



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JOSÉ RICARDO DE SOUZA

CATALISADOR FENTON A BASE DE BIOCHAR DE FIBRA DE COCO VERDE  
APLICADO NA DEGRADAÇÃO DE CORANTE

Catalão (GO)

2025



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO  
Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, número 1120, - Bairro Setor Universitário, Catalão/GO, CEP 75704-020  
Telefone: -- <https://www.ufca.edu.br>

## TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA)

### **TERMO DE CIÊNCIA E AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DE TESES E DISSERTAÇÕES DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO (UFCA)**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Catalão (UFCA) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFCA), sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei 9.610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFCA é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o(a) autor(a) e o(a) orientador(a) Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico  
Dissertação ou Tese? **DISSERTAÇÃO**

2. Nome completo do autor: **José Ricardo de Souza**  
Nome completo do(a) orientador(a): **Edmar Isaias de Melo**

3. Título do trabalho  
Título: **CATALISADOR FENTON A BASE DE BIOCHAR DE FIBRA DE COCO VERDE APLICADO NA DEGRADAÇÃO DE CORANTE**

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)  
Concorda com a liberação total do documento: [ X ] SIM [ ] NÃO<sup>1</sup>

[<sup>1</sup>] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:


- a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);
- b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO  
Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, número 1120, - Bairro Setor Universitário, Catalão/GO, CEP 75704-020  
Telefone: - - <https://www.ufcat.edu.br>


**O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.** Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Documento assinado digitalmente  
 JOSE RICARDO DE SOUZA  
Data: 17/05/2025 16:58:40-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

José Ricardo de Souza

Documento assinado digitalmente  
 EDMAR ISAIAS DE MELO  
Data: 17/05/2025 08:53:37-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Edmar Isaias de Melo  
PPGQ-Mestrado UFCAT

JOSÉ RICARDO DE SOUZA

CATALISADOR FENTON A BASE DE BIOCHAR DE FIBRA DE COCO VERDE  
APLICADO NA DEGRADAÇÃO DE CORANTE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química, da Universidade Federal de Catalão (UFCAT), como requisito para obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química. Linha de pesquisa: Química ambiental.

Orientador: Professor Doutor Edmar Isaias de Melo

Coorientadora: Professora Doutora Vanessa Nunes Alves

Catalão (GO)

2025

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFCAT.

Souza, José Ricardo de

Catalisador Fenton a base de biochar de fibra de coco verde aplicado na degradação de corante / José Ricardo de Souza - 2025.

96 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Edmar Isaias de Melo; co-orientadora: Profa. Dra. Vanessa Nunes Alves.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Catalão, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Catalão, 2025.

Bibliografia. Anexos.

Inclui siglas, abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Coco verde. 2. Biocarvão. 3. Fenton heterogêneo. 4. Azul de metileno. I. Melo, Edmar Isaias de, orient. II. Título.

CDU 628.3:661.183:504.05




UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO  
Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, número 1120, - Bairro Setor Universitário, Catalão/GO, CEP 75704-020  
Telefone: - - <https://www.ufcat.edu.br>

## ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº 115 da sessão de Defesa de Dissertação de **José Ricardo de Souza**, que confere o título de Mestre em Química no Programa de Pós-graduação em Química da UFCAT.


Ao sétimo dia do mês de maio de dois mil e vinte e cinco, a partir das 14:00 horas, realizou-se em formato híbrido na sala Sala 267 do Bloco M da Universidade Federal de Catalão e por videoconferência no google meeting (<https://meet.google.com/qgo-tphg-vnh>), a sessão pública de Defesa de Dissertação do discente **José Ricardo de Souza**, intitulada "**Catalisador Fenton a Base de Biochar de Fibra de Coco Verde Aplicado na Degradação de Corante**" na área de concentração em Química. Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, Professor Doutor Edmar Isaias de Melo (PPGQ Mestrado - UFCAT) com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professora Doutora Luciana Melo Coelho (PPGQ Mestrado - UFCAT), membro titular interno e Professora Doutora Sheila Cristina Canobre (UFU), membro titular externo. Durante a arguição os membros da banca fizeram sugestões de pequenas alterações e complementações no trabalho final. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, tendo sido o candidato **aprovado** pelos seus membros mediante as adequações e sugestões feitas pela banca. Proclamados os resultados pelo Professor Doutor Edmar Isaias de Melo, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos membros da Banca Examinadora.

Não houve alteração no Título

Documento assinado digitalmente  
 SHEILA CRISTINA CANOBRE  
Data: 16/05/2025 00:28:32-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


---

Profª. Drª. Sheila Cristina Canobre  
UFU

Documento assinado digitalmente  
 LUCIANA MELO COELHO  
Data: 16/05/2025 10:11:56-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Profª. Drª. Luciana Melo Coelho  
PPGQ-Mestrado UFCAT

Documento assinado digitalmente  
 EDMAR ISAIAS DE MELO  
Data: 17/05/2025 08:47:50-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Edmar Isaias de Melo  
PPGQ-Mestrado UFCAT  
Presidente da Banca

## RESUMO

Processos Oxidativos Avançados (POA), por exemplo, Fenton heterogêneo, apresentam-se como alternativas promissoras no tratamento de águas residuais devido à sua eficácia, reuso de catalisadores, ampla faixa operacional de pH e baixo custo, com amplo potencial de aplicação, especialmente no uso de material suporte na incorporação de catalisador contendo ferro. O *biochar*, derivado da pirólise da biomassa de resíduos agroindustriais surge como um adsorvente e material suporte para produção de catalisador heterogêneo. Este estudo visa sintetizar um catalisador sólido a base de *biochar* de fibra de coco verde aplicado na degradação de corante azul de metileno (AM) por processo Fenton heterogêneo. O coco verde, obtido em Catalão foi pirolisado nas temperaturas de 300, 500 e 700 °C. Os materiais pirolisados e o material in natura, foram tratados com uma solução de cloreto férrico hexahidratado e ferroso tetra hidratado sob agitação para a síntese de catalisadores. Os materiais foram filtrados, secos e pirolisados novamente a 600 °C. Para os catalisadores obtidos, in natura (IN@Fe), *biochar* a 300 °C (BC300@Fe), *biochar* a 500 °C (BC500@Fe) e *biochar* a 700 °C (BC700@Fe), avaliou-se a eficiência na degradação do AM pela espectrometria de absorção molecular UV-Vis a 665 nm, sendo o BC300@Fe o que apresentou maior taxa de degradação (97,6%). A catálise foi otimizada para as variáveis pH, concentração do catalisador e peróxido de hidrogênio, usando planejamento fatorial. Foram realizados estudos de adsorção e cinética de degradação nas condições otimizadas. O catalisador foi caracterizado por MEV-EDS, espectroscopia na região do infravermelho, e difratometria por raios X. O BC300@Fe apresentou 94,9% de adsorção do AM, seu pH de ponto de carga zero foi 3,79. O espectro de IV apresentou picos correspondentes aos materiais precursores (in natura e BC300) o que pode ter favorecido a adsorção e conseqüentemente a degradação do corante AM. O BC300@Fe apresentou caráter predominantemente amorfo, observado pelo difratograma de raios X. As micrografias obtidas por MEV revelaram uma maior irregularidade para o material BC300@Fe e a EDS uma maior porcentagem de C, O e a presença de Fe. Os resultados da degradação do AM pelo BC300@Fe se adequaram ao modelo BMG. O bioensaio com o organismo teste *Lactuca sativa* L. mostrou a eficiência catalítica do BC300@Fe e ausência de substâncias fitotóxicas. O catalisador, apresentou uma degradação de 94,9% para o 1º ciclo e 2º ciclo e apresentou 44,75% de eficiência até o 7º ciclo de reuso. O *biochar* como material suporte para catalisador a base de ferro apresentou propriedades que garantiram a eficiência catalítica para degradação do corante azul de metileno em águas residuárias

**Palavras-chave:** coco verde, biocarvão, Fenton heterogêneo, azul de metileno

## ABSTRACT

Advanced Oxidative Processes (AOPs), such as heterogeneous Fenton, are a promising alternative for wastewater treatment due to their effectiveness, reuse of catalysts, wide pH operating range and low cost, with wide application potential, especially when using support material to incorporate iron-containing catalysts. Biochar, derived from the pyrolysis of agro-industrial waste biomass, has emerged as an adsorbent and support material for the production of heterogeneous catalysts. This study aims to synthesize a solid catalyst based on green coconut fibre biochar for the degradation of methylene blue (AM) dye by the heterogeneous Fenton process. The green coconut obtained in Catalão was pyrolyzed at temperatures of 300, 500 and 700 °C. The pyrolyzed materials and the raw material were treated with a solution of ferric chloride hexahydrate and ferrous chloride tetrahydrate under agitation for the synthesis of catalysts. The materials were filtered, dried and pyrolyzed again at 600 °C. For the catalysts obtained, in natura (IN@Fe), biochar at 300 °C (BC300@Fe), biochar at 500 °C (BC500@Fe) and biochar at 700 °C (BC700@Fe), the efficiency of AM degradation was evaluated using UV-Vis molecular absorption spectrometry at 665 nm, with BC300@Fe showing the highest degradation rate (97.6%). The catalysis was optimized for the variables pH, catalyst concentration and hydrogen peroxide, using factorial design. Adsorption and degradation kinetics studies were carried out under the optimized conditions. The catalyst was characterized by SEM-EDS, infrared spectroscopy and X-ray diffractometry. BC300@Fe showed 94.9% adsorption of AM, and its zero charge point pH was 3.79. The IR spectrum showed peaks corresponding to the precursor materials (in natura and BC300), which may have favored the adsorption and consequently the degradation of the AM dye. BC300@Fe showed a predominantly amorphous character, as observed by the X-ray diffractogram. The micrographs obtained by SEM showed greater irregularity for the BC300@Fe material and EDS showed a higher percentage of C, O and the presence of Fe. The results of AM degradation by BC300@Fe fitted the BMG model. The bioassay with the test organism *Lactuca sativa* L. showed the catalytic efficiency of BC300@Fe and the absence of phytotoxic substances. The catalyst showed 94.9% degradation for the 1st and 2nd cycles and 44.75% efficiency up to the 7th reuse cycle. Biochar as a support material for an iron-based catalyst showed properties that guaranteed catalytic efficiency for the degradation of methylene blue dye in wastewater.

