 g.L⁻¹ e $x_2 = 0$; 7 W) para uma concentração de corante de 60 mg.L⁻¹ e concentração inicial de H₂O₂ de 30 mg.L⁻¹ estão apresentados na Figura 11.

Figura 11 — Atividade do Fe₃O₄ após ciclos repetitivos a 25 °C na eficiência de degradação do corante AR18 segundo o processo foto-Fenton. [Fe₃O₄] = 1,4 g.L⁻¹; [AR18]₀ = 60 mg.L⁻¹; [H₂O₂]₀ = 30 mg.L⁻¹; pot. UV = 7 W; pH = 3,0 e tempo reacional = 120 minutos.

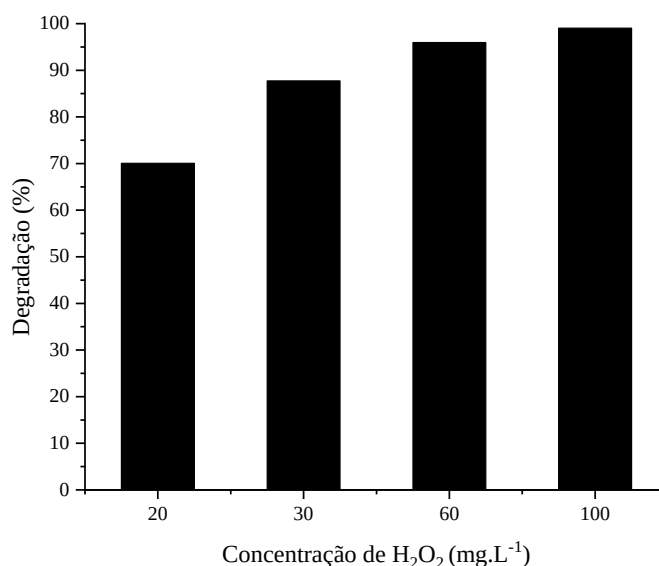


Fonte: Autor (2023).

O reuso de catalisadores sólidos é um importante diferencial para uma possível aplicação em grande escala industrial. O sólido foi empregado em seis ciclos consecutivos e entre cada ensaio foi coletado por meio de campo magnético com uso de um ímã e reutilizado. Na condição experimental, a eficiência de degradação do corante AR18 se manteve entre 84,4% e 83,1% nos três primeiros ciclos consecutivos, que sugere uma boa reutilização do catalisador. Após o quarto ciclo a eficiência de remoção foi diminuindo gradativamente até atingir um valor mínimo de 68,5% no sexto ciclo. Jaafar *et al.* (2012) atribuem essa diminuição da atividade catalítica ao efeito da temperatura durante os sucessivos processos de secagem, o que pode causar a diminuição da área superficial e aumentar a agregação das partículas do catalisador. Huang *et al.* (2008) relacionaram a diminuição da atividade catalítica do catalisador tipo Pt-TiO₂/zeólita com a possível adsorção de subprodutos de reação na superfície do material o que influencia as propriedades superficiais. De forma similar isto pode ter ocorrido com o catalisador de Fe₃O₄ usado neste trabalho.

Na impossibilidade de uma condição ótima de degradação a partir do modelo matemático foram realizados experimentos específicos para os efeitos da concentração inicial de oxidante e de corante sobre a eficiência de degradação visando os estudos cinéticos e termodinâmicos posteriores. Inicialmente foram utilizadas as condições do ponto central do planejamento fatorial, a saber: pot. UV de 7W e catalisador de 1,4 g.L⁻¹ (Figura 12).

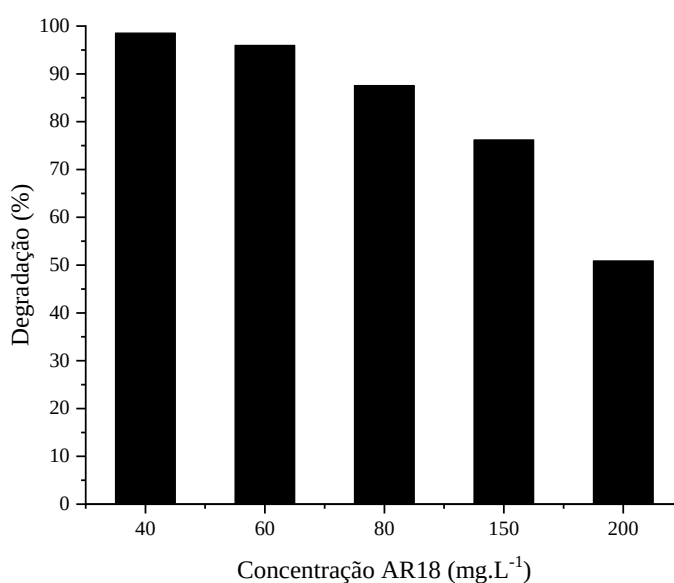
Figura 12 — Efeito da concentração inicial de H₂O₂ na eficiência de degradação do corante AR18 segundo o processo foto-Fenton. [Fe₃O₄] = 1,4 g.L⁻¹; [AR18]₀ = 60 mg.L⁻¹; pot. UV = 7 W; pH = 3,0 e tempo reacional = 120 minutos.



Fonte: Autor (2023).

Os resultados mostraram degradações de 70,1%; 87,7%; 95,9% e 99,1% para as concentrações iniciais de H_2O_2 de 20 mg.L^{-1} , 30 mg.L^{-1} , 60 mg.L^{-1} e 100 mg.L^{-1} , respectivamente. Assim para observar o efeito inibidor da concentração inicial de corante foi escolhida a concentração de 60 mg.L^{-1} de H_2O_2 que se mostrou suficiente para a degradação quase completa da molécula. A Figura 13 apresenta o efeito da concentração inicial de AR18 na eficiência de degradação pelo processo foto-Fenton.

Figura 13 — Efeito da concentração inicial de AR18 na eficiência de degradação segundo o processo foto-Fenton. $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 60 \text{ mg.L}^{-1}$; pot. UV = 7 W; pH = 3,0 e tempo reacional = 120 minutos.



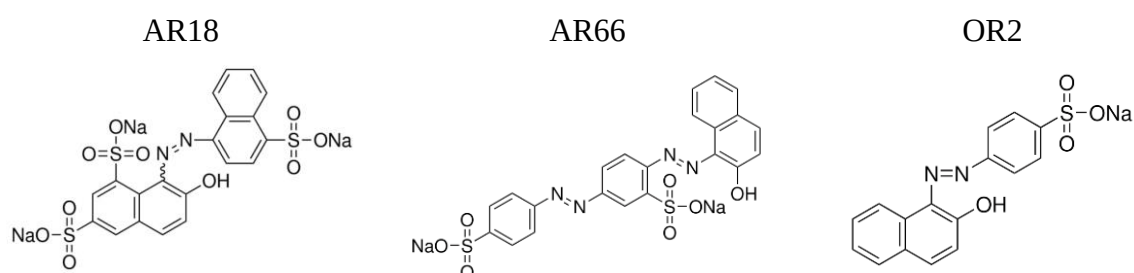
Fonte: Autor (2023).

As eficiências de degradação para as concentrações iniciais de corante de 40 mg.L^{-1} e 60 mg.L^{-1} foram de 98,5% e 95,9%, não sendo observado efeito inibidor nestas condições. A partir da concentração inicial de corante de 80 mg.L^{-1} a eficiência de degradação diminuiu para 87,6% e finalmente para as concentrações de 150 mg.L^{-1} e 200 mg.L^{-1} só foram alcançadas degradações de 76,2% e 50,9%, respectivamente, as quais denotam um forte efeito inibidor da quantidade de corante sobre a eficiência de remoção da molécula por via oxidativa.

5.3 Estudos cinéticos e termodinâmicos

Nesta etapa do trabalho, e para efeito de comparação, foram conduzidos estudos cinéticos e termodinâmicos com as moléculas dos azos corantes: Acid Red 18, (AR18), Acid Red 66 (AR66) e Orange 2 (OR2). Notadamente, o AR18 é do tipo monoazo/trissulfonato, enquanto o AR66 é diazo/dissulfonato e o OR2 é monoazo/monossulfonato. A Figura 14 mostra as moléculas dos azos corantes em estudo nesta etapa do trabalho.

