

## DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DO CORANTE PONCEAU 4R EM SOLUÇÃO AQUOSA VIA PROCESSO FOTO-FENTON SOBRE MAGNETITA

JACKSON ANDERSON SENA RIBEIRO, GLORIA MARIA MARINHO SILVA, WALESKA MARTINS ELOI,  
BRUNO CÉSAR BARROSO SALGADO, RINALDO DOS SANTOS ARAÚJO

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)  
<jacksonsenaribeiro@gmail.com>, <gloriamarinho@ifce.edu.br>, <waleska@ifce.edu.br>,  
<brunocesar@ifce.edu.br>, <rinaldo@ifce.edu.br>  
DOI: 10.21439/conexoes.v19.3442

**Resumo.** Águas residuárias contendo moléculas corantes apresentam alta toxicidade e representam sérios riscos aos ecossistemas aquáticos. Entre as tecnologias aplicadas para o tratamento de efluentes aquosos coloridos, os processos oxidativos avançados se sobressaem pela degradação não-seletiva de uma ampla variedade de poluentes. Neste contexto, o processo *foto-Fenton* heterogêneo se destaca em função do alto rendimento de degradação e facilidade de recuperação do catalisador. Assim, neste trabalho avaliou-se a eficiência de degradação do corante *Ponceau 4R* a temperatura ambiente ( $25,^{\circ}\text{C}$ ) e pH ácido ( $\text{pH} = 3,0$ ) utilizando magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) como catalisador. Os ensaios experimentais foram realizados segundo um planejamento fatorial do tipo *Box-Behnken* com superfície de resposta que avaliou os efeitos das concentrações iniciais de catalisador, de corante, de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e da potência de radiação UV sobre a eficiência de degradação da molécula azo. Experimentalmente foram encontradas degradações de 52,1% a 97,9% para concentrações de corante entre 30,  $\text{mg, L}^{-1}$  e 90,  $\text{mg, L}^{-1}$  utilizando concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 30,  $\text{mg, L}^{-1}$  a 70,  $\text{mg, L}^{-1}$ , catalisador de 0,4,  $\text{g, L}^{-1}$  a 1,2,  $\text{g, L}^{-1}$  sob potências de radiação UV de 7, W a 9, W. Em geral, os resultados obtidos mostram o caráter promissor do processo *foto-Fenton* usando magnetita de fácil preparação e baixo custo na degradação de azo corantes em solução aquosa.

**Palavras-chave:** ponceau 4R; foto-fenton; magnetita; planejamento fatorial; degradação.

## OXIDATIVE DEGRADATION OF PONCEAU 4R AZO DYE IN AQUEOUS SOLUTION BY HETEROGENEOUS PHOTO-FENTON PROCESS WITH MAGNETITE

**Abstract.** Colored wastewaters are highly toxic and constitutes a serious risk to aquatic ecosystems. Among the technologies applied for the treatment of colored aqueous effluents, advanced oxidative processes stand out for the non-selective degradation of a wide variety of pollutants. In this context, the heterogeneous photo-Fenton process is distinguished by the high oxidative yield associated with the ease of catalyst recovery. Thus, in this work, the degradation efficiency of the Ponceau 4R dye was evaluated at room temperature ( $25,^{\circ}\text{C}$ ) and acid medium ( $\text{pH} = 3,0$ ) using magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) as catalyst. The experimental tests were carried out according to a Box-Behnken-type factorial design with response surface that evaluated the effects of initial concentrations of catalyst, dye,  $\text{H}_2\text{O}_2$  and UV radiation power on the degradation of azo molecule. Experimentally, degradations of 52.1% to 97.9% were found for dye concentrations between 30,  $\text{mg, L}^{-1}$  and 90,  $\text{mg, L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentrations from 30,  $\text{mg, L}^{-1}$  to 70,  $\text{mg, L}^{-1}$  and catalyst from 0.4,  $\text{g, L}^{-1}$  to 1.2,  $\text{g, L}^{-1}$ , under UV radiation power from 7, W to 9, W. In general, the results obtained show the promising nature of the photo-Fenton process using magnetite of facile synthesis and low cost in the degradation of azo dyes in aqueous solution.

**Keywords:** ponceau 4R; heterogenous photo-fenton; magnetite; factorial design; degradation



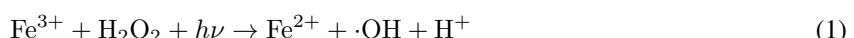
## 1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é um importante setor industrial na economia global, no entanto em sua operação descarta grandes volumes de efluentes coloridos, os quais contêm diversos compostos químicos com estruturas complexas e geralmente tóxicos (Kadhom *et al.*, 2020). Os efluentes industriais contendo substâncias corantes tem características como altos níveis de: alcalinidade, demanda biológica de oxigênio, demanda química de oxigênio e de sólidos totais dissolvidos (Shrivastava; Singh, 2021). Os efeitos adversos dos corantes incluem irritação de pele e carcinogênese em seres humanos, diminuição da atividade fotossintética em organismos aquáticos e perturbação do equilíbrio dos ecossistemas (Aruna; Sharma; Kumar, 2021).

Kadhom *et al.* (2020) estima que podem ser utilizados pela indústria cerca de 100.000 tipos de corantes, os quais tem maior aplicação no setor têxtil. Hanafi e Sapawe (2020) relatam que aproximadamente 15% da produção total mundial de corantes é lançada nos corpos hídricos, o que afeta negativamente o ecossistema aquático.

Entre as tecnologias mais aplicadas para tratamento de efluentes coloridos, os Processos Oxidativos Avançados (POA) estão entre as mais utilizadas devido a seu custo-benefício (Manna; Sen, 2022). Os POA promovem a geração no meio de espécies muito reativas, tais como os radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), hidroperóxido ( $\text{HO}_2^-$ ) e superóxido ( $\cdot\text{O}_2^-$ ). Os radicais  $\cdot\text{OH}$  são não-seletivos e capazes de destruir uma imensa gama de compostos em sistemas aquosos, sendo assim altamente eficientes na mineralização de poluentes recalcitrantes (Nidheesh *et al.*, 2022).