**Keywords:** Coffee husks, Biochar, Heterogeneous Fenton, Methylene blue.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-Estruturas químicas de ressonância do corante azul de metileno	14
Figura 2- Formas oxidada e reduzida do azul de metileno	15
Figura 3- Tipos de processos oxidativos avançados	17
Figura 4- Mecanismo fotocatalítico para descontaminação de poluentes na água.	19
Figura 5-Casca e fibra de coco verde	22
Figura 6-Recipiente de pirólise (A) Forno mufla (B)	29
Figura 7- esquema que ilustra a produção dos catalisadores	30
Figura 8- Esquema ilustrativo para o ensaio de degradação catalítico.	33
Figura 9- Espectro de varredura de solução de azul de metileno 10 mg L <sup>-1</sup> em função do pH	40
Figura 10- Distribuição de espécies química para o azul de metileno em função do pH.	41
Figura 11- Curva analítica para diferentes concentrações de azul de metileno.	42
Figura 12-Degradação do corante azul de metileno pelos catalisadores: In natura@Fe, BC300@Fe, BC500@Fe e BC700@Fe. Condições experimentais: pH = 3,0; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=1mmol/L; [catalisador] = 4,0 g/L; Temperatura ambiente.	43
Figura 13- Adsorção do corante azul de metileno nos materiais suporte (In natura, BC300) e no catalisador BC300@Fe. Condições experimentais: pH = 5,5; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 0,0 mmol/L; Temperatura ambiente.	45
Figura 14- Representação de uma partícula em solução aquosa com a dupla camada de íons	46
Figura 15- Potencial zeta para o catalisador BC300@Fe em função do pH	46
Figura 16- Espectros de IV dos materiais (Azul-fibra de coco in natura, Vermelho-BC300, Preto-BC300@Fe)	48
Figura 17- Difractogramas dos materiais: In natura@Fe (A), pirolizada à 300 °C (BC300) (B), pirolizada 300 °C tratado com ferro (BC300@Fe) (C).	50
Figura 18- Micrografias obtidas com ampliações de 100, 1000 e 5000X, respectivamente, para os materiais: In natura (A), BC300 (B) e BC300@Fe (C)	52
Figura 19- Porcentagem de efeitos para o material BC300@Fe.	56
Figura 20- Probabilidade de efeitos para material BC300@Fe	56
Figura 21- Superfície de resposta e Curvas de contorno para degradação do corante azul de metileno pelo catalisador BC300@Fe em função das interações: pH:[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (1); pH: [BC300@Fe] (2) e pH: [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: [BC300@Fe] (3)	58

- Figura 22-Degradação do azul de metileno pelo catalisador BC300@Fe em função do tempo. Condições experimentais: pH = 5,50; [BC300@Fe] = 0,16 g L<sup>-1</sup> e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1,0 mmol L<sup>-1</sup> 62
- Figura 23- Modelos lineares de pseudo-primeira ordem (A), pseudo-segunda ordem (B) e modelo BMG (C). 63
- Figura 24- Imagens das caixas Gerbox após o período de incubação das sementes de Lactuca sativa L (1): água destilada(A); solução azul de metileno 50,0 mg L<sup>-1</sup>(B); solução de azul de metileno após degradação BC300@Fe (C). Imagens das radículas (2) 65
- Figura 25- Comprimento da radícula (A) e Germinação (B) de semente de alface para controle (água), solução de azul de metileno antes da degradação e solução de azul de metileno após degradação com BC300@Fe. 65
- Figura 26- Avaliação dos ciclos de uso do catalisador BC300@Fe 66

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1- Classificação dos corantes	13
Tabela 2- Propriedades físico-química do corante azul de Metileno.	15
Tabela 3- Materiais precursores e catalisadores	30
Tabela 4- Variáveis e níveis do planejamento $2^3$ .	34
Tabela 5- Matriz de ensaios do planejamento fatorial $2^3$ com um ponto central.	35
Tabela 6- Tamanho de partícula para o material in natura, biochar e catalisador	48
Tabela 7- Composição percentual dos elementos químicos presentes nos materiais in natura, BC300 e BC300@Fe.	53
Tabela 8- Resultados da degradação em função da matriz de ensaios do planejamento fatorial $2^3$ com um ponto central para investigação do processo de catálise.	54
Tabela 9- variáveis e interações para planejamento fatorial $2^3$ do catalisador BC300@Fe.	55
Tabela 10- Equações das leis de velocidades integradas	60
Tabela 11- Parâmetros da modelagem matemática para os dados experimentais da degradação do corante azul de metileno pelo catalisador BC300trat@Fe em função do tempo.	62
Tabela 12- Parâmetros cinéticos para o modelo BMG	64

**LISTAS DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS**

Ácido clorídrico (HCl)  
Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>)  
Behnajady - Modirshahla - Ghanbary (BMG)  
Biocarvão ou *Biochar* (BC)  
Cloreto de ferro (II) tetra hidratado (FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O)  
Cloreto de ferro (III) hexahidratado (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O)  
Cloreto de metiltionina (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S)  
Coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>)  
Constante de velocidade (k)  
Constante de velocidade de degradação aparente (k<sub>app</sub>)  
Difração de Raio X (DRX)  
Energia dispersiva de Raio X (EDX)  
Espécies reativas de oxigênio (ROS)  
Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)  
Hidróxido de sódio (NaOH)  
Íons férrico (Fe<sup>3+</sup>)  
Íons ferroso (Fe<sup>2+</sup>)  
Óxido férrico (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)  
Peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)  
pH no Ponto de Carga Zero (pHPCZ)  
Processos Oxidativos Avançados (POA)  
Radical hidroxila (OH<sup>•</sup>)  
Radical hidroperoxila (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>13</b>
2.1	CORANTES .....	13
2.2	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....	16
2.3	BIOCHAR.....	21
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>25</b>
3.1	OBJETIVO GERAL .....	25
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
<b>4</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>26</b>
4.1	REAGENTES .....	26
4.2	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	26
4.3	SOLUÇÕES.....	27
4.4	PRODUÇÃO DOS CATALISADORES .....	28
4.5	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	31
4.5.1	<i>Estimativa da carga superficial líquida e diâmetro médio de partículas.....</i>	<i>31</i>
4.5.2	<i>Espectroscopia na região do Infravermelho (IV).....</i>	<i>31</i>
4.5.3	<i>Difratometria de Raio X (DRX).....</i>	<i>32</i>
4.5.4	<i>Microscopia eletrônica de varredura.....</i>	<i>32</i>
4.6	ENSAIOS CATALÍTICOS PRELIMINARES .....	32
4.7	OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO FENTON.....	34
4.8	ENSAIO DE ADSORÇÃO .....	35
4.9	ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO FENTON .....	36
4.10	BIOENSAIO UTILIZANDO LACTUCA SATIVA .....	37
4.11	ENSAIO DE REUSO DE CATALISADOR .....	37
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>39</b>
5.1	ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VIS DO AZUL DE METILENO E CURVA DE CALIBRAÇÃO .....	39
5.2	ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS PRELIMINARES.....	42
5.3	ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....	44
5.4	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	45
5.4.1	<i>Ponto de Carga Zero (PCZ).....</i>	<i>45</i>
5.4.2	<i>Espectroscopia na região do Infravermelho (IV).....</i>	<i>48</i>
5.4.3	<i>Difração de Raio X (DRX) .....</i>	<i>50</i>
5.4.4	<i>Microscopia eletrônica de Varredura e EDS.....</i>	<i>51</i>
5.5	PLANEJAMENTO FATORIAL (2 <sup>3</sup> ) COM UM PONTO CENTRAL .....	53

5.6	ESTUDO CINÉTICO .....	59
5.7	BIOENSAIO PARA TOXICIDADE .....	64
5.8	AVALIAÇÃO DO TEMPO DE VIDA ÚTIL DO CATALISADOR BC300@Fe .....	66
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>68</b>
<b>7</b>	<b>ATIVIDADES ACADEMICAS RELEVANTES REALIZADAS .....</b>	<b>69</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>70</b>
<b>9</b>	<b>ANEXOS.....</b>	<b>87</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A poluição da água se tornou um problema sério em todo o mundo devido ao aumento das atividades agrícolas e industriais. Devido à presença de contaminantes orgânicos e inorgânicos, a qualidade da água de mananciais superficiais e subterrâneos pode afetar negativamente a saúde humana e a qualidade do ecossistema (RAGHUL; PORCHELVAN, 2024). As principais fontes de poluição da água incluem íons de metais, corantes, produtos farmacêuticos, pesticidas, fenóis, bifenilos policlorados, ácidos haloacéticos, subprodutos de desinfecção e outros produtos químicos sintéticos (MORIN-CRINI et al., 2022). Grandes volumes de efluentes com elevada carga de poluentes, diversidade e a variabilidade sazonal tornam o tratamento dessas águas residuárias um desafio ambiental (WANG; LUO, 2020).

Os processos de tratamento de efluentes atualmente utilizados para remediação de águas residuárias, tais como: processos químicos, físico e/ou biológico apresentam limitações e dificuldades para remediar efluentes com elevada e diversa carga poluidora e a presença de contaminantes biologicamente recalcitrantes (HASHMI et al., 2024; KUMAR et al., 2018; WANG et al., 2020a). Uma alternativa promissora e complementar para tratamento de águas residuárias podem ser os Processos Oxidativos Avançados (POA) pelo fato de possuírem habilidade para aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes (FEIJOO et al., 2023; SINGH; GARG, 2020; VIEIRA et al., 2021).