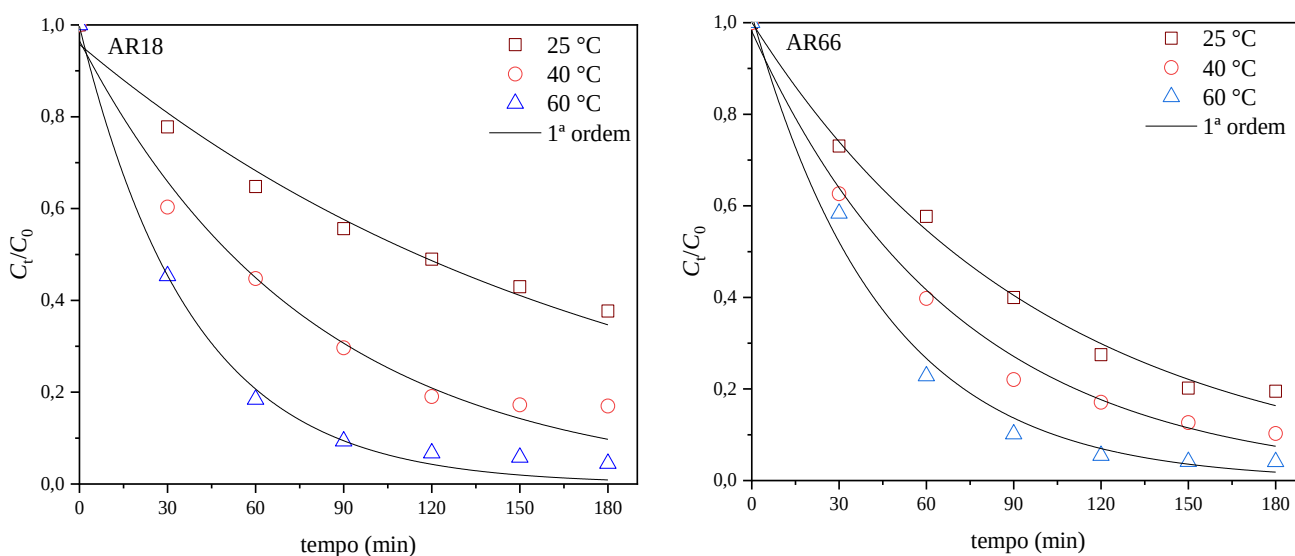
Figura 14 — Estrutura molecular dos corantes AR18, AR66 e OR2.

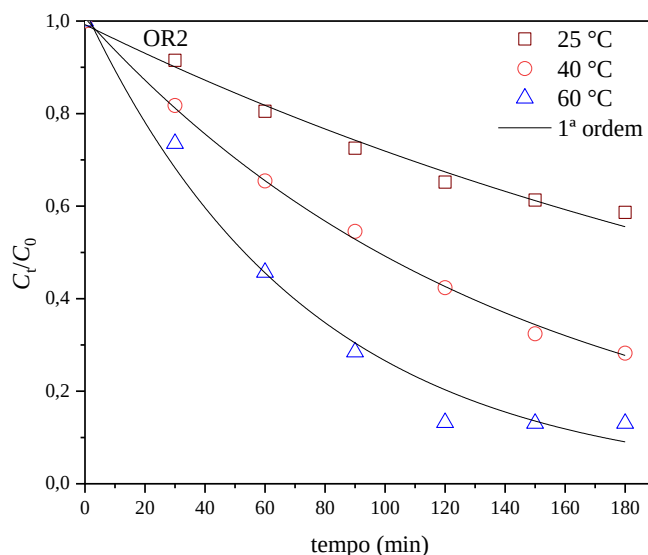


Fonte: Adaptado de Merck (2023).

Os perfis cinéticos para a degradação via mecanismo foto-Fenton dos corantes AR18, AR66 e OR2 nas temperaturas de 25, 40 e 60 °C estão apresentados na Figura 15.

Figura 15 — Cinética de degradação dos corantes AR18, AR66 e OR2 segundo o processo foto-Fenton. $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{corante}]_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, pot. UV = 7 W, pH = 3,0 e tempo reacional = 180 minutos.





Fonte: Autor (2023).

A Figura 15 mostra uma forte dependência da eficiência de degradação e cinética de reação dos corantes AR18, OR2 e AR66 com a temperatura nas condições experimentais investigadas. Para a degradação do AR18 a 25 °C após 180 minutos de reação a eficiência de degradação foi de aproximadamente 62,3%, aumentando para 83,1% a 40 °C e alcançando 95,5% de remoção do corante a 60 °C. De forma comparativa para os outros azos corantes nas temperaturas de 25, 40 e 60 °C as eficiências de degradação foram de 80,5%; 89,7% e 95,9%, respectivamente, para o corante AR66 e 41,4%; 71,8% e 87,1% para a molécula de OR2. Estes resultados mostram para todas as moléculas uma reatividade que aumenta com o incremento da temperatura, sendo observada uma ordem de degradação para as três temperaturas investigadas do tipo: AR66 > AR18 > OR2.

Rache *et al.* (2014) investigaram o efeito da temperatura na degradação do azo corante OR2 via mecanismo Fenton heterogêneo sobre um catalisador sólido de ferro suportado em zeólita em diferentes temperaturas (30 °C, 45 °C, 60 °C e 75 °C). Os autores encontraram degradações de aproximadamente 85% em 60 minutos de reação em uma temperatura de 25 °C e de aproximadamente 100% em 120 minutos. Nas outras temperaturas aplicadas, os resultados mostraram eficiências de degradação de aproximadamente 100% após 30 minutos de reação, sob condições experimentais de 35 mg.L⁻¹ de corante, 216 mg.L⁻¹ de H₂O₂, catalisador de 0,2 g.L⁻¹. Notadamente, a concentração de corante é aproximadamente 6 vezes menor e de H₂O₂ é 3,6 vezes maior do que a utilizada neste trabalho, o que pode justificar a mais elevada eficiência de degradação do OR2.

Zhang *et al.* (2018) avaliaram a atividade catalítica de catalisadores do tipo AgCl/montmorilonita na degradação do Acid Red 18 e obtiveram resultados de aproximadamente 100% de degradação em um tempo reacional de 10 minutos nas seguintes condições experimentais: potência de radiação UV de 300 W, 1 g.L⁻¹ de catalisador, concentração inicial de AR18 de 50 mg.L⁻¹ e pH = 6,1.

Garcia-Segura *et al.* (2011) estudaram a descoloração de três corantes similares aos deste trabalho, moazo (Acid Orange 7), diazo (Acid Red 151) e triazo (Direct Blue 71) pelo processo eletro-Fenton homogêneo. Os autores obtiveram resultados de 100% de remoção para o Acid Orange 7, concentração de 0,0004 mol.L⁻¹ (140 mg.L⁻¹), 92% para o AR151 (0,0004 mol⁻¹ equivalente a 180 mg.L⁻¹) e 97% para o Direct Blue com concentração molar de 0,0004 mol.L⁻¹ (410 mg.L⁻¹) com condições experimentais de Na₂SO₄ (0,00005 mol.L⁻¹), Fe²⁺ (0,0005 mol.L⁻¹) e densidade de corrente aplicada de aproximadamente 50 mA.cm⁻² em pH = 3 e a de temperatura de 35 °C.

A Tabela 12 apresenta as constantes cinéticas do modelo de primeira ordem para a degradação dos corantes AR18, AR66 e OR2 a 25 °C, 40 °C e 60 °C.

Tabela 12 — Parâmetros cinéticos de primeira ordem para a degradação do AR18 via mecanismo foto-Fenton. Catalisador: [Fe₃O₄] = 1,4 g.L⁻¹; [corante]₀ = 200 mg.L⁻¹; [H₂O₂]₀ = 60 mg.L⁻¹; pot. UV = 7 W; pH = 3,0 e tempo reacional = 180 minutos.

Temperatura	AR18		AR66		OR2	
	k_1 (min ⁻¹)	R^2	k_1 (min ⁻¹)	R^2	k_1 (min ⁻¹)	R^2
25 °C	0,0052	0,9834	0,0059	0,9811	0,0037	0,9801
40 °C	0,0134	0,9951	0,0141	0,9846	0,0074	0,9961
60 °C	0,0232	0,9801	0,0252	0,9935	0,0167	0,9746

Fonte: Autor (2023).

Os valores de k_1 (min⁻¹) para a degradação dos corantes AR18, AR66 e OR2 apresentados (Tabela 12) aumentam com o incremento da temperatura tal como observado por Tunç *et al.* (2012). Em todas as temperaturas empregadas, os valores de R^2 são superiores a 0,97 confirmaram o bom ajuste dos dados experimentais ao modelo de primeira ordem adotado. Para a degradação do AR18, o valor de k_1 apresentado em 40 °C é mais que o dobro do k_1 a 25 °C, enquanto a 60 °C é 4 vezes superior. A razão de velocidades entre 60 °C e 40 °C é de 1,7. Os valores de k_1 apresentados para a degradação do AR66 foram superiores aos encontrados para as duas outras moléculas corantes (AR18 e OR2). O valor encontrado para a temperatura de

40 °C é mais que o dobro da encontrada para a 25 °C e a razão entre as constantes obtidas a 60 °C e 40 °C é de aproximadamente 1,8 vezes. A 40 °C e a 60 °C as constantes cinéticas para o AR66 e AR18 são muitas próximas mostrando reatividades muito semelhantes. As razões de k_1 entre AR66 e OR2 a 25 °C, 40 °C e 60 °C foram de 1,6; 1,9 e 1,5; o que mostra uma muito maior reatividade do Acid Red 66 em comparação ao OR2. Em termos a maior proporção de grupos azo suscetíveis aos ataques preferenciais pelos radicais $\cdot\text{OH}$ (GRASSI *et al.*, 2021; DOSTANIĆ; HUŁ; LONČAREVIĆ, 2020; ÖZEN; AVIYENTE; TEZCANLI-GÜYER; INCE, 2005) associados a efeitos de polaridade estrutural determinaram a maior reatividade do AR66 (2 grupos azos e 2 sulfonatos, $\log K_{OW} = 1,63$) em relação ao AR18 (1 grupo azo, 3 sulfonatos, $\log K_{OW} = -2,16$) e de ambos, que são muito mais hidrofílicos, e em relação ao OR2 que é lipofílico e recalcitrante (1 grupo azo, 1 sulfonato e $\log K_{OW} = 2,19$).