Um dos POA mais amplamente citado na literatura envolve o processo Fenton. Os sistemas Fenton envolvem a geração  $\cdot\text{OH}$  a partir de íons de  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Cheng *et al.*, 2023). Outro processo comumente utilizado para gerar radicais hidroxila é a cisão fotolítica de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizando luz UV. Neste caso, lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão são o tipo mais comum de fonte luminosa utilizada nos POA (Serrano-Martínez *et al.*, 2020). Os sistemas  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  (Equação 1) e  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  (Equação 2) combinados dão origem ao processo foto-Fenton, o qual apresenta incremento na produção de radicais hidroxila (3 mols) para a oxidação não-seletiva de substratos orgânicos (Babuponnusami; Muthukumar, 2014).



Particularmente, o corante *azo Ponceau 4R* é relacionado como substância agravante da asma e insônia e pode aumentar a hiperatividade em crianças (Bolel; Mahapatra; Halder, 2012). O *Ponceau 4R* é classificado como corante cancerígeno em países, como Estados Unidos, Noruega e Finlândia e está listado como uma substância proibida pela *Food and Drug Administration* (FDA) (Li; Lei, 2012). A presença dessa substância em elevadas concentrações é preocupante constituindo interesse científico a sua degradação ou remoção em efluentes coloridos.

Assim, o presente trabalho se propõe a avaliar a degradação em meio aquoso do azo corante *Ponceau 4R* segundo o processo *foto-Fenton* heterogêneo usando magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) como catalisador. A magnetita é um típico material magnético de simples preparação e fácil separação em processos químicos.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

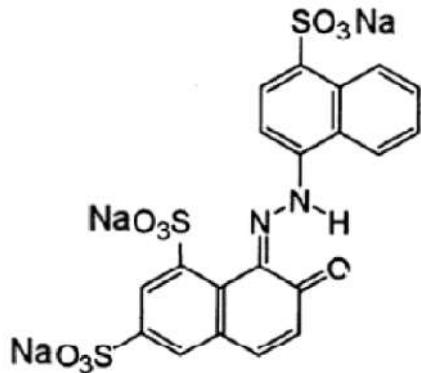
### 2.1 Reagentes

O azo corante *Ponceau 4R* puro ( $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$ , 604,48 g mol $^{-1}$ ), monoazo e trissulfonato, conhecido comercialmente como *New Coccine* ou *Acid Red 18*, foi fornecido pela Acros Organics® e utilizado sem qualquer processo de purificação adicional.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (99%),  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (99%) e  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28%) foram fornecidos pela Vetec®.  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (m/m) estabilizado, de grau analítico, foi fornecido pela Exodo Científica®. O oxidante foi submetido à avaliação do teor de peróxido de hidrogênio por permanganatometria antes do uso.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , de grau analítico, fornecido pela Vetec®, foi usado no ajuste do pH das soluções.

### 2.2 Preparação e caracterização do catalisador

A síntese do nanocompósito magnético foi realizada por precipitação alcalina de acordo com metodologia adaptada de Liu *et al.* (2015) utilizando sulfato ferroso heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), sulfato férrico ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) e hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). O material foi caracterizado por difração de raios X (XRD) em difratômetro de

**Figura 1:** Molécula do corante *azo Ponceau 4R*.



Fonte: Adaptado de [worlddyeverity.com](http://worlddyeverity.com) (2023).

raios-X Rigaku Mini Flex II com radiação de  $\text{CuK}\alpha$  de  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ . A composição superficial por EDS foi determinada em microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 FEG (SEM). Os espectros no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em espectrofotômetro Spectrum 100 FTIR da Perkin Elmer usando pastilha de KBr e leituras entre  $500\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ . As propriedades estruturais foram estimadas por adsorção de  $\text{N}_2$  a  $77 \text{ K}$  em um ASAP 2420 da Micromeritics. As análises de potencial zeta e distribuição do tamanho de partículas foram realizadas em equipamento Zetasizer Nano S da Malvern. Por fim, as propriedades magnéticas do catalisador foram determinadas em magnetômetro de amostra vibrante (VSM) usando equipamento Mini 5T Cryogenic Ltd. Detalhes da síntese e caracterização da magnetita podem ser encontrados em trabalho anterior dos autores (Paz *et al.*, 2020).

### 2.3 Estudos de oxidação foto-Fenton

Nos estudos de degradação *foto-Fenton* do corante *Ponceau 4R* foram avaliados os efeitos das variáveis experimentais de: concentração de corante, concentração de catalisador, concentração do oxidante químico ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e potência de radiação UV, a partir de um planejamento fatorial do tipo *Box-Behnken Design (BBD)* com metodologia de superfície de resposta (*Response Surface Methodology – RSM*). Este design experimental caracteriza-se como delineamento rotacional que avalia três níveis de cada variável experimental e não dispõe de pontos axiais. A eficiência de degradação ( $E_{\text{Degr.}}$ ) foi escolhida como resposta experimental do estudo fatorial, sendo calculada a partir da concentração residual de *Ponceau 4R* (Equação 3), a qual foi determinada por espectrofotometria no UV-Vis a  $505 \text{ nm}$  utilizando uma curva de calibração do corante.

$$E_{\text{Degr.}}(\%) = \left( \frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) \times 100 \quad (3)$$

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

Os experimentos foram realizados em um reator cilíndrico em vidro com altura de  $13 \text{ cm}$  e diâmetro de  $6,5 \text{ cm}$  com volume reacional de  $45 \text{ cm}^3$ . Ar atmosférico com vazão de  $180 \pm 20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  foi borbulhado para a agitação do meio reacional.

A Tabela 1 apresenta o domínio experimental das variáveis definidas para o estudo de degradação *foto-Fenton* heterogêneo do corante *Ponceau 4R*. Todos os ensaios foram realizados em duplicata e a matriz de experimentos está descrita na Tabela 2. Os valores das variáveis foram definidos a partir das condições experimentais relatadas por Fang *et al.* (2017) e Wang *et al.* (2022) e ensaios preliminares executados em bancada.