As limitações que muitos métodos apresentam para promover a remoção dos compostos orgânicos com baixa biodegradabilidade, dentre elas, alto custo operacional, elevado consumo de energia e eficiência reduzida, tem levado ao desenvolvimento de processos que possam complementar aqueles convencionalmente utilizados e que sejam ambientalmente mais sustentáveis. Dentre os processos apontados pela literatura, os POA são os que tem se mostrado mais promissores na degradação da matéria orgânica de baixa biodegradabilidade (BENDJAMA et al., 2022; DA SILVA et al., 2021; DE SOUZA-PEREIRA et al., 2024). Os POA consistem numa série de metodologias que tem em comum a geração de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) para degradar compostos orgânicos recalcitrantes, removendo a cor e a toxicidade dos efluentes em curto período, devido ao elevado potencial de oxidação apresentado pela espécie ( $\bullet\text{OH}$ ) ( $E^\circ = +2,80\text{V}$ ) que é extremamente reativa e com baixa seletividade (KHASIM et al., 2024; MOSLEHI et al., 2024).

Dentre os POA, os processos Fenton homogêneos são eficientes para a produção de radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ), porém apresentam alguns inconvenientes, dentre eles a restrita faixa

de pH de trabalho (pH=3,0), excessiva formação de lodo férrico e a impossibilidade de reuso do catalisador (KASTANEK et al., 2023). Uma das formas de contornar esses inconvenientes do processo Fenton homogêneo convencional, é o uso do processo Fenton heterogêneo, pois este utiliza catalisadores sólidos a base de ferro em sua composição para gerar os íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  nas reações Fenton (LIU et al., 2024).

A eficiência do processo Fenton heterogêneo está diretamente relacionado com as características apresentadas pelo material suporte utilizado na fabricação do catalisador sólido que pode favorecer a incorporação de ferro para reação Fenton e apresentar características que possam favorecer essa reação e conseqüentemente melhorar a eficiência da degradação, das quais destaca-se a área superficial elevada. Assim, o biocarvão, ou *biochar* (BC), produto formado a partir da pirólise de materiais lignocelulósicos é um excelente material suporte para produção de catalisadores heterogêneos (CHEN et al., 2022; LI et al., 2024; XIAOLIANG FAN et al., 2021).

Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo sintetizar um catalisador sólido utilizando *biochar* produzido a partir do mesocarpo do coco verde (fibra de coco) e avaliar sua eficiência na degradação do corante azul de metileno por processo Fenton heterogêneo.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CORANTES

Corantes são compostos orgânicos naturais ou sintéticos muito utilizados na indústria alimentícia, farmacêutica, cosmética e têxtil conferindo cor aos produtos produzidos (ALSANTALI et al., 2022). Os corantes possuem dois grupos importantes em sua composição: os grupos cromóforos e auxocromos. Os grupos cromóforos correspondem a parte da molécula que absorve luz na região UV-visível, devido a transições eletrônicas ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ ), geralmente associadas a sistemas insaturados conjugados como: C=C, C=O, N=N), enquanto os auxocromos correspondem grupo funcional que sozinho não absorve em UV-visível, mas modifica o comportamento do cromóforo ao qual está ligado. Desta forma podemos, de forma simplificada dizer que os grupos cromóforos são responsáveis pela cor e o grupo auxocromo que promove a fixação da cor nas fibras dos tecidos (KHANUM et al., 2023)

Os corantes podem ser categorizados de diferentes formas, pela sua origem, estrutura química e aplicação. Em relação à origem, eles podem ser classificados como naturais, que provêm de fontes vegetais, animais ou minerais, ou sintéticos, que são obtidos por meio de reações de síntese. Do ponto de vista químico, os corantes se dividem em várias classes, cada uma com suas próprias características estruturais distintas (Tabela 1).

Tabela 1- Classificação dos corantes

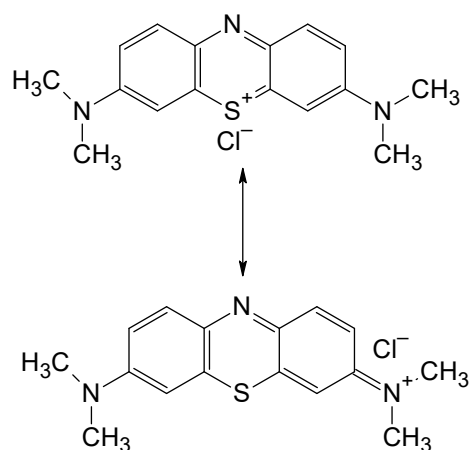
Classificação	Estrutura química	Exemplo de corantes	Referências
Azo	Grupo funcional - N=N-	Vermelho congo, amarelo de Tartrazina	(PATEL et al., 2023; VAIANO et al., 2020)
Antraquinônicos	Estrutura baseada em antraceno	Remazol Brilhante Azul R, Disperse Blue 3	(DO; SU; ZHAO, 2022; ROUTOULA; PATWARDHAN, 2020)
Fenotiazínicos	anel com nitrogênio e enxofre	Azul de metileno, Azure A, Azure B	(LIAO et al., 2022; SHANMUGARAJ et al., 2023)
Triarilmetano	Três anéis de benzeno ligados a um átomo de carbono central	Violeta de Metila 6B, Violeta Cristal, Verde Malaquita	(MONDAL; VERMA; SAHA, 2019; ZYABLOV; KHAL'ZOVA; DUVANOVA, 2022)
Indigoides	Baseados na estrutura do índigo	Índigo Blue, Índigo Carmim	(BAKRY et al., 2022; CHOI, 2020)

Nitro	Um ou mais grupos nitro (-NO <sub>2</sub> )	Amido Yellow E, Acid Green 1	(SAID; SOUAD M <sup>?</sup> ; AHMED, 2020)
-------	---	------------------------------	--

Os corantes sintéticos possuem algumas vantagens por possuírem elevado grau de fixação, estabilidade quando exposto a luz, coloração uniforme e resistência ao processo de lavagem (HARSITO et al., 2021; ISLAM et al., 2022). Por apresentarem elevada estabilidade e solubilidade em água e baixa biodegradabilidade, os corantes acarretam grandes problemas ambientais quando presentes em efluentes (KHOONI; AHMADZADEH; DAVARDOOSTMANESH, 2024; RODRIGUES et al., 2024).

O corante azul de metileno, bastante utilizado na indústria, também conhecido como cloreto de metiltionina (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S), pertencente a classe das Quinoniminas, especificamente da classe dos fenotiazínicos (Tabela 1) é bastante empregado na indústria têxtil e de papel, devido a sua capacidade de promover uma coloração azul intensa e uniforme. Além disso, é utilizado também na medicina para coloração de células e tecidos, sendo empregado em procedimentos laboratoriais (KHAN et al., 2022). O Azul de metileno, possui um espectro de absorção molecular na região UV-Vis com um máximo de absorção de luz em 665 nm em pH igual a 7,00. Suas estruturas químicas de ressonância estão apresentadas na figura 1.

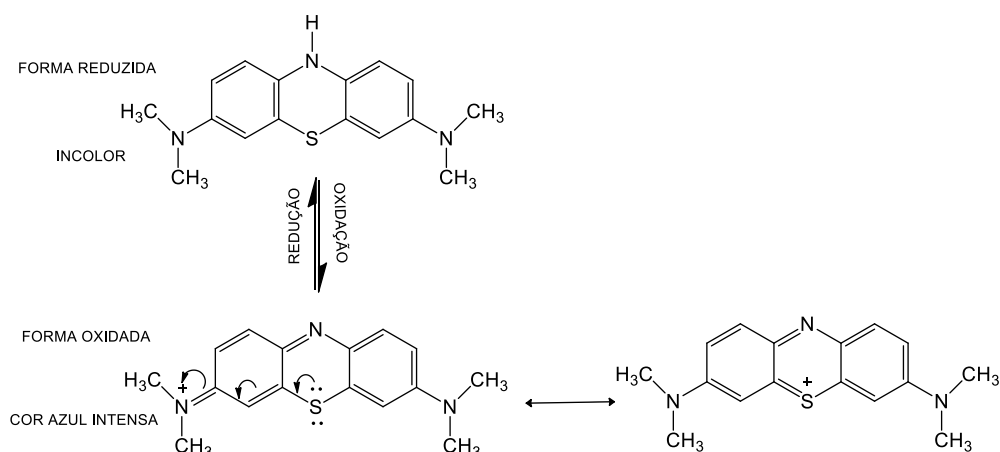
Figura 1-Estruturas químicas de ressonância do corante azul de metileno



Fonte: adaptado de KHAN et al. (2022)

O azul de metileno apresenta uma cor azul intensa característica do seu estado oxidado e incolor quando no seu estado reduzido (Figura 2) (KAZEMI et al., 2016).

Figura 2- Formas oxidada e reduzida do azul de metileno



Fonte: adaptado de (KHAN et al., 2022)

O azul de metileno é um corante catiônico comumente encontrado nas águas residuais podendo ser um agente causador de vários efeitos adversos aos seres humanos como náusea, hipertensão, hemólise e comprometimento do trato respiratório (SINGH et al., 2023). A presença de azul de metileno também impacta o ambiente conferindo cor aos corpos hídricos, provocando vários outros problemas aos ecossistemas aquáticos (GARCÍA-RAMÍREZ; DIAZ-TORRES, 2024; IRAWATI et al., 2022; MARTIN et al., 2023). Na tabela 2, estão dispostas as propriedades físico-químicas do corante azul de metileno.