As constantes cinéticas encontradas nesse estudo para o OR2 apresentaram a mesma ordem de grandeza que a relatada por Huang *et al.* (2023), que observaram k_1 de $0,0046 \text{ min}^{-1}$ a 25 °C utilizando um sistema catalítico Cu-Co/C em meio peroximonosulfato na degradação do Orange 2 (50 mg.L^{-1}).

Em geral, o aumento da temperatura promove um aumento no movimento browniano entre as moléculas envolvidas no sistema e o catalisador aumentando a colisão efetiva e promovendo a maior geração de radicais $\cdot\text{OH}$ (HASHEMIAN, 2013; HUANG *et al.*, 2023). Em aplicações industriais em grande escala, a temperatura pode ser aumentada visando aprimorar a performance do processo, em alguns casos em escala industrial, gastos energéticos para aumento da temperatura não são necessários, pois os efluentes geralmente têm temperaturas muito elevadas (RACHE *et al.*, 2014).

Grassi *et al.* (2021) encontraram uma constante de velocidade para a degradação do AR18 a 25 °C de $0,045 \text{ min}^{-1}$, usando $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de FeIn_2S_4 , de 85 mg.L^{-1} de H_2O_2 e irradiação com luz visível na degradação de 50 mg.L^{-1} do corante AR18, aproximadamente 10 vezes maior que o encontrado neste trabalho a temperatura ambiente.

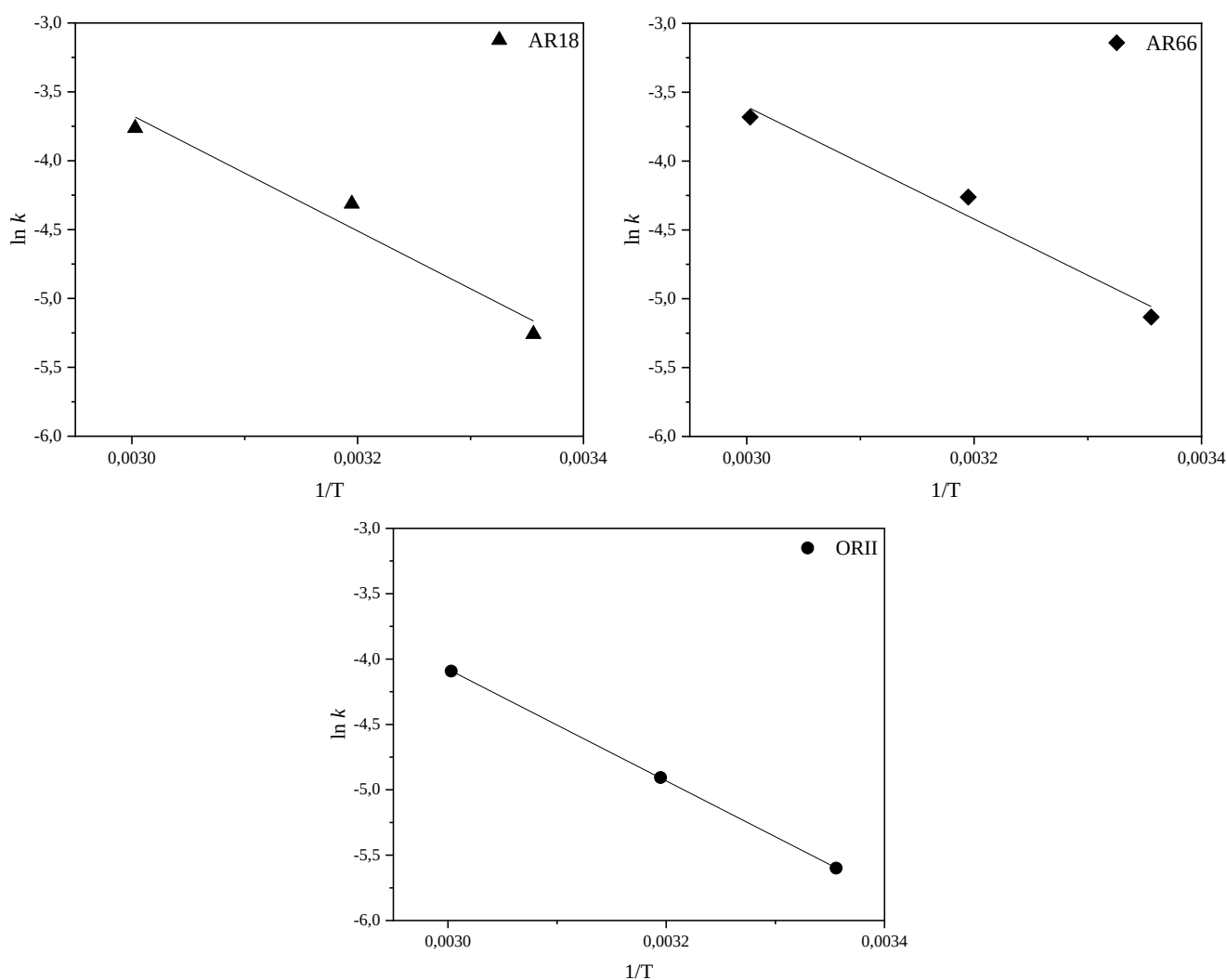
Abd-Ellatif *et al.* (2022) utilizaram nanofolhas de hidróxido com Zn e Co na fotodegradação do AR18 com uma concentração inicial de 30 mg.L^{-1} , a qual é aproximadamente 7 vezes menor que a utilizada neste trabalho, e encontraram um valor de k_1 a 60 °C de $0,030 \text{ min}^{-1}$, que é muito próximo ao encontrado neste trabalho.

Garcia-Segura e Brillas (2016) aplicaram o processo foto-eletro-Fenton para a degradação de uma série de corantes, monoazo (Acid Orange 7), diazo (Acid Red 151) e triazo (Direct Blue 71). As constantes cinéticas de primeira ordem encontradas pelos autores para os corantes similares aos estudados nesse trabalho são muito inferiores às encontradas neste

trabalho, sendo $3,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para a degradação do Acid Orange 7, $8,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para o Acid Red 151 e $1,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para o Disperse Blue 71 nas seguintes condições experimentais: 50 mg.L^{-1} de corante em uma solução de Na_2SO_4 de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,0005 \text{ mol.L}^{-1}$ de Fe^{2+} , $\text{pH} = 3$ e tempo reacional de 240 minutos e a temperatura de 35°C .

A Figura 16 apresenta o gráfico de Arrhenius para a determinação da energia de ativação para a degradação dos corantes azo AR18, AR66 e OR2 segundo o mecanismo foto-Fenton.

Figura 16 — Gráfico de Arrhenius para a degradação via foto-Fenton do AR18. $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$; $[\text{AR18}]_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 60 \text{ mg.L}^{-1}$; pot. UV = 7 W; $\text{pH} = 3,0$; tempo reacional = 180 minutos.



Fonte: Autor (2023).

Os valores das energias de ativação encontrados a partir dos gráficos de Arrhenius para a degradação dos corantes AR18, AR66 e OR2 estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 — Energias de ativação para a degradação dos corantes AR18, AR66, OR2 via mecanismo foto-Fenton. Catalisador: $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$; $[\text{AR18}]_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 60 \text{ mg.L}^{-1}$; pot. UV = 7 W; pH = 3,0; tempo reacional = 180 minutos.