### 2.4 Caracterização das soluções após tratamento

A análise dos produtos e subprodutos de degradação foi realizada a partir de varreduras da absorção molecular das soluções após os tratamentos oxidativos realizados. Os espectros na região do UV-Vis foram obtidos em

DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DO CORANTE PONCEAU 4R EM SOLUÇÃO AQUOSA VIA PROCESSO FOTO-FENTON SOBRE MAGNETITA

**Quadro 1:** Domínio experimental na oxidação avançada foto-Fenton do corante Ponceau 4R sobre  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Variável	Unidade	Variável codificada	Nível		
			-1	0	+1
Concentração de catalisador	$\text{gL}^{-1}$	$x_1$	0,4	0,8	1,2
Concentração de corante	$\text{mgL}^{-1}$	$x_2$	30	90	150
Concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{mgL}^{-1}$	$x_3$	30	50	70
Potência de radiação UV	W	$x_4$	5	7	9

Fonte: Autores (2023).

espectrofotômetro Evolution 60S da *Thermo Scientific* para uma faixa espectral entre 190 e 1000 nm. A demanda química de oxigênio (DQO) residual foi realizada conforme o método oficial 5220 D (refluxo fechado e análise colorimétrica) descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012). A cor aparente final foi determinada em colorímetro visual modelo DLNH-100 marca DEL LAB® e o pH foi determinado em potenciômetro *Thermo Scientific Orion Dual Star*. O residual de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi estimado por permanganometria e a concentração de ferro lixiviado foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização do catalisador

Como apresentado em trabalho anterior (Paz *et al.*, 2020), o sólido mostra um padrão da fase cúbica do espinélio inverso do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) com picos em  $2\theta = 35,4^\circ$  e  $62,7^\circ$  atribuídos à fase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maghemita) em posições semelhantes aos da magnetita (Castro *et al.*, 2012). Outros picos pouco cristalinos mostraram a presença das fases:  $\alpha\text{-FeO(OH)}$  da goetita de estrutura hexagonal e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  da hematita. A composição do catalisador por DRX mostrou que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  é a fase predominante com cerca de 70% das contribuições.

A análise por FTIR do sólido sintetizado mostrou bandas a  $3320 \text{ cm}^{-1}$  e  $1615 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 2), 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 na amostra em aproximadamente  $530 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações das ligações Fe-O em posições tetraédricas e octaédricas de magnetita (Kumar; Baruah; Puzari, 2020). As bandas em  $903 \text{ cm}^{-1}$  e  $800 \text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas às vibrações associadas ao alongamento e à flexão dos grupos O-H na estrutura da goetita (Stoi; Istrati; Păcurariu, 2016).

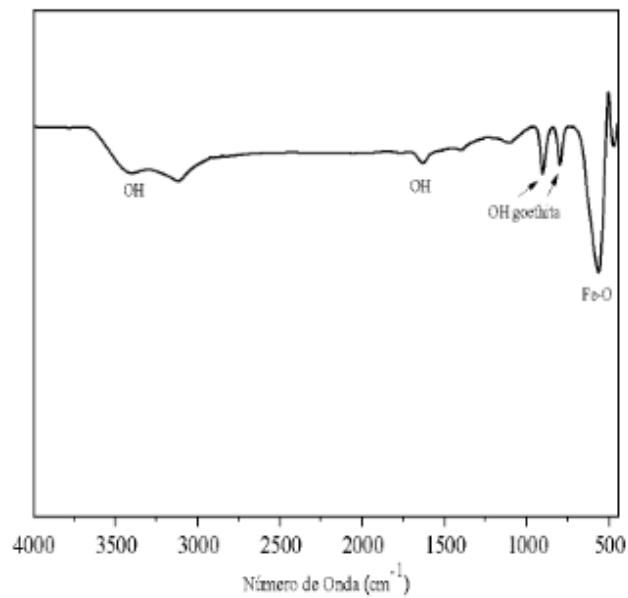
A análise textural revelou que a magnetita sintetizada exibe uma isoterma do tipo IV com loop de histerese H4, típico dos materiais mesoporosos (Reddy *et al.*, 2018; Paz *et al.*, 2020). Os valores dos parâmetros superficiais mostraram uma área superficial BET de  $163 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , diâmetro de poros de  $27 \text{ \AA}$  e volume de poros de  $0,23 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ , os quais são próximos aos relatados por Khan *et al.* (2017). A composição estimada por EDS indicou teores de ferro e oxigênio de 73,1% e 23,9%, respectivamente, os quais são próximos da composição teórica dos óxidos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (72,4% de ferro e 27,6% de oxigênio) e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (69,9% de ferro e 30,1% de oxigênio). O catalisador apresentou magnetização de 58 emu/g, a qual é inferior ao valor de  $92 \text{ emu g}^{-1}$  para o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  relatado por Elsaidi *et al.* (2017). Esta redução pode estar associada à presença das fases maghemita, hematita e goetita na composição, as quais possuem um magnetismo inferior (Paz *et al.*, 2020).

As análises de potencial zeta e tamanho médio de partículas realizadas nesta pesquisa (Figura 3) indicaram uma carga positiva de +8,4 mV em meio ácido ( $\text{pH} = 3,0$ ) e tamanho de partículas de aproximadamente 376,7 nm; na faixa das nanodimensões. Este potencial positivo superficial favorece a atração dos grupos carregados negativamente na molécula corante, incrementando o mecanismo oxidativo (Paz *et al.*, 2020).