Tabela 2- Propriedades físico-química do corante azul de Metileno.

Fórmula molecular	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	
Massa molar	$319,85 \text{ g. mol}^{-1}$	
Solubilidade em água	$43,6 \text{ g L}^{-1}$ a $25^\circ \text{C}$	
Constante de ionização (pka)	3,5	Referente a protonação do grupo amino
Constante de velocidade (k)	$5,81 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	Obtida pela reação com ácido ascórbico a $25^\circ \text{C}$
Tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ )	76,14 s	
Tempo de meia vida no ambiente	30 a 60 min	minutos (dependendo de luz, pH, oxidação, presença de catalisadores etc.)

Apesar dos tratamentos físico-químicos como sedimentação/filtração, coagulação, floculação, adsorção em carvão ativado e ozonização apresentarem resultados no tratamento de águas contendo corantes quando comparado aos tratamentos biológicos, estes não apresentam eficiência efetiva para descontaminação de efluentes contaminados por corantes (KHAN et al., 2023; PABASARA W.G.A.; PREMADASA A.G.K.E.; MADUSHIKA J.W.A., 2024).

Levando em consideração que todas as técnicas possuem suas limitações, a busca por processos mais baratos e ecologicamente corretos e que possam complementar os processos de remediação de efluentes contendo corantes, nesse contexto, os processos oxidativos avançados (POA) têm ganhado destaque como alternativas eficazes e complementares para o tratamento de efluentes contaminados com corantes, incluindo o azul de metileno. Os POA, tem sido uma metodologia promissora, envolvendo a geração de espécies reativas de oxigênio (ROS) que promovem a degradação da matéria orgânica recalcitrante convertendo-os em produtos menos tóxicos e mais facilmente removíveis (MACÍAS-QUIROGA et al., 2021)

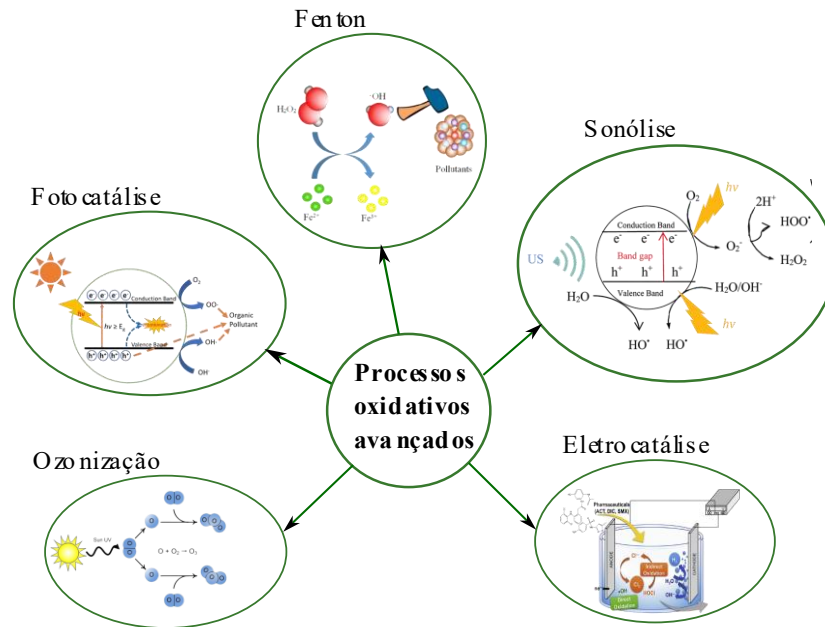
## 2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Atualmente, os POA têm se destacado por serem métodos eficientes para a degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes presentes em águas (GE et al., 2023; MIAN; LIU, 2020; PAVANELLO; MIRANDA; MARIN, 2022). Por se tratar de um processo de custo menor em relação aos processos utilizados e ambientalmente sustentável, pode ser aplicado na mineralização total dos poluentes, ou na formação de moléculas menores que podem ser degradadas por outros processos. Os POA têm em comum a formação de espécies ricas em oxigênio, por exemplo, radicais  $\bullet\text{OH}$  e  $\bullet\text{O}_2\text{H}$ , e esses processos diferem entre si na maneira com que estas espécies são produzidas (PENG et al., 2023; ZENG et al., 2023; ZHANG et al., 2022).

A classificação dos POA é fundamental para compreender suas características, aplicabilidades e mecanismos de ação. Esses processos podem ser classificados de várias maneiras, com base em diferentes critérios, como mecanismo de geração de espécies oxidantes, tipo de reação de oxidação, fonte de energia utilizada e natureza do catalisador. Uma das maneiras mais comuns de classificar os POA é baseada no mecanismo de geração de espécies

oxidantes. Este grupo inclui técnicas como fotocatalise, ozonização, eletrocatalise, radiação UV e processos de Fenton (Figura 3).

Figura 3- Tipos de processos oxidativos avançados



Fonte: Adaptado de LIU; HU; LO, (2019); LU et al., (2020); WANG; WANG, (2020); ZHANG et al., (2019)

O processo de ozonização para o tratamento de águas residuais tem sido amplamente estudado para remover poluentes orgânicos (SARAVANAN et al., 2022). O ozônio é uma forma alotrópica do oxigênio ( $\text{O}_3$ ), em condições normais de pressão e temperatura é instável e decompõe-se rapidamente em oxigênio molecular ( $\text{O}_2$ ). Caracteriza-se por ser um gás incolor, de odor pungente e com alto poder oxidante ( $E^\circ = -2,08 \text{ V}$ ). Devido seu caráter oxidante, essa espécie reage mais rapidamente com a matéria orgânica em pH básico, pois gera radicais hidroxila com potencial de oxidação elevado (JING et al., 2023). O processo de ozonização apresenta alguns inconvenientes para o promover o tratamento de águas residuais, concentrações elevadas de ozônio são requeridas, custo elevado para produção de ozônio e complexidade do processo (SARAVANAN et al., 2022).

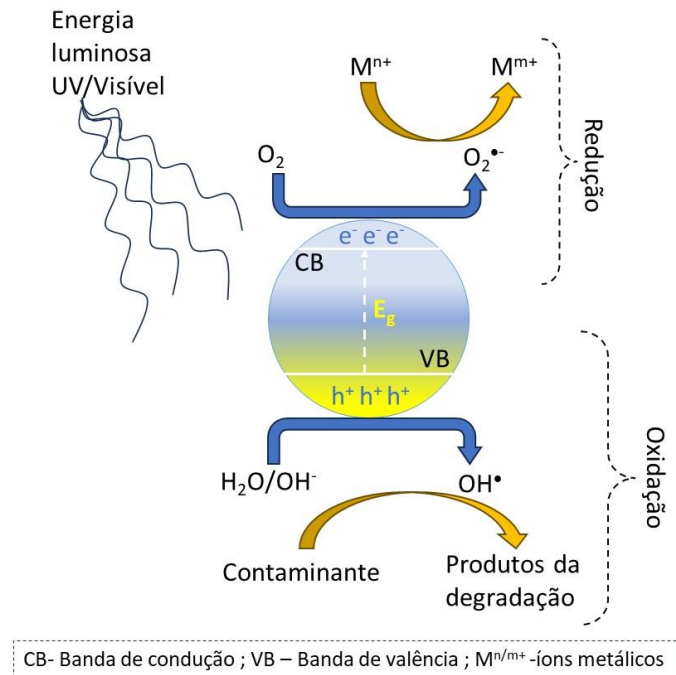
A oxidação eletroquímica pode se dar de forma direta ou indireta, sendo que na forma direta a hidroxila formada na superfície do anodo por oxidação de moléculas de água podem degradar uma infinidade de compostos. No processo indireto a reação de oxidação anódica ou redução catódica (de água ou espécies presentes no meio) resulta na formação de produtos

intermediários ou agentes oxidantes, como ozônio, peróxido de hidrogênio e outras espécies ativas na superfície do eletrodo sob a ação da corrente externa (BRILLAS; OLIVER, 2024; ISAEV et al., 2023; PAQUINI et al., 2023).

O conceito de sonocatálise tem sido investigado há décadas para o tratamento de efluentes, onde o ultrassom de alta frequência (300-800 kHz) gera uma grande quantidade de bolhas de cavitação de tamanho pequeno (4,6  $\mu\text{m}$  a 550 kHz), o que leva a uma maior produção de radicais que podem iniciar reações químicas adicionais (ABDI et al., 2022; IOANNIDI et al., 2024; MOHAMMADI, 2022). (ABDELHAY et al., 2022) trabalharam com esse processo para remoção corante índigo de amostras reais de águas residuais têxteis usando ultrassom combinado com oxidação Fenton e tratamento físico-químico (coagulação/floculação) obtiveram eficiência máxima de descoloração de 94% na amostra tratada por Sono-Fenton com sulfato ferroso de 15 mM.

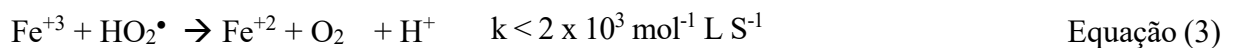
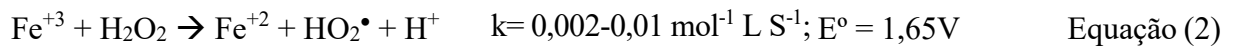
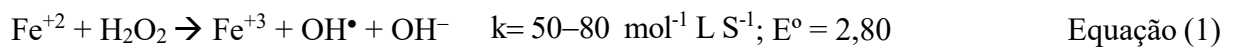
Outro tipo de processo de oxidação avançado, a fotocatalise, emergiu globalmente como uma solução sustentável para o tratamento de efluentes devido ao desenvolvimento de novos nanomateriais fotocatalíticos. Esses métodos têm apresentado potencial para descontaminação de efluentes graças a possibilidade de mineralização de poluentes, a utilização da luz solar e a operação em condições brandas (MISHRA; SUNDARAM, 2023). A fotocatalise é um processo catalítico que ocorre pela absorção de energia luminosa (UV-visível-infravermelho próximo) pelos semicondutores ou fotocatalisadores (PANDIS et al., 2022). A energia luminosa excita os elétrons da banda de valência para a banda de condução do semicondutor. Os elétrons e os buracos reagem com as moléculas de oxigênio e água (Redução) e produzem radicais HO• (Oxidação), respectivamente (Figura 4). Os poluentes orgânicos podem ser degradados oxidativamente ou mineralizados por radicais HO•, enquanto a toxicidade dos poluentes pode ser minimizada por meio da fotoredução (TRAN et al., 2023; VIJAYAN et al., 2024).