AR18		AR66		OR2	
E_a (kJ.mol ⁻¹)	R^2	E_a (kJ.mol ⁻¹)	R^2	E_a (kJ.mol ⁻¹)	R^2
34,9	0,959	33,9	0,973	35,5	0,999

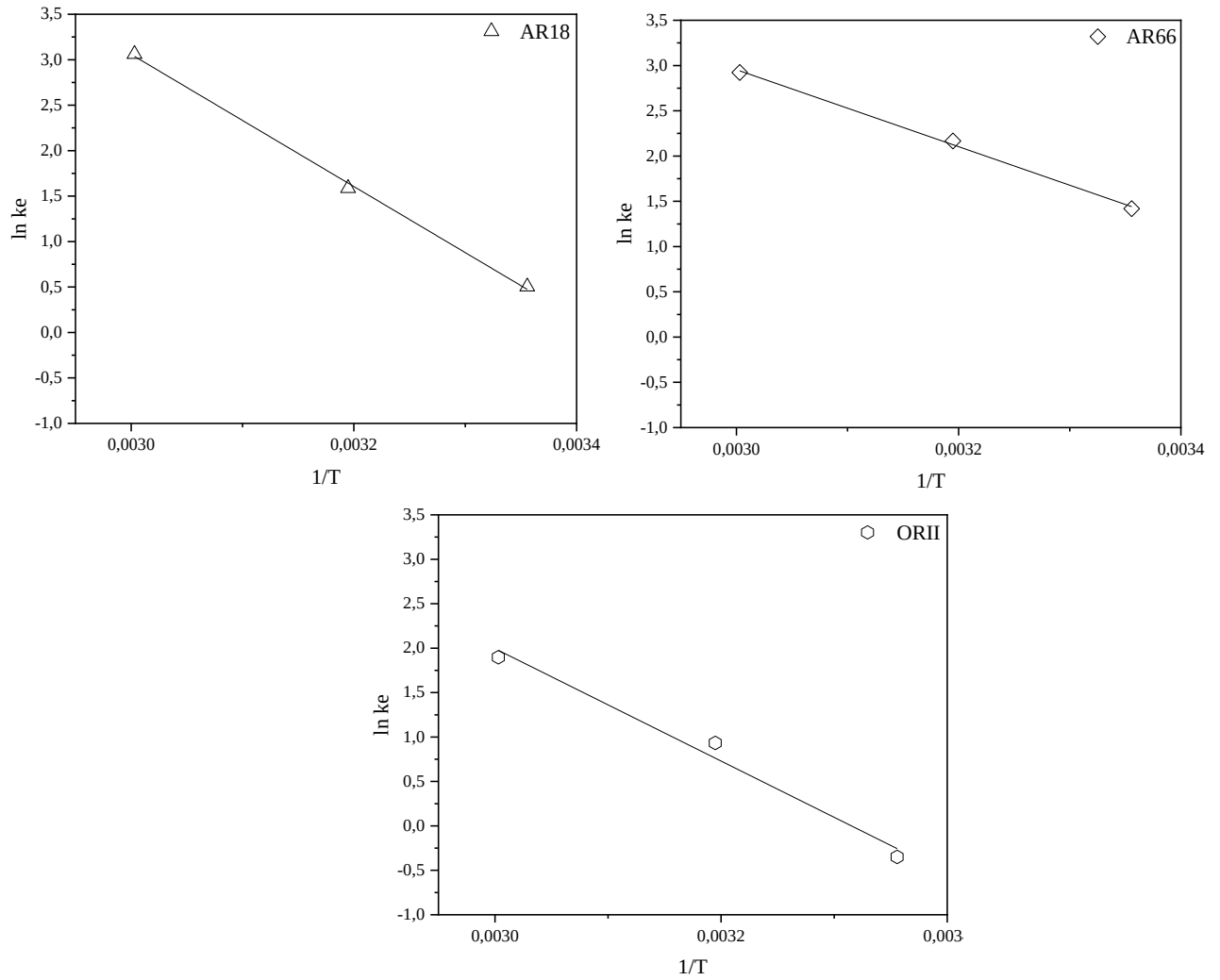
Fonte: Autor (2023).

A energia de ativação encontrado para a degradação do AR18 foi de 34,9 kJ.mol⁻¹, o qual é da ordem de grandeza do valor observado (47,3 kJ.mol⁻¹) por MACÍAS-QUIROGA *et al.*, 2020 para estudos de degradação do AR18 usando o sistema Co(II)/NaHCO₃/H₂O₂ em solução aquosa. O valor E_a encontrado para a degradação do AR66 foi de 33,5 kJ.mol⁻¹, o qual é próximo do observado para o AR18, denotando reatividades similares. A E_a estimada para o OR2 foi de 35,5 kJ.mol⁻¹, a qual superior a relatada por Huang *et al.* (2023) de 27,10 kJ.mol⁻¹ na degradação catalítica do OR2 usando um compósito de Cu-Co/C ativado por peroximonossulfato e inferior a encontrada por Rache *et al.* (2014) de 44,0 kJ.mol⁻¹ para este corante.

Os parâmetros de energia livre de Gibbs (ΔG), entropia (ΔS) e entalpia da reação (ΔH) foram estimados para compreender a espontaneidade da degradação foto-Fenton dos corantes AR18, AR66 e OR2. Os valores de ΔG , ΔS e ΔH estimados a partir do plot de van't Hoff estão apresentados na Figura 17 e Tabela 14.

Os gráficos apresentaram inclinação negativa e interceptação positiva no eixo y em todos os casos. Os valores de R^2 foram $> 0,98$ mostraram a boa correlação dos dados experimentais a interpretação de van't Hoff.

Figura 17 — Gráfico de van't Hoff para a degradação via foto-Fenton dos azos corantes AR18, AR66 e OR2. $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$; $[\text{Corante}]_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 60 \text{ mg.L}^{-1}$; pot. UV = 7 W; pH = 3,0; tempo reacional = 180 minutos.



Fonte: Autor (2023).

Tabela 14 — Parâmetros termodinâmicos para a degradação dos corantes AR18, AR66 e OR2 via processo foto-Fenton. Catalisador: $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$; $[\text{Corante}]_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 60 \text{ mg.L}^{-1}$; pot. UV = 7 W; pH = 3,0; tempo reacional = 180 minutos.

T (°C)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (kJ.mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)
AR18			
25	60,4	0,21	-1,25
40			-4,13
60			-8,48
AR66			
25	40,9	0,15	-3,51
40			-5,63
60			-8,72
OR2			
25	52,6	0,17	0,87
40			-2,43
60			-5,25

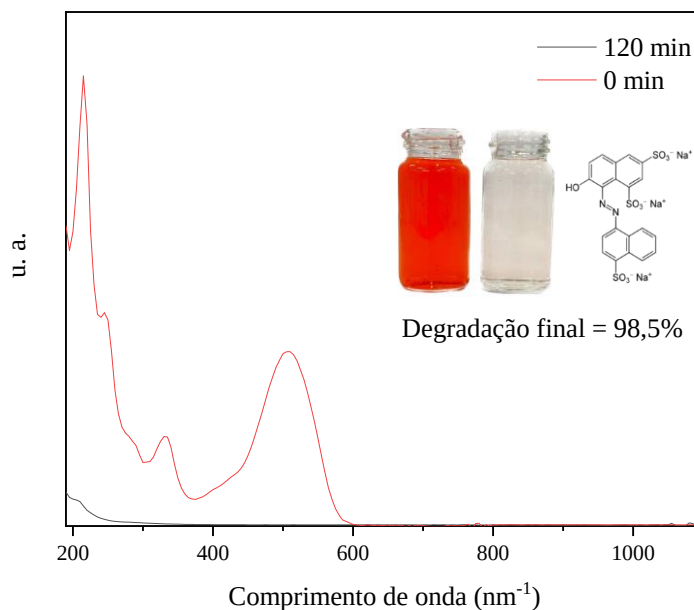
Fonte: Autor (2023).

Os valores da entalpia (ΔH) positivos demonstram que as reações de degradação dos corantes AR18, AR66 e OR2 foram todas endotérmicas, como também observado por ABOUGAMRA (2014) para a molécula do corante Acid Red 27. Os valores de entropia (ΔS) de $0,21 \text{ kJ.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ para o AR18; $0,15 \text{ kJ.mol.K}^{-1}$ para o AR66 e $0,17 \text{ kJ.mol.K}^{-1}$ para o OR2, sugerem que a reação se torna mais espontânea com o incremento da temperatura, como verificado por SHUCHI *et al.* (2021). Os valores de ΔG calculados para a degradação do corante AR66 são superiores em todas as temperaturas aos valores observados para o AR18, assim como deste para OR2, concordando com a ordem de degradação e cinética reacional relacionada anteriormente que foi do tipo: $\text{AR66} > \text{AR18} > \text{OR2}$.

5.4 Análise de coprodutos de degradação

A Figura 18 mostra os espectros de absorção molecular no UV-Vis do Acid Red 18 antes e após a degradação oxidativa foto-Fenton.

Figura 18 — Espectro de absorção no UV-Vis do corante Acid Red 18. Tempo de reação = 120 min; pH = 3,0; corante = 60 mg.L⁻¹, H₂O₂ = 30 mg.L⁻¹, Fe₃O₄ = 1,6 g.L⁻¹ e potência de radiação UV = 9 W.