#### 3.2 Estudos de oxidação foto-Fenton heterogênea

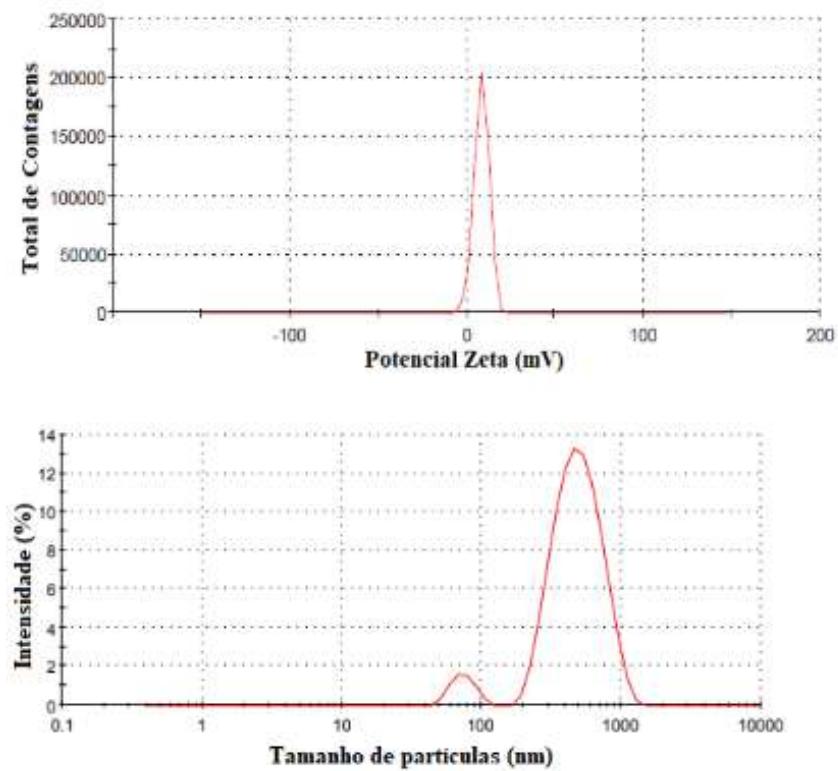
As degradações do azo corante Ponceau 4R apresentaram-se em uma faixa de 13,8% e 97,9% (Tabela 3) nas condições investigadas. Para uma concentração elevada de corante ( $150 \text{ mg L}^{-1}$ ) a eficiência

**Figura 2:** Espectro FTIR da magnetita sintetizada.



Fonte: Autores (2023).

**Figura 3:** Tamanho médio de partículas e potencial zeta para a magnetita sintetizada.



Fonte: Autores (2023).

DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DO CORANTE PONCEAU 4R EM SOLUÇÃO AQUOSA VIA PROCESSO FOTO-FENTON SOBRE MAGNETITA

**Quadro 2:** Matriz de experimentos usada na oxidação avançada foto-Fenton do corante Ponceau 4R sobre  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Experimento	Variável			
	$x_1$ (Catalisador, $\text{gL}^{-1}$ )	$x_2$ (Corante, $\text{mgL}^{-1}$ )	$x_3$ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{mgL}^{-1}$ )	$x_4$ (Potência UV, W)
1	-1	-1	0	0
2	-1	1	0	0
3	1	0	-1	0
4	1	0	1	0
5	0	0	-1	1
6	0	0	-1	-1
7	0	0	0	0
8	0	0	1	-1
9	0	1	0	-1
10	0	-1	0	-1
11	-1	0	0	-1
12	0	-1	0	1
13	0	0	0	0
14	0	1	1	0
15	-1	0	1	0
16	0	-1	1	0
17	0	1	0	1
18	-1	0	-1	0
19	0	-1	-1	0
20	1	0	0	1
21	0	1	-1	0
22	0	0	1	1
23	1	0	0	-1
24	1	-1	0	0
25	0	0	0	0
26	1	1	0	0
27	-1	0	0	1

Fonte: Autores (2023).

de degradação apresentou valores entre 13,8% e 81,8%. As degradações na menor concentração investigada de corante ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ) em qualquer condição experimental testada se mostraram superiores a 91,1%. Wei e Shen (2022) investigaram a degradação do Ponceau 4R utilizando a tecnologia foto-Fenton sobre microesferas de tungstênio revestidas com goetita ( $\text{FeOOH}$ ). Os resultados mostraram degradação de 92,9% utilizando uma concentração inicial de corante de  $60 \text{ mg L}^{-1}$ , catalisador de  $0,67 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  e potência UV de 495 W, os quais são inferiores aos obtidos nesse estudo mesmo com emprego de elevadas quantidades de oxidante e alta potência de luz UV. Lu *et al.* (2019) avaliaram a eficiência de compósitos magnéticos porosos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -melamina-formaldeído-quitosana ( $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ) para adsorção do corante Ponceau 4R e obtiveram remoções de 99,2% para uma concentração inicial

DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DO CORANTE PONCEAU 4R EM SOLUÇÃO AQUOSA VIA PROCESSO FOTO-FENTON SOBRE MAGNETITA

**Quadro 3:** Eficiência de degradação do corante Ponceau 4R a 25°C via processo foto-Fenton sobre Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. pH = 3,0 e tempo de reação = 120 min.

Teste	Variável				Degradação (%)
	$x_1$ (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , gL <sup>-1</sup> )	$x_2$ (Ponceau 4R, mgL <sup>-1</sup> )	$x_3$ (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , mgL <sup>-1</sup> )	$x_4$ (Potência UV, W)	
1	0,4	30	50	7	97,9
2	0,4	150	50	7	40,8
3	1,2	90	30	7	62,1
4	1,2	90	70	7	85,3
5	0,8	90	30	9	92,3
6	0,8	90	30	5	33,2
7	0,8	90	50	7	70,5
8	0,8	90	70	5	57,1
9	0,8	150	50	5	13,8
10	0,8	30	50	5	92,7
11	0,4	90	50	5	45,1
12	0,8	30	50	9	93,4
13	0,8	90	50	7	73,2
14	0,8	150	70	7	54,5
15	0,4	90	70	7	79,1
16	0,8	30	70	7	91,5
17	0,8	150	50	9	81,8
18	0,4	90	30	7	52,1
19	0,8	30	30	7	97,1
20	1,2	90	50	9	96,6
21	0,8	150	30	7	31,5
22	0,8	90	70	9	97,6
23	1,2	90	50	5	58,1
24	1,2	30	50	7	95,2
25	0,8	90	50	7	72,3
26	1,2	150	50	7	50,2
27	0,4	90	50	9	96,5

Fonte: Autores (2023).

de corante de 30 mg L<sup>-1</sup>, semelhante a este trabalho, porém ao aumentar a concentração inicial para 250 mg L<sup>-1</sup>, a remoção reduziu para 35,8% em 300 min de operação, o qual é cerca de 2,5 vezes maior que o empregado neste trabalho.