Figura 4- Mecanismo fotocatalítico para descontaminação de poluentes na água.



Fonte: Adaptado de (SURESH et al., 2023)

Nos processos oxidativos avançados do tipo Fenton, as reações são desencadeadas a partir da reação de  $\text{Fe}^{2+}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meio ácido para gerar radicais ricos em oxigênio como a hidroxila radicalar ( $\bullet\text{OH}$ ) e hidroperoxila ( $\bullet\text{O}_2\text{H}$ ), sendo a primeira espécie a mais reativa, conforme os valores de  $E^\circ$  das reações das equações 1 e 2 e das constantes de reações (AYOUB, 2022).



O radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) com elevado potencial de oxidação é capaz de degradar a matéria orgânica recalcitrante objetivando a mineralização para  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  ou sais inorgânicos ou moléculas menos complexas que possam ser removidas ou degradadas por outros processos de remediação de efluentes. A primeira etapa da reação, observa-se uma rápida degradação dos poluentes orgânicos recalcitrantes o que atribuída a rápida geração da espécie  $\bullet\text{OH}$  que foi gerada a partir do alto teor de  $\text{Fe}^{+2}$  no meio reacional (Eq.01). Na segunda etapa da reação, tem-se uma reação mais lenta, etapa de regeneração do  $\text{Fe}^{+2}$  a partir da reação do  $\text{Fe}^{+3}$  com as

espécies  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\bullet\text{O}_2\text{H}$  formando uma espécie de mais baixo  $E^\circ$  de oxidação, conforme já mencionado anteriormente, o que provoca um decréscimo na degradação de poluentes e continuação ao ciclo do  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  Eq. (2). (HE et al., 2016; LIU et al., 2024).

As reações que ocorrem no processo Fenton são dependentes do pH do meio reacional e as maiores eficiências de remoção por esse processo ocorrem em valores de pH próximo de 3,0. Dentre os POA, o processo Fenton é o que apresenta melhor custo-benefício, isso porque os reagentes necessários são relativamente baratos, além de serem de fácil armazenamento/acondicionamento. Sua aplicação, em relação aos processos Fotocatalíticos é menos restrita, pois é possível tratar efluentes com elevada turbidez, além de ser realizado a temperatura ambiente (ZHANG et al., 2019; ZIEMBOWICZ; KIDA, 2022).

O processo Fenton, quando realizado em meio homogêneo, apresenta algumas desvantagens em relação a necessidade de correção de pH do efluente para valores próximos de 3,0 o que gera maior custo de implementação, a formação de lodo rico em ferro, o que pode inviabilizar a eficiência do processo. Essas ocorrências, inerentes a operacionalização do processo Fenton homogêneo podem dificultar sua implementação em escala real além da impossibilidade de reutilização do catalisador (MIRZAEI et al., 2017; WANG et al., 2021).

Essas dificuldades relatadas para o processo Fenton homogêneo podem ser superadas pela aplicação das reações de Fenton em meio heterogêneo, o deu origem ao POA Fenton heterogêneo. No processo Fenton heterogêneo o catalisador  $\text{Fe}^{+2}$  em solução é substituído por catalisador sólido com espécies reativas de Fenton incorporadas ou sendo geradas a partir do material sólido o que ameniza a lixiviação de íons ferro e consequentemente a formação de lama. A estrutura e a composição do catalisador heterogêneo de Fenton em si facilitam a transferência de elétrons do doador de elétrons para  $\text{Fe}^{3+}$ , acelerando a redução de  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$ , melhorando a eficiência na geração de radicais e consequentemente a eficiência na degradação de contaminantes, além de possibilitar uma ampliação na faixa operacional de pH (BEN AYED et al., 2023; NIDHEESH, 2015; TAO, 2022; ZHANG et al., 2019).

As espécies reativas de ferro no processo Fenton heterogêneo, são imobilizadas em um material sólido suporte, o que possibilita além das vantagens apresentadas anteriormente, possibilidade de produzir catalisadores com especificidades de aplicação, dada a diversidade de materiais suportes que podem ser utilizados para a fabricação do catalisador heterogêneo, dentre eles grafeno, zeólitas, argila, carvão ativado, e resíduos originados de vários setores produtivos (GOPINATH et al., 2022; LIU et al., 2023b, 2024; SCARIA et al., 2022). Dentre os materiais que podem ser utilizados como suporte para produção de catalisador heterogêneo, o *biochar*, apresenta características que podem contribuir para a melhoria da eficiência no tratamento de

efluente pelo processo Fenton heterogêneo (CHENG et al., 2024; LI et al., 2024; LU; FENG; WANG, 2024).

### 2.3 BIOCHAR

A situação da poluição da água fomentou o desenvolvimento de tecnologias de purificação de água, entre as quais o POA baseado em peróxido foi um dos candidatos mais populares e eficientes (WANG et al., 2020b). Devido aos menores potenciais redox do peróxido em relação a outras espécies oxidativas reativas (ROS), várias tecnologias de ativação têm sido empregadas para melhorar sua reatividade. Inspirados por vantagens que não incluem a demanda por energia, lixiviação controlada de metais, alta eficiência em amplas janelas de pH, enriquecimento de poluentes por adsorção e separação conveniente de águas residuais, catalisadores heterogêneos tornaram-se o ativador mais frequentemente empregado (OH; LIM, 2019). Entre os ativadores heterogêneos, os óxidos redox-metal foram os mais utilizados devido à sua alta eficiência e mecanismo conhecido. Infelizmente, as deficiências, incluindo a síntese lenta, e a poluição secundária ocasionada pela lixiviação de metais, limitaram suas aplicações ecologicamente corretas e economicamente eficientes (GUO et al., 2018; TANG et al., 2018).

Para superar as limitações mencionadas, materiais carbonáceos surgiram como substitutos (TANG et al., 2018). Por exemplo, foi relatado que os nanotubos de carbono ativam com eficiência o peroxidissulfato (PDS) e o peroximonossulfato (PMS) (ADIL et al., 2020; REN et al., 2019). No entanto, os complicados processos de montagem de componentes funcionais e precursores caros ainda limitam as aplicações práticas de materiais carbonáceos sintetizados artificialmente. Para melhorar ainda mais a eficiência econômica, a produção de materiais carbonáceos, dentre eles o *biochar*, tem sido utilizado para produção de catalisador heterogêneo devido à sua síntese fácil e com economia de produtos químicos, bem como a outros méritos.

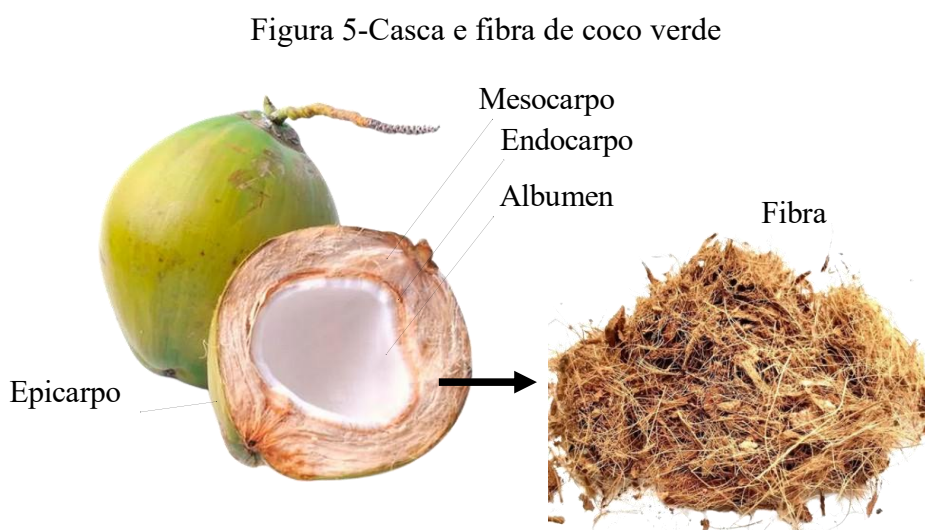
O *biochar* é um material carbonáceo produzido a partir da pirólise de biomassa de origem animal ou vegetal, em específicos aquelas originadas de resíduos agrícolas e industriais tem sido promissora devido ao baixo custo, disponibilidade desses materiais e elevada porosidade e área superficial (SUN et al., 2024).

Diversos materiais de origem animal e vegetal, resíduos agroindustriais têm sido utilizados para a produção de *biochar*. Os principais materiais usados para produzir *biochar*

incluem biomassa de origem vegetal e animal. Esses materiais são feitos de biomassa lignocelulósica e não lignocelulósica. A biomassa lignocelulósica é um excelente recurso biológico de componentes vegetais, incluindo resíduos agrícolas e de madeira, culturas energéticas e resíduos sólidos urbanos (AMALINA et al., 2022; KRISHNAN et al., 2021).