Fonte: Autor (2023).

Em geral, observa-se que a remoção do corante é evidenciada pelo desaparecimento do pico cromóforo a 505 nm, essa banda de absorção se devido à transição $n \rightarrow \pi^*$ que correspondem ao cromóforo contendo ligação azo ($-N=N-$) e pela redução significativa (98,4%) da banda a 330 nm relacionada aos grupos naftalênicos estruturais, como relatado por (LUCAS *et al.*, 2013). Por outro lado, decaimentos de 97,4% e 95,9% dos picos em 245 nm e 215 nm foram encontrados, os quais embora significativos indicam a presença de compostos mais resistentes a oxidação (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009). Concordando com estes resultados, Azizi *et al.* (2015) observaram também a redução significativa dos picos em 505 nm, 245 nm e 330 nm após o tratamento combinado de reatores biológicos e Fenton do corante AR18 em águas residuárias.

Quanto as propriedades físico-químicas a amostra de corante do ensaio 1 com 98,5% de degradação foi escolhida para avaliação das propriedades ambientais após tratamento oxidativo. Para esta solução, o pH final após tratamento foi levemente elevado de 3,0 para 3,4 o que pode ser atribuído formação de intermediários e produtos mais alcalinos que causam elevação do pH (MIAO *et al.*, 2022). A remoção de DQO foi de 71,8%, correspondente a um valor final de 26,5 mg O₂/L, o qual atende a legislação vigente (Resolução de nº 02/2017 do COEMA) que

estabelece um limite de 200 mg.L⁻¹ de DQO para lançamento de águas residuárias em corpos receptores (CEARÁ, 2017).

A cor aparente residual foi de 12,5 uH, um valor ligeiramente menor que o requerido pela legislação brasileira da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (15 uH) (BRASIL, 2021). O residual de peróxido de hidrogênio encontrado foi de 3,1 mg.L⁻¹, uma concentração muito baixa para este tipo de aplicação e ferro lixiviado não foi detectado nas condições do ensaio e da análise.

6 CONCLUSÕES

A degradação do Acid Red 18 (AR18) em um efluente aquoso sintético foi investigada via planejamento fatorial a temperatura ambiente e a cinética e termodinâmicas reacionais foram relatadas em três temperaturas (25 °C, 40 °C e 60 °C) utilizando o processo foto-Fenton heterogêneo (Fe²⁺/H₂O₂/UV). O resultado de eficiência máxima obtido a 25 °C foi de 98,3% de degradação da molécula poluente para uma dosagem de catalisador de 1,6 g.L⁻¹, potência UV de 9W, peróxido de hidrogênio a 30 mg. L⁻¹ e concentração inicial de corante de 60 mg.L⁻¹. Essas concentrações podem ser consideradas baixas para este tipo de aplicação.

A metodologia de planejamento fatorial com superfície de resposta (MSR) permitiu determinar o efeito das variáveis iniciais de catalisador e potência UV sobre a eficiência de degradação do azo corante Acid Red 18.

Na modelagem do processo por MSR foi encontrado um modelo matemático com bom coeficiente de correlação ($R^2 > 0,99$), entretanto a equação proposta não foi capaz de permitir uma otimização das condições de entrada do processo oxidativo em estudo.

Estudos cinéticos e termodinâmicos foram conduzidos com o intuito de determinar os parâmetros (k_1 , E_a , ΔG , ΔS , ΔH) para a degradação dos azos corantes Acid Red 18 (AR18),

Acid Red 66 (AR66) e Orange 2 (OR2) A 25 °C, 40 °C e 60 °C. Em geral os valores de ΔG , ΔS , ΔH evidenciaram que o processo de degradação da série de corantes azo é espontâneo e endotérmico. A ordem de reatividade encontrada foi do tipo: AR66 > AR18 > OR2.

Os valores da constante cinética de primeira ordem para a degradação do Acid Red 18 variaram de 0,0052 min⁻¹ (25 °C) a 0,0232 min⁻¹ (60 °C) e a energia de ativação da oxidação foto-Fenton foi de 34,9 kJ.mol⁻¹. Para o Acid Red 66 os valores de k_1 variaram entre 0,0059 min⁻¹ e 0,0252 min⁻¹ com energia de ativação de 33,9 kJ.mol⁻¹. Para o OR2 os valores de k_1 apresentaram-se entre 0,0037 min⁻¹ a 0,0167 min⁻¹ na faixa de temperaturas investigada e a energia de ativação foi de 35,5 kJ.mol⁻¹.

No que se refere aos possíveis impactos ambientais gerados pelo tratamento oxidativo realizado, os resultados obtidos mostram uma perspectiva promissora. Além disso não se observaram novos produtos de degradação nos espectros UV-Vis levantados. Análises de demanda química de oxigênio (DQO) e cor aparente realizadas mostraram que as soluções tratadas se encontraram dentro do permitido para legislação estadual ambiental vigente.

REFERÊNCIAS

- ABD-ELLATIF, W. R.; MAHMOUD, N. G.; HASHEM, A. A.; EL-AIASHY, M. K.; EZZO, E. M.; MAHMOUD, S. A. Efficient photodegradation of E124 dye using two-dimensional Zn-Co LDH: Kinetic and thermodynamic studies. **Environmental Technology & Innovation**, v. 27, p. 102393, 2022.
- ABOU-GAMRA, Z. M. Kinetic and thermodynamic study for Fenton-like oxidation of amaranth red dye. **Advances in Chemical Engineering and Science**, v. 4, n. 03, p. 285-291, 2014.
- APHA; AWWA; WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21 ed. Washington: APHA, 2012.
- 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.
- AO, X.; ELORANTA, J.; HUANG, C.; SANTORO, D.; SUN, W.; LU, Z.; LI, C. Peracetic acid-based advanced oxidation processes for decontamination and disinfection of water: a review. **Water Research**, v. 188, p. 116479, 2021.
- ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C. e MALPASS, G. R. P. Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater. **Ambiente e Água**, v. 11, n. 2, p. 387- 401,

2016.

ARUNA; BAGOTIA, N.; SHARMA, A. K.; KUMAR, S. A review on modified sugarcane bagasse biosorbent for removal of dyes. **Chemosphere**, v. 268, p. 129309, 2021.

ASAITHAMBI, P.; SARAVANATHAMIZHAN, R.; MATHESWARAN, M. Comparison of treatment and energy efficiency of advanced oxidation processes for the distillery wastewater. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, n. 7, p. 2213-2220, 2014.

AZIZI, A.; MOGHADDAM, M. R. A.; MAKNOON, R.; KOWSARI, E. Innovative combined technique for high concentration of azo dye AR18 wastewater treatment using modified SBR and enhanced Fenton process as post treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 95, p. 255-264, 2015.

BABU, D. S.; SRIVASTAVA, V.; NIDHEESH, P.V.; KUMAR, M. S. Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes. **Science of the Total Environment**, v. 696, p. 133961, 2019.

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. 557-72, 2014.

BENKHAYA, S.; RABET, S. M'; HARFI, A. E. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 115, p. 107891, 2020.

BRIENZA, M.; KATSOYIANNIS, I. Sulfate radical technologies as tertiary treatment for the removal of emerging contaminants from wastewater. **Sustainability**, v. 9, n. 9, p. 1604, 2017.

CAO, Z.; ZUO, C.; WU, H. One step for synthesis of magnetic CuFe₂O₄ composites as photo-Fenton catalyst for degradation organics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 237, p. 121842, 2019.

CARREIRA-CASAS, A.; OTERO, P.; GARCIA-PEREZ, P.; GARCIA-OLIVEIRA, P.; PEREIRA, A. G.; CARPENA, M.; SORIA-LOPEZ, A.; SIMAL-GANDARA, J.; PRIETO, M. A. Benefits and drawbacks of ultrasound-assisted extraction for the recovery of bioactive compounds from marine algae. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 18, n. 17, p. 9153, 2021.

CASTRO, A. J. R.; MARQUES, S. P. D.; SOARES, J. M.; FILHO, J. M.; SARAIVA, G. D.; OLIVEIRA, A. C. Nanosized aluminum derived oxides catalysts prepared with different methods for styrene production. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 345-355, 2012.

CEARÁ. Superintendência Estadual Do Meio Ambiente. **Resolução COEMA nº 02, de 02 de fevereiro de 2017**. Fortaleza, 2017.

CEGARRA, J.; PUENTE, P.; VALLDEPERAS, J. **Fundamentos Científicos y Aplicados de la Tintura de Materias Textiles**. Barcelona: Universidade Politécnica de Barcelona, 1981.

756P.

COLLIVIGNARELLI, M.; PEDRAZZANI, R.; SORLINI, S.; ABBÀ, A.; BERTANZA, G. H₂O₂ based oxidation processes for the treatment of real high strength aqueous wastes. **Sustainability**, v. 9, n. 2, p. 244, 2017.