Os resultados da ANOVA com nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ) para os experimentos da degradação do corante Ponceau 4R estão apresentados na Tabela 4 com as variáveis significativas devidamente destacadas. Nessa análise, as variáveis lineares (L) de concentração do catalisador, do corante, de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e potência de radiação UV revelaram-se significativas para a degradação foto-Fenton da molécula corante na faixa de valores usados, enquanto as interações quadráticas (Q) e a interação catalisador–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $x_1x_3$ ) não apresentaram contribuição significativa para a resposta experimental. Em geral, os resultados encontrados evidenciam que o modelo gerado é apropriado para descrever a degradação do corante Ponceau 4R ( $R^2 > 0,9802$ ) segundo o processo foto-Fenton (Tabela 2). O teste F para a regressão dos dados originou valores de  $p < 0,001$  em alguns fatores, o que indica que o modelo possui alta significância.

DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DO CORANTE PONCEAU 4R EM SOLUÇÃO AQUOSA VIA PROCESSO FOTO-FENTON SOBRE MAGNETITA

**Quadro 4:** Anova e coeficientes do modelo para degradação do corante Ponceau 4R a 25°C usando o processo foto-Fenton sobre Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. pH = 3,0 e tempo de reação = 120 min.

Fator	Estatísticas					
	SS	MS	F	p	Coeficiente	Significância
<b>(1) Catalisador (L)</b>	<b>106,90</b>	<b>106,895</b>	<b>58,289</b>	<b>0,016727</b>	<b>2,98462</b>	<b>Sim</b>
Catalisador (Q)	2,91	2,908	1,586	0,334971	0,73846	–
<b>(2) Corante (L)</b>	<b>7261,72</b>	<b>7261,718</b>	<b>3959,754</b>	<b>0,000252</b>	<b>-24,59966</b>	<b>Sim</b>
Corante (Q)	13,27	13,271	7,237	0,114862	-1,57744	–
<b>(3) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (L)</b>	<b>781,85</b>	<b>781,846</b>	<b>426,334</b>	<b>0,002337</b>	<b>8,07179</b>	<b>Sim</b>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Q)	32,86	32,856	17,916	0,051538	-2,48205	–
<b>(4) Pot. UV (L)</b>	<b>5565,10</b>	<b>5565,097</b>	<b>3034,600</b>	<b>0,000329</b>	<b>21,53504</b>	<b>Sim</b>
Pot. UV (Q)	2,02	2,020	1,101	0,404083	0,61538	–
<b>1L × 2L</b>	<b>36,12</b>	<b>36,123</b>	<b>19,698</b>	<b>0,047202</b>	<b>3,00513</b>	<b>Sim</b>
1L × 3L	3,80	3,798	2,071	0,286775	-0,97436	–
<b>1L × 4L</b>	<b>41,75</b>	<b>41,751</b>	<b>22,767</b>	<b>0,041227</b>	<b>-3,23077</b>	<b>Sim</b>
<b>2L × 3L</b>	<b>203,83</b>	<b>203,831</b>	<b>111,147</b>	<b>0,008877</b>	<b>7,13846</b>	<b>Sim</b>
<b>2L × 4L</b>	<b>1137,25</b>	<b>1137,246</b>	<b>620,131</b>	<b>0,001609</b>	<b>16,86154</b>	<b>Sim</b>
<b>3L × 4L</b>	<b>85,21</b>	<b>85,207</b>	<b>46,463</b>	<b>0,020852</b>	<b>-4,61538</b>	<b>Sim</b>
Falta de ajuste	306,00	30,600	16,686	0,057835	–	–
Erro puro	3,67	1,834	–	–	–	–
R <sup>2</sup>	0,9802	–	–	–	–	–
R <sup>2</sup> ajustado	0,9570	–	–	–	–	–
SS Total	15600,00	–	–	–	–	–

SS = Soma dos quadrados; MS = Média dos quadrados; F = estatística do teste F de Snedecor; p = probabilidade de significância; L: interação linear; Q: interação quadrática.

Fonte: Autores (2023).

$$\begin{aligned} \text{EDegr.\%} = & 70,7701 + 2,9846x_1 - 24,5997x_2 + 8,0718x_3 + 21,5350x_4 \\ & + 3,00513x_1x_2 - 3,23077x_1x_4 + 7,133846x_2x_3 + 16,86154x_2x_4 - 4,61538x_3x_4 \end{aligned} \quad (4)$$

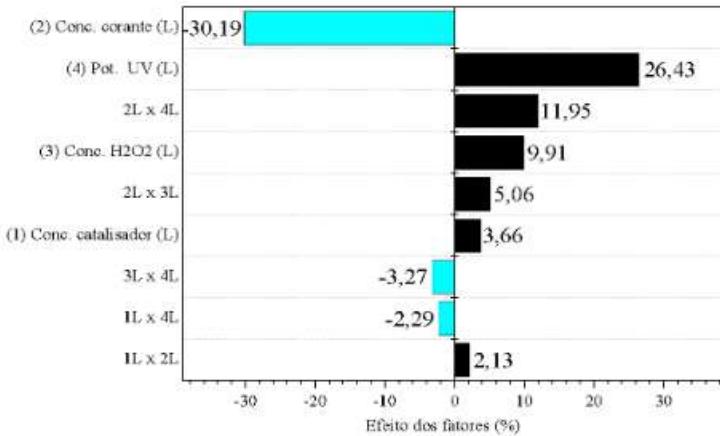
O diagrama de Pareto das variáveis significativas com os efeitos e suas contribuições à resposta experimental na degradação foto-Fenton do corante Ponceau 4R sobre a magnetita sintetizada está apresentado na Figura 4. A análise de Pareto mostra que as variáveis de: dosagem do catalisador (3,66%), concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (9,91%) e potência de radiação UV (26,4%) apresentaram efeitos positivos na resposta experimental, enquanto a concentração inicial da molécula exerce um forte efeito negativo (30,2%) sobre a degradação do corante Ponceau 4R nas condições experimentais estudadas, como observado em outros trabalhos relatados na literatura (Aghdasinia *et al.*, 2016; Ghourchian *et al.*, 2021).

A comparação entre os valores preditos versus observados para o modelo simplificado da degradação do Ponceau 4R utilizando o processo foto-Fenton heterogêneo está apresentada na Figura 5. Notadamente, a distribuição dos pontos experimentais em torno da linha de tendência mostra uma fraca dispersão dos resultados. O coeficiente de correlação encontrado ( $R^2 = 0,9802$ ) pode ser considerado muito bom para este tipo de estudo (Chen *et al.*, 2014), justificando a sua aplicação na interpretação dos dados experimentais obtidos.

DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DO CORANTE PONCEAU 4R EM SOLUÇÃO AQUOSA VIA PROCESSO FOTO-FENTON SOBRE MAGNETITA

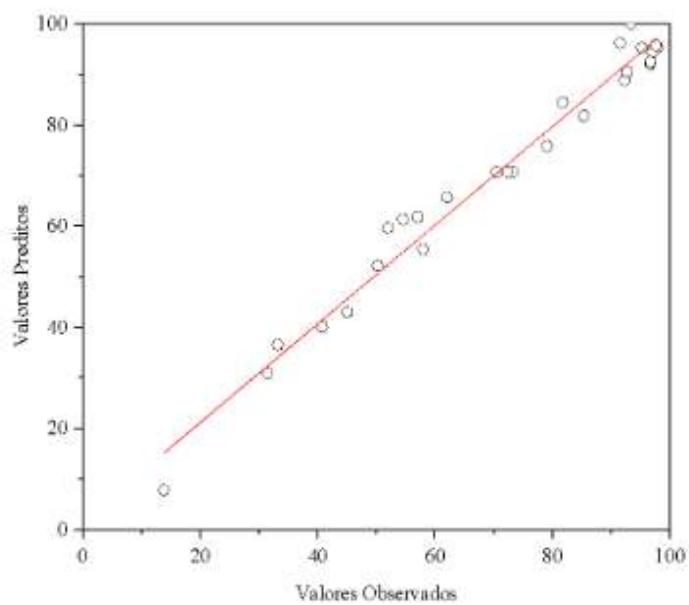
---

**Figura 4:** Gráfico de Pareto para a degradação foto-Fenton a 25 °C do Ponceau 4R sobre Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, pH = 3,0 e tempo de reação = 120 min.



Fonte: Autores (2023).

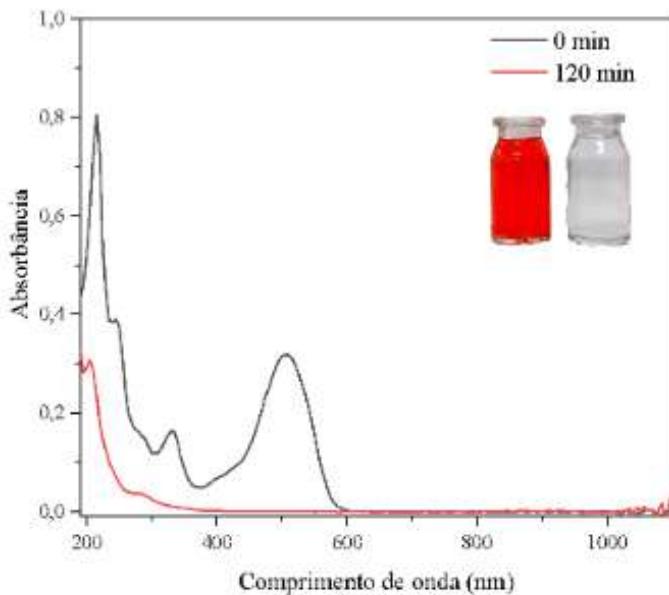
**Figura 5:** Valores preditos versus valores observados com valores codificados na degradação foto-Fenton do corante Ponceau 4R a 25 °C sobre Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. pH = 3,0 e tempo de reação = 120 min.



Fonte: Autores (2023).

DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DO CORANTE PONCEAU 4R EM SOLUÇÃO AQUOSA VIA PROCESSO FOTO-FENTON SOBRE MAGNETITA

**Figura 6:** Espectro de absorção no UV-Vis do corante Ponceau 4R. pH = 3,0; tempo de reação = 120 min; corante = 90 mg L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 50 mg L<sup>-1</sup>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> = 1,2 g L<sup>-1</sup> e potência de radiação UV = 9 W.



Fonte: Autores (2023).

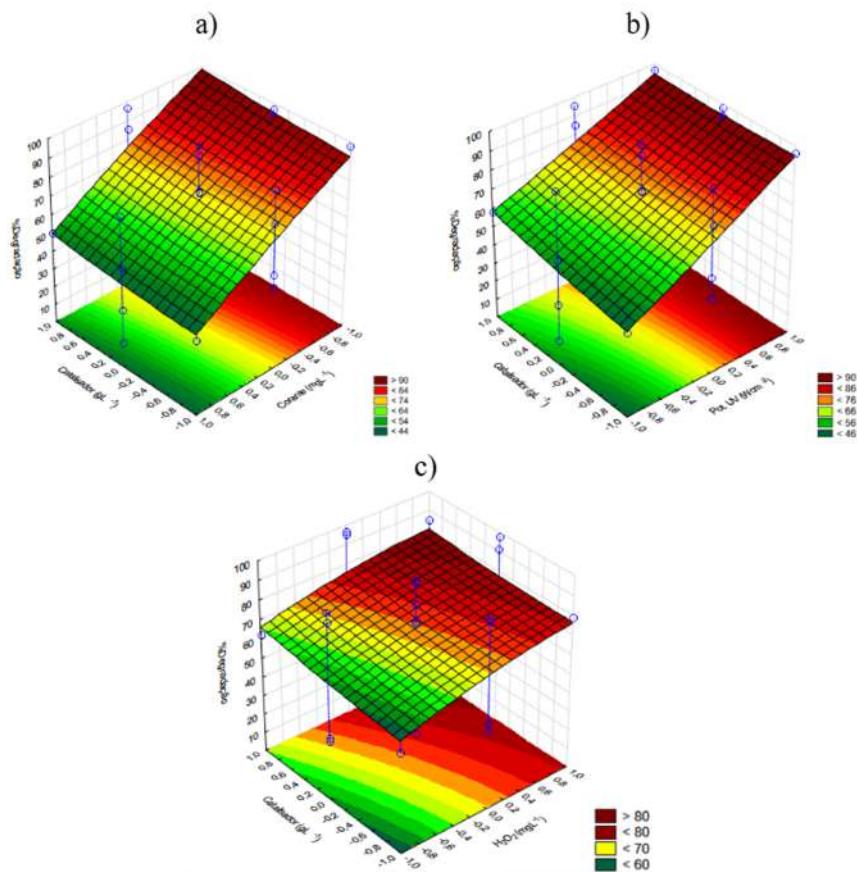
A Figura 6 apresenta as superfícies de resposta para os efeitos das variáveis em estudo sobre a eficiência de degradação do corante Ponceau 4R. Para a análise, quando se observa os efeitos de duas variáveis, as outras duas foram fixadas no seu valor central ( $x_i = 0$ ).