Dentre os resíduos agroindustriais, a casca de coco verde, tem sua geração aumentada em função do aumento cada vez maior do consumo de água de coco e polpa de coco verde. Em algumas regiões do Brasil tende a se tornar um resíduo que pode gerar impactos sociais, econômicos e ambientais negativos, devido à falta de investimentos e gestão do setor público ou privado, para incentivar o uso desse resíduo como matéria prima para geração de produtos de valor agregado (NUNES et al., 2020).

O coco verde é formado pelo epicarpo, albúmen, endocarpo e mesocarpo (Figura 5). A casca de coco representa cerca de 85% do peso da fruta e tem uma composição de 33,30% de lignina, 30,58% celulose, 26,70% hemicelulose, 86% de água e 0,56% de cinzas (NUNES et al., 2020).



Fonte: Adaptado de GRAUPNER et al., (2017)

Existem vários trabalhos na literatura científica, onde as cascas de coco verde têm sido utilizadas para produção de *biochar* com diversas aplicações para remediação de contaminantes ambientais. BISPO et al., (2018) estudaram a ativação do *biochar* produzido na pirólise do resíduo agroindustrial (fibra) do coco verde, feita com carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) em alta temperatura. O *biochar* e o *biochar* ativado foram caracterizados e o *biochar* ativado foi aplicado para uso na extração de compostos orgânicos presentes no licor fenólico, produzido durante o mesmo processo de pirólise. O *biochar* ativado apresentou uma área de  $1130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,

superior à área dos carvões ativados comerciais, com um volume total de poros de  $0,55 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Esse *biochar* ativado apresentou uma retenção de cerca de 100% dos compostos orgânicos pré-existentes na amostra. PEIXOTO et al., (2023), apresentou uma abordagem inovadora para a obtenção de um nanocompósito magnético utilizando biocarvão quimicamente ativado produzido a partir da pirólise de cascas de coco verde com capacidades de adsorção semelhantes ou superiores para a cafeína ( $153 \text{ mg g}^{-1}$ ) e ácido salicílico ( $203 \text{ mg g}^{-1}$ ) para outros adsorventes.

O *biochar* produzido a partir da pirólise de resíduos de origem animal ou vegetal, pode ser utilizado na produção de catalisador heterogêneo para ser aplicado na degradação de contaminantes em POA. As diversas características, dentre elas a grande área superficial e elevada estrutura de poros combinada com a disponibilidade dos grupos funcionais em sua superfície dentre eles, grupos funcionais ricos em oxigênio, torna o *biochar* uma plataforma atraente para a síntese de materiais funcionalizados com metais, para produção de catalisadores heterogêneos (COSTA et al., 2018; WANG et al., 2022).

O *Biochar* com ferro incorporado (*Biochar@Fe*) é um dos materiais mais facilmente preparados, onde o *biochar* atua como um material suporte para melhorar a dispersão de Fe e minimizar sua agregação (DONG et al., 2017; LAI et al., 2019). O catalisador *Biochar@Fe*, devido a sua área superficial relativamente grande promove adsorção de contaminantes (LI et al., 2019), enquanto grupos funcionais contendo oxigênio e o Fe incorporado, ativam  $\text{H}_2\text{O}_2$  para geração de espécies reativas de oxigênio (ROS) (FANG et al., 2014, 2017; YANG et al., 2016).

O *biochar* presente no catalisador *Biochar@Fe*, é um promotor de elétrons que acelera a transferência de elétrons para íons  $\text{Fe}^{+3}$  favorecendo o processo de redução desse elemento (XIAO et al., 2020). Nesse sentido, o uso de *biochar* para incorporação de catalisador sólido a base de ferro pode melhorar o desempenho catalítico, pois pode aumentar o ciclo redox  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$  em processo Fenton heterogêneo, devido ao fornecimento mais eficiente de elétrons por parte do contaminante a ser degradado e pelo catalisador (LI et al., 2022).

Vários trabalhos são encontrados na literatura científica, onde foram utilizados *biochar* produzidos de diversos materiais de origem utilizados em POA. LI et al., (2024) investigaram os efeitos de diferentes precursores de Fe usados para preparar catalisador Fenton produzido a partir de palha de trigo aplicado na degradação de bisfenol A. Os resultados indicam que os precursores de Fe afetam significativamente o desempenho e as características dos materiais de *biochar* à base de Fe, que podem ser adaptados a aplicações específicas.

Um catalisador de ferro/*biochar* foi avaliado por GUIMARÃES et al., (2023) na degradação do herbicida ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzóico (dicamba) pelo processo heterogêneo do tipo Fenton. O *biochar* foi produzido a partir da pirólise de cascas de café. E o

catalisador apresentou cerca de 100% de degradação. WELTER et al., (2022) utilizaram a ferrita de zinco ( $ZnFe_2O_4$ ) sintetizada e suportada em diferentes massas de *biochar* de quitina. Os autores verificaram resultados de porcentagens de remoção de Rodamina B de 100%, durante 60 minutos de testes heterogêneos de foto-Fenton realizados sob luz visível. Também foi comprovado que o catalisador manteve-se eficiente durante os testes de reciclagem, mesmo após oito ciclos de reações foto-Fenton. Verificaram também que o catalisador foi capaz de degradar totalmente soluções do mesmo corante em concentrações de 10 e 50 mg L<sup>-1</sup> sob luz solar em 20 e 40 minutos, respectivamente. Os radicais  $\bullet OH$  foram determinados como as principais espécies reativas envolvidas na degradação do corante. O composto proposto neste trabalho demonstrou ser um material promissor para o tratamento por foto-Fenton de águas residuais contaminadas por poluentes orgânicos.

Na literatura são encontrados trabalhos que desenvolveram catalisadores a base de *biochar* produzido de fibra de coco verde. Um dos trabalhos, desenvolvido por XU et al., (2022), produziram catalisador de *biochar* de coco verde e  $Fe_2O_3$ . Esse catalisador foi aplicado na degradação de corante alaranjado de metila e apresentou características, tais como: estrutura porosa e elevada área superficial e propriedades magnéticas com um desempenho catalítico de 99% na remoção de matéria orgânica e alta estabilidade, fácil separação magnética e grande capacidade de reutilização.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo realizar a síntese de catalisador sólido, utilizando *biochar* produzido a partir do resíduo do fruto do coco verde (fibra do coco) e avaliar sua eficiência na degradação de corante azul de metileno.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Produzir *biochar* a partir do resíduo do fruto do coco verde;
- ✓ Avaliar a temperatura de pirólise da fibra do coco verde na eficiência catalítica;
- ✓ Sintetizar catalisador sólido a base de *biochar* dopado com ferro (BC@Fe) pelo processo de impregnação e carbonização;
- ✓ Caracterizar os materiais precursores por meio de técnicas como Espectroscopia na região do Infravermelho (IV), Difração de Raio X (DRX), Espectroscopia de Raio X (EDX), determinação do pH no Ponto de Carga Zero (pHPCZ) e avaliação das propriedades físico-químicas dos materiais;
- ✓ Avaliar a eficiência do catalisador BC@Fe na degradação de corante azul de metileno.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 REAGENTES

REAGENTE	FABRICANTE/CAS	FÓRMULA MOLECULAR	MASSA MOLAR (g/mol)
Azul de metileno	Dinâmica <sup>®</sup> Química Contemporânea	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S	319,85
Ácido ascórbico	VE TEC Química Final /50-81-7	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	176,12
Ácido acético	QHEMIS/64-19-7	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60,05
Ácido clorídrico 37%	Synth, CAS: 13478-10-9	HCl	36,46
Ácido nítrico	Dinâmica <sup>®</sup> Química Contemporânea, CAS: 7697-37-2.	HNO <sub>3</sub>	63,01
Acetato de sódio	Synth, CAS: 127-03-3	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Na	82,03
Cloreto de ferro (II) tetra hidratado	Dinâmica <sup>®</sup> , CAS: [13478-10-9]	FeCl <sub>2</sub> . 4H <sub>2</sub> O	198,81
Cloreto de ferro (III) hexa hidratado	Dinâmica <sup>®</sup> Química Contemporânea, CAS: 10025-77-1	FeCl <sub>3</sub> . 6H <sub>2</sub> O	270,30
Peróxido de hidrogênio	PERFYL TECH Reagentes e Soluções, CAS: 7722-84-1.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34,01
Hidróxido de Sódio	Synth, CAS 1310-73-2	NaOH	40,00
Sulfato de ferro hepta hidratado	Vetec, CAS:7782-63-0	FeSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O	278,02
1-10 Fenantrolina	Synth, CAS:5144-89-8	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	198,23

### 4.2 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Toda a vidraria utilizada foi deixada em banho de ácido clorídrico 10% por aproximadamente 24 horas e lavada com água desionizada. Para a purificação da água foi utilizado um sistema de purificação de água Milli-Q<sup>®</sup> (Millipore, Merck, Alemanha). Medidas de pH foram realizadas utilizando pHmetro modelo AK90 marca AKSO. Para a secagem utilizou-se Estufa Tecnal TE 393/1. A pirólise e/ou carbonização dos materiais foi realizada em

forno mufla marca EDG Equipamentos, modelo Furnances 3P-S; Forno Mufla Digital Microprocessado ZEZIMAQ. Para separação granulométrica foi utilizada peneira Bronzinox de 18 Mesh.

Nos ensaios catalíticos utilizou-se agitador orbital Nova Ética, modelo 109; Agitador SKO-D XL orbital da Labprocess; e Espectrofotômetro de Radiação na região UV-vis Marca Biospectro, modelo SP-22; Espectrofotômetro Bel UV-M51 UV-Visível - 190 a 1.000 nm; Para as caracterizações, foram utilizados: Espectrômetro de Infravermelho, Marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21; O Difratorômetro de Raio X da marca Shimadzu, modelo XRD-6100, utilizando-se voltagem de 40 kV e a corrente de 30 mA, com fonte de radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) e um intervalo de  $2\theta$  varrido de  $5^\circ$  a  $80^\circ$  padrão ( $20-80^\circ$ ). Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

Para determinar o pH de ponto de carga zero foi utilizado analisador de tamanho de partícula, Potencial Zeta, Modelo LiteSize500, Marca Anton Paar.