CHOWDHURY, P.; ELKAMEL, A.; RAY, A. K. Photocatalytic processes for the removal of dye. **Green Chemistry for Dyes Removal from Wastewater**, p. 119-137, 2015.

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

DATTA, C.; NAIDU, R.; YENKIE, M. K. N. Photo-oxidative degradation of synthetic organic pollutant p-nitrophenol. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 63, p. 518-521, 2004.

DANESHVAR, N.; KHATAEE, A. R. Removal of azo dye C.I. Acid Red 14 from contaminated water using Fenton, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe(II), UV/H₂O₂/Fe(III) and UV/H₂O₂/Fe(III)/Oxalate Processes: a comparative study. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 41, p. 315-328, 2006.

DEZOTTI, M. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers serviços editoriais, 2008. 354p.

DÍAZ-RODRÍGUEZ, D.; PALACIOS-ANTÓN, M. E.; SANTANA, R. M. R.; QUIROZ-FERNÁNDEZ, L. S.; GÓMEZ-SALCEDO, Y.; LUCENA, A. L. A.; NAPOLEÃO, D. C.; RODRIGUEZ-DIAZ, J. M. Comparative study of the degradation of the diclofenac drug using photo-peroxidation and heterogeneous photocatalysis with UV-C and solar radiation. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 231, n. 147, p. 1-12, 2020.

DOSTANIĆ, J.; HUŁ, M.; LONČAREVIĆ, D. Effect of substituents in hydroxyl radical-mediated degradation of azo pyridone dyes: theoretical approaches on the reaction mechanism. **Journal of Environmental Sciences**, v. 98, p. 14-21, 2020.

ELSAIDI, S. K.; SINNEWELL, M.A.; BANERJEE, D.; DEVARAJ, A.; KUKKADAPU, R. K.; DROUBAY, T. C.; NIE, Z.; KOVARIK, L.; VIJAYAKUMAR, M.; MANANDHAR, S.; NANDASIRI, M.; MCGRAIL, B. P.; THALLAPALLY, P. K. Reduced magnetism in core-shell magnetite@MOF composites. **Nano Lett.**, v. 17, p. 6968-6973, 2017.

FANG, Z. D.; ZHANG, K.; LIU, J.; FAN, J.Y.; ZHAO, Z. W. Fenton-like oxidation of azo dye in aqueous solution using magnetic Fe₃O₄-MnO₂ nanocomposites as catalysts. **Water Science and Engineering**, v. 10, p. 326-333, 2017.

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

FREITAS, K. R. **Caracterização e reuso de efluentes do processo de beneficiamento da indústria têxtil**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

FRIEDRICH, L. C.; ZANTA, C. L. P. S.; MACHULEK JUNIOR, A.; SILVA, V. O.; QUINA, F. H. Interference of inorganic ions on phenol degradation by the Fenton reaction. **Scientia Agricola**, v. 69, n. 6, p. 347-351, 2012.

GARCIA-SEGURA, S.; BRILLAS, E. Combustion of textile monoazo, diazo and triazo dyes by solar photoelectro-Fenton: decolorization, kinetics and degradation routes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 681-691, 2016.

GARCIA-SEGURA, S.; CENTELLAS, F.; ARIAS, C.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; CABOT, P. L.; BRILLAS, E. Comparative decolorization of monoazo, diazo and triazo dyes by electro-Fenton process. **Electrochimica Acta**, v. 58, p. 303-311, 2011.

GHASEMI, E.; ZIYADI, H.; AFSHAR, A. M.; SILLANPÄÄ, M. Iron oxide nanofibers: A new magnetic catalyst for azo dyes degradation in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 146-151, 2015.

GHOURECHIAN, F.; MOTAKEF-KAZEMI, N.; GHASEMI, E.; ZIYADI, H. Zn-based MOF-chitosan-Fe₃O₄ nanocomposite as an effective nano-catalyst for azo dye degradation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 106388, 2021.

GIWA, A., YUSUF, A., HAMMED A., BALOGUN, H. A.; SAMBUDI, N. S.; BILAD, M. R.; ADEYEMI, I.; CHAKRABORTY, S.; CURCIO, S. Recent advances in advanced oxidation processes for removal of contaminants from water: a comprehensive review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 146, p. 220-256, 2021.

GONZÁLEZ-GUTIÉRREZ, L. V.; GONZÁLEZ-ALATORRE, G.; ESCAMILLA-SILVA, E. M. Proposed pathways for the reduction of a reactive azo dye in an anaerobic fixed bed reactor. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 25, n. 3, p. 415-426, 2008.

GRASSI, P.; SALLA, J. S.; JAHN, S. L.; FOLETTO, E. L. Novel application of FeIn₂S₄ as an efficient photo-Fenton catalyst for degradation of Ponceau 4R in aqueous solution. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 19, n. 6, p. 5059-5070, 2021

GUNG, B. W.; TAYLOR, R. T. Parallel combinatorial synthesis of azo dyes: a combinatorial experiment suitable for undergraduate laboratories. **Journal of Chemical Education**, v. 81, n. 11, p. 1630, 2004.

HANAFI, M. F.; SAPAWE, N. A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol, Methyl Orange, and Remazol Brilliant Blue dyes. **Materials Today: Proceedings**, v. 31, p. 141-150, 2020.

HASHEMIAN, S. Fenton-like oxidation of Malachite Green solutions: kinetic and thermodynamic study. **Journal of Chemistry**, v. 2013, p. 1-7, 2013.

HASSANI, A.; KARACA, C.; KARACA, S.; KHATAEE, A.; AÇISLI, Ö.; YILMAZ, B.

Enhanced removal of Basic Violet 10 by heterogeneous sono-Fenton process using magnetite nanoparticles. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 42, p. 390-402, 2018.

HOLKAR, C. R., ANANDA J. J., DIPAK V. P., NARESH M. M., E ANIRUDDHA B. P. A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351-366, 2016.

HUANG, M.; XU, C.; WU, Z.; HUANG, Y.; LIN, J.; WU, J. Photocatalytic discolorization of Methyl Orange solution by Pt modified TiO₂ loaded on natural zeolite. **Dyes and Pigments**, v. 77, n. 2, p. 327-334, 2008.

HUANG, X.; LIU, C.; ZHANG, Z.; VASANTHAKUMAR, V.; AI, H.; XU, L.; FU, M.; YUAN, B. Stable Cu-Co/C carbon-based composites for efficiency catalytic degradation of Orange II by PMS: effect factors, application potential analysis, and mechanism. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 126, p. 307-316, 2023.

ISMAIL, G. A.; SAKAI, H. Review on effect of different type of dyes on advanced oxidation processes (AOPs) for textile color removal. **Chemosphere**, v. 291, p. 132906, 2022.

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

JAAFAR, N. F.; JALIL, A. A.; TRIWAHYONO, S.; MUHID, M. N. M.; SAPAWE, N.; SATAR, M. A. Hi.; ASAARI, H. Photodecolorization of Methyl Orange over α -Fe₂O₃-supported HY catalysts: the effects of catalyst preparation and dealumination. **Chemical Engineering Journal**, v. 191, p. 112-122, 2012.

JIAO, Y.; WAN, C.; BAO, W.; GAO, H.; LIANG, D.; LI, J. Facile hydrothermal synthesis of Fe₃O₄@cellulose aerogel nanocomposite and its application in Fenton-like degradation of Rhodamine B. **Carbohydrate Polymers**, v. 189, p. 371-378, 2018.

KADHOM, M.; ALBAYATI, N.; ALALWAN, H.; AL-FURAIJI, M. Removal of dyes by agricultural waste. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 16, p. 100259, 2020.

KANAKARAJU, D.; GLASS, B. D.; OELGEMÖLLER, M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 219, p. 189-207, 2018.

KAPOOR, R. T.; DANISH, M.; SINGH, R. S.; RAFATULLAH, M.; H.P.S., A. K. Exploiting microbial biomass in treating azo dyes contaminated wastewater: Mechanism of degradation and factors affecting microbial efficiency. **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, p. 102255, 2021.

KHAN, U. S.; RAHIM, A.; KHAN, N.; MUHAMMAD, N.; REHMAN, F.; AHMAD, K.; IQBAL, J. Aging study of the powdered magnetite nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 189, p. 86-89, 2017.

KHATAEE, A.; GHOLAMI, P.; SHEYDAEI, M. Heterogeneous Fenton process by natural

pyrite for removal of a textile dye from water: effect of parameters and intermediate identification. **Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, n. 1, p. 366-373, 2016.

KOKKINOS, P.; VENIERI, D.; MANTZAVINOS, D. Advanced oxidation processes for water and wastewater viral disinfection. A systematic review. **Food and Environmental Virology**, v. 13, n. 3, p. 283-302, 2021.