Na Figura 6a, para uma concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 50 mg L<sup>-1</sup> e potência de radiação UV de 7 W (pontos centrais), observam-se eficiências de degradação entre 95% e 100% quando submetidas a dosagens de catalisador entre 0,4 g L<sup>-1</sup> e 1,2 g L<sup>-1</sup> e concentrações de corante entre 30 mg L<sup>-1</sup> ( $x_2 = -1$ ) e 42 mg L<sup>-1</sup> ( $x_2 = -0,8$ ). A degradação mostra um decréscimo quando se eleva a concentração do substrato, de tal forma que, a partir de  $x_2 = +0,4$  (114 mg L<sup>-1</sup>), já se observa um forte efeito inibidor sobre a mesma. A Figura 6b mostra que, para qualquer dosagem de catalisador na faixa de valores empregados e sob potência de radiação UV entre 7 W e 9 W, a degradação se mantém superior a 66%. Eficiências de degradação superiores a 95% podem ser observadas utilizando a maior potência de radiação UV (9 W,  $x_4 = +1$ ) e dosagens de catalisador de 0,4 g L<sup>-1</sup> a 1,2 g L<sup>-1</sup>, para concentrações de corante e de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 90 mg L<sup>-1</sup> e 50 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. A eficiência de degradação é fortemente inibida na região entre -1 e -0,4 de  $x_4$ , correspondente a baixas potências de radiação UV ( $\leq 5$  W), o que se deve possivelmente à diminuição da decomposição fotoquímica do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e, consequentemente, a uma redução da formação dos radicais oxidantes ·OH no meio reacional. Na Figura 6c observa-se que valores acima de 70% de eficiência de degradação de corante podem ser encontrados para toda a faixa de dosagem de catalisador ( $-1 \geq x_1 \leq +1$ ) usando concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entre 62 mg L<sup>-1</sup> ( $x_3 = +0,6$ ) e 70 mg L<sup>-1</sup> ( $x_3 = +1$ ). Reduções da degradação são observadas para concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inferiores a 58 mg L<sup>-1</sup> ( $x_3 = +0,4$ ).

Malakootian *et al.* (2020) estudaram a remoção do Ponceau 4R (25 mg L<sup>-1</sup>) via processo UV/O<sub>3</sub> utilizando ZnO como photocatalisador e observaram uma degradação máxima de 97% em um tempo reacional de 40 minutos a pH = 5,0; usando 3 g L<sup>-1</sup> de sólido, 3 mg/min de O<sub>3</sub> e 3 lâmpadas UV de 6 W. Nestas condições, este resultado é inferior aos encontrados nesta pesquisa, o que mostra que a magnetita sintetizada é mais ativa, além de permitir uma fácil separação do meio reacional via campo magnético. Daneshvar e Khataee (2006) avaliaram a degradação do Acid Red 14 (50 mg L<sup>-1</sup>) utilizando tecnologias tipo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>. Os autores encontraram remoções de 100% no processo homogêneo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>; 88,7% no processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>, 63,7% no processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

## DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DO CORANTE PONCEAU 4R EM SOLUÇÃO AQUOSA VIA PROCESSO FOTO-FENTON SOBRE MAGNETITA

**Figura 7:** Superfícies de resposta para os efeitos de: a) concentração de catalisador ( $x_1$ ) versus concentração de corante ( $x_2$ ), b) concentração de catalisador ( $x_1$ ) versus potência de radiação ( $x_4$ ) e c) concentração de catalisador ( $x_1$ ) versus concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $x_3$ ) sobre a degradação a 25 °C do corante Ponceau 4R via processo foto-Fenton sobre  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . pH = 3,0 e tempo de reação = 120 min.



Fonte: Autores (2023).

e 5,4% no sistema UV/ $\text{Fe}^{2+}$ . Em comparação, neste estudo foi possível alcançar degradações superiores a 92% para concentrações de corante de 90 mg L<sup>-1</sup> e de 30 mg L<sup>-1</sup> de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 3.3 Caracterização das soluções após oxidação foto-Fenton heterogênea

A Figura 7 mostra os espectros de absorção molecular no UV-Vis do Ponceau 4R durante a degradação oxidativa foto-Fenton com  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Em geral, observa-se que a remoção do corante é evidenciada pelo desaparecimento do pico cromóforo a 505 nm em 120 min de reação e pela redução significativa (93,8%) da banda a 330 nm relacionada aos grupos naftalénicos estruturais, como relatado por (Lucas *et al.*, 2013). Por outro lado, decaimentos de 82,1% e 70,8% dos picos em 245 nm e 215 nm foram encontrados, os quais, embora elevados, indicam a presença de compostos refratários (Martínez-Huitle; Brillas, 2009).

Particularmente, a amostra de corante do teste 20 (Tabela 3), com 96,6% de degradação, foi escolhida para avaliação das propriedades ambientais após tratamento oxidativo. Em tempo, o pH final da solução tratada foi levemente elevado para 3,21, o que pode ser atribuído à formação de intermediários e produtos mais alcalinos que causam elevação do pH (Miao *et al.*, 2022). A remoção de DQO de 78,3% corresponde a um valor final de 31,2 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, o qual atende à legislação vigente (Resolução de Nº 02/2017 do COEMA), que estabelece um limite de 200 mg L<sup>-1</sup> de DQO para lançamento de águas residuárias em corpos receptores (Ceará, 2017). A cor aparente residual foi de 12,5 uH, um valor menor que o

**DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DO CORANTE PONCEAU 4R EM SOLUÇÃO AQUOSA VIA PROCESSO FOTO-FENTON SOBRE  
MAGNETITA**

---

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  $4,3 \text{ mg L}^{-1}$ , uma concentração muito baixa para este tipo de aplicação, e ferro lixiviado não foi detectado nas condições do ensaio e da análise.