### 4.3 SOLUÇÕES

As soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água desionizada ultrapura (Sistema de purificação de água Millipore Milli-Q® Direct 8).

#### **Solução azul de metileno**

A solução foi preparada pela dissolução do corante (99,0 % m/m), em água desionizada na concentração de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ . As soluções de trabalho foram obtidas por diluição da solução estoque do corante.

#### **Solução peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )**

Uma solução estoque de concentração de  $1000 \text{ mmol L}^{-1}$  foi preparada a partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (MM=34,01  $\text{g mol}^{-1}$ , 200 Vol, Teor min. 50%) e outra por diluição de  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  utilizada em ensaios catalíticos.

#### **Solução para magnetização do biochar e incorporação de Ferro**

Preparou-se uma solução adicionando-se 4,0 g de cloreto férrico hexahidratado e 5,4g de cloreto ferroso tetrahidratado em um béquer contendo 25 mL de água desionizada,

homogeneizou-se a solução, transferiu para balão volumétrico de 100 mL e completou o volume até o menisco.

### **Soluções para determinação de Fe total**

Solução de sulfato ferro heptahidratado: Preparou-se uma solução estoque de  $\text{Fe}^{+2}$  na concentração  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  a partir de uma solução de sulfato de ferro heptahidratado pesando uma massa do sal de 0,0494g em balão de 10,00 mL e completou com água desionizada. Essa solução foi utilizada para preparo das soluções padrões na concentração de 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25; 1,50; 1,75 e  $2,00 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{+2}$ .

Solução de ácido ascórbico 1% m/v: Pesou-se uma massa de 0,501g de ácido ascórbico, solubilizou em um béquer com auxílio de um bastão e transferiu para um balão volumétrico de 50,00 mL e completou o volume com água desionizada.

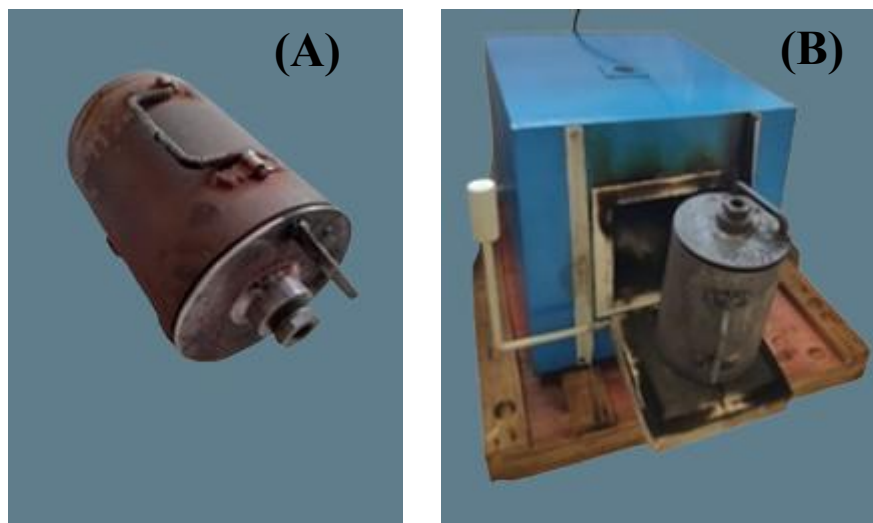
Solução de 1-10 fenantrolina a 0,25% m/v: Pesou-se uma massa de 0,1259g de ortofenantrolina e dissolveu em um béquer até total dissolução e transferiu para um balão de 50,00mL completando o volume com água desionizada até o menisco.

Solução tampão acetato de sódio/ ácido acético: Pesou-se uma massa de 8,204g de acetato de sódio, dissolveu em 20mL de água desionizada com auxílio de um bastão de vidro e posteriormente foi transferido para um balão volumétrico de 50,00 mL. Em seguida, mesma foi transferida para um béquer e submetida a agitação e com auxílio do peagâmetro ajustou-se o pH da solução adicionando ácido acético para pH igual a 5,00.

## **4.4 PRODUÇÃO DOS CATALISADORES**

A fibra de coco verde (*Nucifera L.*) foram obtidas no comercio local de catalão, Goiás, Brasil. O mesocarpo foi cortado manualmente e colocado em estufa à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  até massa constante. Posteriormente, em um recipiente metálico (Figura 6A) o material seco foi pirolisado em forno mufla (Figura 6B), nas temperaturas 300, 500 e  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  sob taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$  e tempo de residência de 30 minutos.

Figura 6-Recipiente de pirólise (A) Forno mufla (B)



Fonte: Autor (2025)

Os materiais pirolisados e *in natura*, foram triturados e passados em peneira de 18 Mesh e designados de: material *in natura*, *biochar* na temperatura de 300 °C (BC300), *biochar* na temperatura de 500°C (BC500) e *biochar* na temperatura de 700 °C (BC700) (Tabela 3).

A síntese dos catalisadores heterogêneos foi realizada conforme metodologia adaptada de HU et al., (2017). A massa de 1,0 g dos materiais, fibra de coco *in natura* (IN) e *Biochar* produzido em cada temperatura de pirólise (BC300, BC500, BC700) foi colocada separadamente, em erlenmeyer de 125 mL sob agitação utilizando agitador magnético, em temperatura ambiente, por um período de 3 horas com solução contendo  $\text{FeCl}_3$  1,5 mol L<sup>-1</sup> e  $\text{FeCl}_2$  0,3 mol L<sup>-1</sup>, na proporção de 1:25 (massa do material/volume de solução), em seguida a suspensão foi filtrada com papel de filtro qualitativo (Retenção de partículas: 4 – 12 µm). O papel de filtro contendo o resíduo da filtração, foi seco em estufa a 100 °C por 1 hora. O resíduo, foi retirado do papel de filtro e transferido para cadinho de porcelana e em seguida levado ao forno mufla a 600°C por 30 minutos.

Os catalisadores (IN@Fe, BC300@Fe, BC500@Fe e BC700@Fe) foram transferidos para tubo Falcon devidamente identificados para utilização posterior. A figura 7 ilustra o procedimento realizado para produção dos catalisadores e a tabela 3 apresenta a descrição dos materiais precursores e aqueles tratados com solução contendo  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{FeCl}_2$  (Catalisadores do tipo Fenton).

Figura 7- esquema que ilustra a produção dos catalizadores



Fonte: Autor (2025)

Tabela 3- Materiais precursores e catalisadores

Nº	Código	Material de partida	Tratamento com Fe
1	IN	<i>In natura</i>	Não
2	IN@Fe	<i>In natura</i>	Sim
3	BC300	BC300	Não
4	BC300@Fe	BC300	Sim
5	BC500	BC500	Não
6	BC500@Fe	BC500	Sim
7	BC700	BC700	Não
8	BC700@Fe	BC700	Sim

Fonte: Autor (2025)

## **4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS**

### **4.5.1 Estimativa da carga superficial líquida e diâmetro médio de partículas**

Para a avaliação do valor do pH de ponto de carga zero (pHPCZ) foi pesado 1,0 mg do BC300@Fe em um tubo de 2 mL e completado o volume com água desionizada em diferentes valores de pH ajustados de 2 a 8, com solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> ou NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os tubos foram levados para mesa agitadora por 10 minutos e posteriormente transferiu-se um volume 1,0 mL para uma cubeta potenciométrica do equipamento analisador de partículas, Modelo LiteSize 500, Marca Anton Paar. As medições de tamanho de partícula (raio hidrodinâmico) foram feitas com base na dispersão dinâmica de luz. Esse instrumento determinou a distribuição do tamanho das partículas medindo as flutuações de intensidade ao longo do tempo de um feixe de laser (633 nm) espalhado pela amostra em um ângulo de 173° (pois nesse ângulo se obtém uma detecção mais sensível de pequenas mudanças no deslocamento Doppler da luz, que é usado para calcular a velocidade eletroforética das partículas, essencial para calcular o potencial zeta com precisão). As medições do potencial Zeta foram executadas com base na anemometria Doppler a laser, usando o mesmo equipamento

### **4.5.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)**

A espectroscopia na região do infravermelho foi realizada para os materiais innatura, BC300 e BC300@Fe, no equipamento marca Shimadzu, modelo FTIR Prestige-21. Amostras do material foram maceradas e prensadas na forma de pastilha amostra/KBr na proporção de 1:100. A análise foi realizada na faixa de número de onda entre 4000 à 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 32 varreduras por amostra. Análise foi realizada no Laboratório de Instrumentação, no Instituto de Química da Universidade Federal de Catalão (UFCAT).

### 4.5.3 Difractometria de Raio X (DRX)

A caracterização pela técnica de difração por raio x nos materiais precursores e nos catalisadores foi realizada em espectrômetro da marca Shimadzu, modelo XRD 6100, com radiação de  $\text{CuK}\alpha$  e  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , com  $2\Theta$  variando de 10 a 70°. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente. Análises foram realizadas no laboratório da Rede de laboratório multiusuários da Universidade Federal de Uberlândia (RELAM-UFU).