KULKARNI, A. A. Mass transfer in bubble column reactors: effect of bubble size distribution. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 7, p. 2205-2211, 2007.

KULIĽŇÁKOVÁ, A. Removal of pharmaceutical micropollutants from real wastewater matrices by means of photochemical advanced oxidation processes – a review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 53, p. 103727, 2023.

KUMARI, P.; KUMAR, A. Advanced oxidation process: a remediation technique for organic and non-biodegradable pollutant. **Results in Surfaces and Interfaces**, v. 11, p. 100122, 2023.

KUMAR, S.; BARUAH, S.; PUZARI, A. Poly(p-phenylenediamine)-based nanocomposites with metal oxide nanoparticle for optoelectronic and magneto-optic application. **Polymer Bulletin**, v. 77, n. 1, p. 441-457, 2020.

LANGLAIS, B.; RECKHOW, D. A.; BRINK, D. R. **Ozone in Water Treatment**. Nova York: Routledge, 1991. 592p.

LEGRINI, O.; OLIVEIROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.

LIU, Y.; AHMED, S.; LIU, B.; GUO, Z.; HUANG, W.; WU, X.; LI, S.; ZHOU, J.; LEI, Q.; LONG, C. Ethnobotany of dye plants in Dong communities of China. **Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine**, v. 10, n. 1, p. 23, 2014.

LIU, X.; ZHAO, T.; LIU, P.; CUI, P.; HU, P. Manufacture of nano graphite oxides derived from aqueous glucose solutions and in-situ synthesis of magnetite graphite oxide composites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 153, p. 202-208, 2015.

LI, X.; MA, F.; LI, Y.; ZHANG, H.; MIN, J.; ZHANG, X.; YAO, H. Enhanced mechanisms of electrocatalytic-ozonation of ibuprofen using a TiO₂ nanoflower-coated porous titanium gas diffuser anode: role of TiO₂ catalysts and electrochemical action in reactive oxygen species formation. **Chemical Engineering Journal**, v. 389, p. 124411, 2020.

LUCAS, M. S.; ALGARRA, M.; JIMÉNEZ-JIMÉNEZ, J.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; PERES, J. A. Catalytic activity of porous phosphate heterostructures-Fe towards Reactive Black 5 degradation. **International Journal of Photoenergy**, v. 2013, p. 1-6, 2013.

MACÍAS-QUIROGA, I. F.; ROJAS-MÉNDEZ, E. F.; GIRALDO-GÓMEZ, G. I.; SANABRIA-GONZÁLEZ, N. R. Experimental data of a catalytic decolorization of Ponceau 4R dye using the cobalt (II)/NaHCO₃/H₂O₂ system in aqueous solution. **Data in Brief**, v. 30, p. 105463, 2020.

MA, D.; YI, H.; LAI, C.; LIU, X.; HUO, X.; AN, Z.; LI, L.; FU, Y.; LI, B.; ZHANG, M.

Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 275, p. 130104, 2021.

MALAKOOTIAN, M.; SMITH, A. J.; GHARAGHANI, M. A.; MAHDIZADEH, H.; NASIRI, A.; YAZDANPANAH, G. Decoloration of textile Acid Red 18 dye by hybrid UV/COP advanced oxidation process using ZnO as a catalyst immobilized on a stone surface. **Desalination and Water Treatment**, v. 182, p. 385-394, 2020.

MAROUDAS, A.; PANDIS, P. K.; CHATZOPOULOU, A.; DAVELLAS, L. R.; SOURKOUNI, G.; ARGIRUSIS, C. Synergetic decolorization of azo dyes using ultrasounds, photocatalysis and photo-Fenton reaction. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 71, p. 105367, 2021.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, p. 105-145, 2009.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S.; REYNA, S.; CERRO-LÓPEZ, M.; BATTISTI, A.; QUIROZ, M. A. Electrochemical oxidation of oxalic acid in the presence of halides at boron doped diamond electrode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, p. 150-156, 2008.

MARUTHUPANDY, M.; MUNESWARAN, T.; VENNILA, T.; ANAND, M.; CHO, W.; QUERO, F. Development of chitosan decorated Fe₃O₄ nanospheres for potential enhancement of photocatalytic degradation of Congo Red dye molecules. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 267, p. 120511, 2022.

MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K. G.; DREWES, J. E.; HÜBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – a critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118-131, 2018.

MORADI, M.; VASSEGHIAN, Y.; KHATAEE, A.; KOBAYASHI, M.; ARABZADE, H.; DRAGOI, E. N. Service life and stability of electrodes applied in electrochemical advanced oxidation processes: a comprehensive review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 87, p. 18-39, 2020.

MOUSSET, E.; DOUDRICK, K. A review of electrochemical reduction processes to treat oxidized contaminants in water. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 22, p. 221-227, 2020.

MOUSSET, E.; OTURAN, N.; OTURAN, M. A. An unprecedented route of OH radical reactivity evidenced by an electrocatalytical process: ipso-substitution with perhalogenocarbon compounds. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 226, p. 135-146, 2018.

MURRIETA, M. F.; SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; NAVA, J. L. Mineralization of Acid Red 1 azo dye by solar photoelectro-Fenton-like process using electrogenerated HClO and photogenerated Fe(II). **Chemosphere**, v. 246, p. 125697, 2020.

NGUYEN, P Y, GILDA CARVALHO, MARIA A M REIS, E ADRIAN OEHMEN. A review of the biotransformations of priority pharmaceuticals in biological wastewater treatment processes. **Water Research**, v. 188, p.116-446, 2021.

NÚÑEZ, J.; YEBER, M.; CISTERNAS, N.; THIBAUT, R, MEDINA, P.; CARRASCO, C. Application of electrocoagulation for the efficient pollutants removal to reuse the treated wastewater in the dyeing process of the textile industry. **J. Hazard. Mater.**, v. 371, p. 705-711, 2019.

ÖZEN, A. S.; AVIYENTE, V.; TEZCANLI-GÜYER, G.; INCE, N. H. Experimental and modeling approach to decolorization of Azo Dyes by ultrasound: degradation of the hydrazone tautomer. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, n. 15, p. 3506-3516, 2005.

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

PATHAPATI, S. S.; MAZZEI, A. L.; JACKSON, J. R.; OVERBECK, P.K.; BENNETT, J. P.; COBAR, C. M. Optimization of mixing and mass transfer in in-line multi-jet ozone contactors using computational fluid dynamics. **Ozone: Science & Engineering**, v. 38, n. 4, p. 245-252, 2016.

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

PAZ, C. B.; ARAÚJO, R. S.; OTON, L. F.; OLIVEIRA, A. C.; SOARES, J. M.; MEDEIROS, S. N.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; RODRÍGUEZ-AGUADO, E. Acid Red 66 Dye Removal from aqueous solution by Fe/C-based composites: adsorption, kinetics and thermodynamic studies. **Materials**, v. 13, n. 5, p. 1107, 2020.

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

POSHTIRI, N. I.; KOOHI, A. D.; PIRBAZARI, A. E.; SARAEI, F. E. K. Catalytic activity of magnetite fish-scales and tea-waste as heterogeneous photo-Fenton catalysts for removal of Methyl Orange through Cu (II) adsorption. **Materials Chemistry and Physics**, v. 290, p. 126525, 2022.

QUIÑONES-MURILLO, D. H.; ARIZA-REYES, A. A.; ARDILA-VÉLEZ, L. J. Some kinetic and synergistic considerations on the oxidation of the azo compound Ponceau 4R by solar-mediated heterogeneous photocatalytic ozonation. **Desalination and Water Treatment**, v. 170, p. 61-74, 2019.

RACHE, M. L.; GARCÍA, A. R.; ZEA, H. R.; SILVA, A. M.T.; MADEIRA, L. M.; RAMÍREZ, J. H. Azo-dye Orange II degradation by the heterogeneous Fenton-like process using a zeolite Y-Fe catalyst-kinetics with a model based on the Fermi's equation. **Applied**

Catalysis B: Environmental, v. 146, p. 192-200, 2014.

RASHEED, R.T.; AL-ALGAWI, S.D.; KAREEM, H.H.; MANSOOR, H.S. Preparation and characterization of hematite iron oxide (α -Fe₂O₃) by sol-gel method. **Chemical Sciences Journal**, v. 9, n. 4, p. 1000197, 2018.

RAWAT, D.; SHARMA, R. S.; KARMAKAR, S.; ARORA, L. S.; MISHRA, V. Ecotoxic potential of a presumably non-toxic azo dye. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, p. 528-537, 2018.

REDDY, N. R.; REDDY, P. M.; JUNG, J. H.; JOO, S. W. Construction of various morphological ZnO-NiO S-scheme nanocomposites for photocatalytic dye degradation. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 146, p. 110107, 2022.