#### **4 CONCLUSÕES**

Os estudos realizados confirmaram a alta eficiência de degradação ( $> 92\%$ ) do azo corante Ponceau 4R por meio do processo foto-Fenton heterogêneo sobre magnetita nas condições experimentais utilizadas, para uma faixa larga de concentração inicial da molécula poluente (30 a 90  $\text{mg L}^{-1}$ ), o que é relevante para aplicações em processos de despoluição ambiental. A análise por superfície de resposta mostrou-se eficiente na interpretação dos efeitos das variáveis sobre a degradação do corante, sendo que a potência de radiação UV foi o parâmetro reacional mais significante. Os baixos resíduos de peróxido, a ausência de lixiviação de ferro e a fácil separação magnética da magnetita sintetizada caracterizam este catalisador como um material promissor para futuras aplicações em sistemas de tratamento ambiental de efluentes coloridos.

#### **AGRADECIMENTOS**

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) pelo apoio para realização desta pesquisa.

## REFERÊNCIAS

- AGHDASINIA, H.; BAGHERI, R.; VAHID, B.; KHATAEE, A. Central composite design optimization of pilot plant fluidized-bed heterogeneous fenton process for degradation of an azo dye. **Environmental Technology**, v. 37, p. 2703–2712, 2016.
- APHA; AWWA; WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. ed. Washington: APHA, 2012.
- ARUNA, B. N.; SHARMA, A. K.; KUMAR, S. A review on modified sugarcane bagasse biosorbent for removal of dyes. **Chemosphere**, v. 268, p. 129309, 2021.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on fenton and improvements to the fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557–572, 2014.
- BOLEL, P.; MAHAPATRA, N.; HALDER, M. Optical spectroscopic exploration of binding of cochineal red a with two homologous serum albumins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 14, p. 3727–3734, 2012.
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 888, de 04 de maio de 2021**. Brasília: Ministério, 2021. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/>.
- 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: Ceará, 2017.
- CHEN, K.; WANG, G.; LI, W.; WAN, D.; HU, Q.; LU, L. Application of response surface methodology for optimization of orange ii removal by heterogeneous fenton-like process using  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles. **Chinese Chemical Letters**, v. 25, n. 11, p. 1455–1460, 2014.
- CHENG, X.; LIANG, L.; YE, J.; LI, N.; YAN, B.; CHEN, G. Influence and mechanism of water matrices on  $\text{H}_2\text{O}_2$ -based fenton-like oxidation processes: a review. **Science of the Total Environment**, v. 888, p. 164086, 2023.
- DANESHVAR, N.; KHATAEE, A. R. Removal of azo dye c.i. acid red 14 from contaminated water using fenton,  $\text{uv}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{uv}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{fe(ii)}$ ,  $\text{uv}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{fe(iii)}$  and  $\text{uv}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{fe(iii)}/\text{oxalate}$  processes: a comparative study. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 41, p. 315–328, 2006.
- ELSAIDI, S. K.; SINNWELL, 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 Letters**, 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  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$  nanocomposites as catalysts. **Water Science and Engineering**, v. 10, p. 326–333, 2017.
- GHOURCHIAN, F.; MOTAKEF-KAZEMI, N.; GHASEMI, E.; ZIYADI, H. Zn-based mof-chitosan- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposite as an effective nano-catalyst for azo dye degradation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 106388, 2021.
- 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.
- IYENGAR, L. S. J.; JOY, M.; GHOSH, C. K.; DEY, S.; KOTNALAD, R. K.; GHOSH, S. 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.
- KADHOM, M.; ALBAYATI, N.; ALALWAN, H.; AL-FURAIJI, M. Removal of dyes by agricultural waste. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 16, p. 100259, 2020.
- 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.
- KUMAR, S.; BARUAH, S.; PUZARI, A. Poly(phenylenediamine)-based nanocomposites with metal oxide nanoparticle for optoelectronic and magneto-optic application. **Polymer Bulletin**, v. 77, n. 1, p. 441–457, 2020.

DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DO CORANTE PONCEAU 4R EM SOLUÇÃO AQUOSA VIA PROCESSO FOTO-FENTON SOBRE MAGNETITA

---

- LI, N.; LEI, X. Adsorption of ponceau 4r from aqueous solutions by polyamidoamine-cyclodextrin crosslinked copolymer. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 74, n. 1–4, p. 167–176, 2012.
- 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.
- LU, F.; DONG, A.; DING, G.; XU, K.; LI, J.; YOU, L. Magnetic porous polymer composite for high performance adsorption of ponceau 4r based on melamine resin and chitosan. **Journal of Molecular Liquids**, v. 294, p. 111515, 2019.
- 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.
- MALAKOOTIAN, M.; SMITH, A. J.; GHARGHANI, 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.
- MANNA, M.; SEN, S. Advanced oxidation process: a sustainable technology for treating refractory organic compounds present in industrial wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 10, p. 25477–25505, 2022.
- 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.
- MIAO, L.; LI, J.; YI, L.; QU, W.; MA, C.; FENG, X.; XU, Y.; HE, R. Sustainable reuse of nickel converter slag as a heterogeneous electro-fenton catalyst for treating textile dyeing wastewater: activity, mechanism and stability assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 378, p. 134421, 2022.
- NIDHEESH, P. V.; DIVYAPRIYA, G.; TITCHOU, F. E.; HAMDANI, M. Treatment of textile wastewater by sulfate radical based advanced oxidation processes. **Separation and Purification Technology**, v. 293, p. 121115, 2022.
- 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.
- 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 decked flg coated fuller's earth. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 123, p. 43–51, 2018.
- SERRANO-MARTÍNEZ, A.; MERCADER-ROS, M. T.; MARTÍNEZ-ALCALÁ, I.; ABELLÁN, C. L.; 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.
- SHRIVASTAVA, R.; SINGH, N. K. Assessment of water quality of textile effluent and its treatment by using coagulants and plant material. **Materials Today: Proceedings**, v. 43, p. 3318–3321, 2021.
- STOI, M.; ISTRATI, R.; PaCURARIU, C. Investigation of magnetite nanoparticles stability in air by thermal analysis and ftir spectroscopy. **Journal Thermal Analysis Calorimetry**, v. 125, p. 1185–1198, 2016.
- 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.
- WEI, J.; SHEN, W. Feoooh quantum dot decorated flower-like  $wo_3$  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.