REDDY, Y. S.; MAGDALANE, C. M.; KAVIYARASU, K.; MOLA, G. T.; KENNEDY, J.; MAAZA, M. Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of Acid Blue 9 and Safranin O from aqueous solutions by MgO decorated FLG coated Fuller's Earth. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 123, p. 43-51, 2018.

RIAL, J. B.; FERREIRA, M. L. Challenges of dye removal treatments based on IONzymes: beyond heterogeneous Fenton. **Journal of Water Process Engineering**, v. 41, p. 102065, 2021.

ROUT, K.; MOHAPATRA, M.; LAYEK, S.; DASH, A.; VERMA, H. C.; ANAND, S. The influence of precursors on phase evolution of nano iron oxides/oxyhydroxides: optical and magnetic properties. **New Journal of Chemistry**, v. 38, p. 3492-3506, 2014.

RUEDA-MÁRQUEZ, J. J.; LEVCHUK, I.; MANZANO, M.; SILLANPÄÄ, M. Toxicity reduction of industrial and municipal wastewater by advanced oxidation processes (Photo-Fenton, UVC/H₂O₂, Electro-Fenton and Galvanic Fenton): A review. **Catalysts**, v. 10, n. 6, p. 612, 2020.

SANTANA, C. S.; RAMOS, M. D. N.; VELLOSO, C. C. V.; AGUIAR, A. Kinetic Evaluation of dye decolorization by Fenton processes in the presence of 3-Hydroxyanthranilic Acid. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 16, n. 9, p. 1602, 2019.

SARATALE, R.G.; SARATALE, G.D.; CHANG, J.S.; GOVINDWAR, S.P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, n. 1, p. 138-157, 2011.

SELVARAJ, V.; KARTHIKA, T. S.; MANSIYA, C.; ALAGAR, M. An over review on recently developed techniques, mechanisms and intermediate involved in the advanced azo dye degradation for industrial applications. **Journal of Molecular Structure**, v. 1224, p. 129195, 2021.

SERRANO-MARTÍNEZ, A.; MERCADER-ROS, M. T.; MARTÍNEZ-ALCALÁ, I.; LUCAS-ABELLÁN, C.; GABALDÓN, J. A.; GÓMEZ-LÓPEZ, V. M. Degradation and toxicity evaluation of azo dye Direct Red 83: 1 by an advanced oxidation process driven by

pulsed light. **Journal of Water Process Engineering**, v. 37, p. 101530, 2020.

SHAN, C.; XU, Y.; HUA, M.; GU, M.; YANG, Z.; WANG, P.; LU, Z.; ZHANG, W.; PAN, B. Mesoporous Ce-Ti-Zr ternary oxide millispheres for efficient catalytic ozonation in bubble column. **Chemical Engineering Journal**, v. 338, p. 261-270, 2018.

SHARMA, S.; KAPOOR, S.; CHRISTIAN, R. A. Effect of Fenton process on treatment of simulated textile wastewater: optimization using response surface methodology. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 14, n. 8, p. 1665-1678, 2017.

SHIN, S.; YOON, H.; JANG, J. Polymer-encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts. **Catalysis Communications** v. 10, n. 2, p. 178-182, 2008.

SHUCHI, S. B.; SUHAN, M. B. K.; HUMAYUN, S. B.; HAQUE, M. E.; ISLAM, M. S. Heat-activated potassium persulfate treatment of Sudan Black B dye: degradation kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Water Process Engineering**, v. 39, p. 101690, 2021.

SOBANA, N; SWAMINATHAN, M. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of acid red 18 by ZnO. **Separation and Purification Technology**, v. 56, p. 101-107, 2007.

STEFAN, M. I. Advanced oxidation processes for water treatment - fundamentals and applications. **Water Intelligence Online**, v. 16, p. 9781780407197, 2017.

STOI, M.; ISTRATI, R.; PĂCURARIU, C. Investigation of magnetite nanoparticles stability in air by thermal analysis and FTIR spectroscopy. **Journal Thermal Analysis Calorimetry**, v. 125, p. 1185-1198, 2016.

TANG, X.; LI, Z.; LIU, K.; LUO, X.; HE, D.; AO, M.; PENG, Q. Sulfidation modified Fe₃O₄ nanoparticles as an efficient Fenton-like catalyst for azo dyes degradation at wide pH range. **Powder Technology**, v. 376, p. 42-51, 2020.

TUFAIL, A.; PRICE, W. E.; MOHSENI, M.; PRAMANIK, B. K.; HAI, F. I. A critical review of advanced oxidation processes for emerging trace organic contaminant degradation: Mechanisms, factors, degradation products, and effluent toxicity. **Journal of Water Process Engineering**, v. 40, p. 101778, 2021.

TUNÇ, S.; GÜRKAN, T.; DUMAN, O. On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton process. **Chemical Engineering Journal**, v. 181-182, p. 431-442, 2012.

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

WANG, B.; ZHANG, H.; MENG, Q.; REN, H.; XIONG, M.; GAO, C. The enhancement of ozone-liquid mass transfer performance in a PTFE hollow fiber membrane contactor using ultrasound as a catalyzer. **Rsc Advances**, v. 11, n. 23, p. 14017-14028, 2021.

WANG, W. M.; LI, X.; DU, X.; WU, Q. Y. A feasible approach for azo dye degradation using

natural magnetite in heterogeneous Fenton oxidation. **Water Cycle**, v. 3, p. 100-105, 2022.

WANG, Y.; WANG, H.; WANG, X.; XIAO, Y.; ZHOU, Y.; SU, X.; CAI, J.; SUN, F. Resuscitation, isolation and immobilization of bacterial species for efficient textile wastewater treatment: a critical review and update. **Science of the Total Environment** v. 730, p. 1-11, 2020.

WAQAS, S.; BILAD, M. R.; MAN, Z.; WIBISONO, Y.; JAAFAR, J.; MAHLIA, T. M. I.; KHAN, A. L.; ASLAM, M. Recent progress in integrated fixed-film activated sludge process for wastewater treatment: a review. **Journal of Environmental Management** v. 268, p. 1-18, 2020.

WAZIR, M. B.; DAUD, M.; ALI, F.; AL-HARTHI, M. A. Dendrimer assisted dye-removal: a critical review of adsorption and catalytic degradation for wastewater treatment. **Journal of Molecular Liquids**. v. 315, p. 1-18, 2020.

WEI, J.; SHEN, W. FeOOH quantum dot decorated flower-like WO₃ microspheres for visible light driven photo-Fenton degradation of methylene blue and acid red-18. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 643, p. 128754, 2022.

WORLD HEALTH ORGANIZATION; UN-HABITAT. Progress on wastewater treatment - Piloting the monitoring methodology and initial findings for SDG indicator 6.3.1, 2018.

YAKAMERCAN, E.; BHATT, P.; AYGUN, A.; ADESOPE, A. W.; SIMSEK, H. Comprehensive understanding of electrochemical treatment systems combined with biological processes for wastewater remediation. **Environmental Pollution**, v. 330, p. 121680, 2023.

YAN, Q.; ZHANG, J.; XING, M. Cocatalytic Fenton reaction for pollutant control. **Cell Reports Physical Science**, v. 1, n. 8, p. 100149, 2020.

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

ZANCHETTIN, G.; FALK, G. S.; GONZÁLEZ, S. Y. G.; HOTZA, D. High performance magnetically recoverable Fe₃O₄ nanocatalysts: fast microwave synthesis and photo-Fenton catalysis under visible-light. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 166, p. 108438, 2021.

ZHANG, C.; MO, Z.; ZHANG, P.; FENG, C.; GUO, R. Facile synthesis of porous carbon@Fe₃O₄ composites and their applications in wastewater treatment. **Materials Letters**, v. 106, p. 107-110, 2013.

ZHANG, C.; YU, Y. WEI, H.; LI, K. In situ growth of cube-like AgCl on montmorillonite as an efficient photocatalyst for dye (Acid Red 18) degradation. **Applied Surface Science**, v. 456, p. 577-585, 2018.

ZHANG, S.; LI, J.; WEN, T.; XU, J.; WANG, X. Magnetic Fe₃O₄@NiO hierarchical structures: preparation and their excellent As(v) and Cr(vi) removal capabilities. **Rsc Advances**, v. 3, n. 8, p. 2754, 2013.

ZHOU, L.; MA, J; ZHANG, H.; SHAO, Y.; LI, Y. Fabrication of magnetic carbon composites from peanut shells and its application as a heterogeneous Fenton catalyst in removal of methylene blue. **Applied Surface Science** v. 324, p. 490-498, 2015.

ZHOU, Y.; SHEN, J.; BAI, Y.; LI, T.; XUE, G. Enhanced degradation of Acid Red 73 by using cellulose-based hydrogel coated Fe_3O_4 nanocomposite as a Fenton-like catalyst. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 152, p. 242-249, 2020.

ANEXO

ANEXO 1 — Curvas de calibração para os corantes AR18, AR66 e OR2 em solução aquosa.