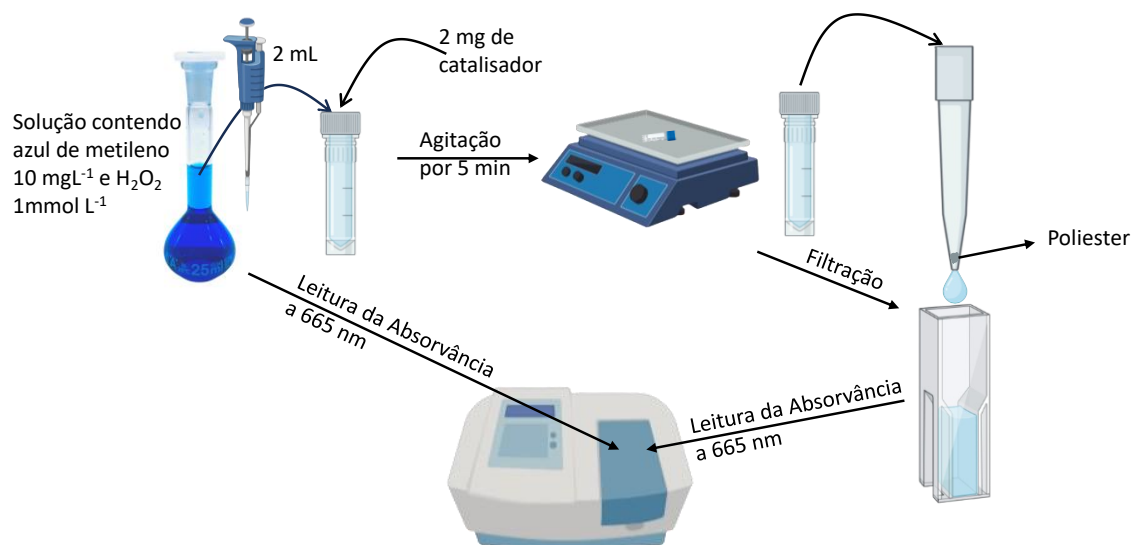
### 4.5.4 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram executadas em um TESCA VEGA-3 LMU sob condições de vácuo e 15Kv de aceleração de feixe de elétrons. Desta forma, a superfície da mostra passou por um recobrimento de ouro para torná-la magnética e interagir com os elétrons incidentes da fonte de radiação promovendo alta resolução da imagem. A composição semiquantitativa dos materiais foi estimada por imagens de mapeamento químico obtidos com Thermo 200 SEM-EDS com resolução de 131 eV. Análises foram realizadas no laboratório da Rede de laboratório multiusuários da Universidade Federal de Uberlândia (RELAM-UFU).

## 4.6 ENSAIOS CATALÍTICOS PRELIMINARES

Previamente foi realizado ensaio em triplicata para avaliar a eficiência dos catalisadores (Tabela 3) frente ao corante azul de metileno; nas condições experimentais:  $\text{pH} = 3,00$ ; massa de catalisador 2,0 mg, volume de solução azul de metileno de 2,0 mL na concentração 10,0 mg  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  na concentração de 1,0 mmol  $\text{L}^{-1}$ . A figura 8 ilustra o procedimento utilizado nos ensaios catalíticos.

Figura 8- Esquema ilustrativo para o ensaio de degradação catalítico.



Fonte: Autor (2025)

O ensaio de degradação fotocatalítico foi realizado sob agitação em mesa agitadora à 150 rpm, por um período de 5 minutos. Após esse tempo, os materiais foram filtrados com ponteira de 5,0 mL com fibra de poliéster acoplada na ponta da ponteira. Em seguida, foi realizada a leitura da absorvância das soluções após o tempo de catálise, no espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 665 nm. Uma curva de calibração foi construída a partir da diluição de solução estoque de Azul de Metileno (1000,0 mg L<sup>-1</sup>), realizada em triplicata, nas concentrações 0,0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0 mg L<sup>-1</sup>. Os resultados médios de absorvância das soluções padrões foram obtidos em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 665 nm. A equação do modelo matemático (Equação 4) foi utilizada para calcular a concentração inicial ( $C_0$ ) e final ( $C_f$ ) após tempo de catálise.

$$Abs = m[\text{Azul de metileno}] + n \quad \text{Equação (4)}$$

Onde: Abs= absorvância a 665 nm; m= coeficiente angular; n= coeficiente linear.

Análise de variância da regressão entre o modelo e os dados experimentais foi realizada e o valor do  $F_{\text{calculado}}$  foi comparado ao valor do  $F_{\text{tabelado}}$  com nível de confiabilidade de 95% ( $\alpha=0,05$ ), para avaliar a adequação do modelo matemático aos dados experimentais da curva analítica, além do valor do coeficiente de determinação do modelo ( $R^2$ ) ter sido também observado, como critério de qualidade da curva analítica obtida.

A degradação do corante azul de metileno pelo catalisador foi avaliada a partir da equação (5).

$$D(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100\% \quad \text{Equação (5)}$$

Onde: D = porcentagem de degradação provocada pelo catalisador do tipo Fenton (%);  $C_0$  = concentração inicial de azul de metileno ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $C_f$  = concentração de azul de metileno após do tempo de catálise ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

#### 4.7 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO FENTON

Com o catalisador, BC300@Fe, que apresentou o melhor desempenho catalítico nos ensaios preliminares, ou seja, maior porcentagem de degradação do corante azul de metileno, foram otimizados, em batelada, as variáveis pH, concentração do catalisador e concentração de peróxido de hidrogênio, utilizando planejamento fatorial a dois níveis, com ponto central e em triplicata (Tabela 4 e Tabela 5). A elaboração de *design* experimental e tratamento estatístico dos resultados foram realizados utilizando os *softwares* R (R CORE TEAM, 2023) e OCTAVE 4.2.1 (JOHN W. EATON, 2023)

Tabela 4- Variáveis e níveis do planejamento  $2^3$ .

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	1,0	5,5	10,0
Concentração do catalisador ( $\text{g L}^{-1}$ )	0,5	2,25	4,0
pH	3,0	5,5	8,0

Condições experimentais: [Azul de metileno]<sub>inicial</sub> =  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ; tempo de catálise: 10,0 min; temperatura: ambiente.

Fonte: Autor (2025)

Tabela 5- Matriz de ensaios do planejamento fatorial  $2^3$  com um ponto central.

Experimento	Variáveis independentes (codificadas)			Variáveis independentes (Reais)		
	pH	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mmol L <sup>-1</sup> )	[BC500@Fe] (g L <sup>-1</sup> )	pH	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mmol L <sup>-1</sup> )	[BC500@Fe] (g L <sup>-1</sup> )
1	-1	-1	-1	3	1	0,5
2	-1	-1	-1	3	1	0,5
3	-1	-1	-1	3	1	0,5
4	+1	-1	-1	8	1	0,5
5	+1	-1	-1	8	1	0,5
6	+1	-1	-1	8	1	0,5
7	-1	+1	-1	3	10	0,5
8	-1	+1	-1	3	10	0,5
9	-1	+1	-1	3	10	0,5
10	+1	+1	-1	8	10	0,5
11	+1	+1	-1	8	10	0,5
12	+1	+1	-1	8	10	0,5
13	-1	-1	+1	3	1	4
14	-1	-1	+1	3	1	4
15	-1	-1	+1	3	1	4
16	+1	-1	+1	8	1	4
17	+1	-1	+1	8	1	4
18	+1	-1	+1	8	1	4
19	-1	+1	+1	3	10	4
20	-1	+1	+1	3	10	4
21	-1	+1	+1	3	10	4
22	+1	+1	+1	8	10	4
23	+1	+1	+1	8	10	4
24	+1	+1	+1	8	10	4
25	0	0	0	5,5	5,5	2,25
26	0	0	0	5,5	5,5	2,25
27	0	0	0	5,5	5,5	2,25

Condições experimentais: [Azul de metileno]<sub>inicial</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup>; tempo de catálise: 5 min; temperatura: ambiente.

Fonte: Autor (2025)

#### 4.8 ENSAIO DE ADSORÇÃO

No ensaio de adsorção, em quadruplicata, nas condições otimizadas, foram utilizados 8,0 mg dos materiais: in natura, *biochar* pirolisado a 300 °C (BC300) e *biochar* pirolisado tratado com ferro (BC300@Fe). Em tubos plásticos, contendo os catalisadores, foram adicionadas, em cada um, 2,00 mL de solução de azul de metileno 10 mg L<sup>-1</sup> em pH = 5,5.

Posteriormente os tubos foram levados para mesa agitadora a 150 rpm, durante 10 minutos em temperatura ambiente. Em seguida as soluções foram filtradas e utilizando ponteira de pipeta com fibra de poliéster na ponta. A absorbância dos filtrados foi lida em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 665 nm. Uma curva de calibração foi construída a partir da diluição de solução estoque (1000,0 mg L<sup>-1</sup>), realizada em triplicata, nas concentrações 0,0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0 mg L<sup>-1</sup>. Os resultados médios de absorbância das soluções padrões foi obtido em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 665nm. A equação do modelo matemático (curva analítica) foi utilizada para calcular a concentração inicial (C<sub>0</sub>) e final (C<sub>f</sub>) após tempo de contato. A adsorção dos materiais foi avaliada pela porcentagem de adsorção do corante azul de metileno, calculado conforme equação (6).

$$A(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100\% \quad \text{Equação (6)}$$

Onde: A = porcentagem de adsorção promovida pelo material adsorvente (%); C<sub>0</sub>= concentração inicial de azul de metileno (mg L<sup>-1</sup>); C<sub>f</sub>= concentração de azul de metileno após degradação (mg L<sup>-1</sup>).

#### 4.9 ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO FENTON

Neste ensaio, foram avaliados os tempos de contato do catalisador BC300@Fe em 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos (cada tempo em triplicata), na solução de azul de metileno 10 mg L<sup>-1</sup> (preparada a partir da solução estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup>). As condições do ensaio, foram: pH 5,5; concentração de peróxido 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, e temperatura ambiente. Após cada tempo transcorrido, foi coletado uma alíquota de 4,00 mL da mistura catalítica, que foi filtrada em ponteira com fibra de poliéster e, em seguida, obteve-se a absorbância no comprimento de onda de 665 nm em espectrofotômetro UV-Vis. Uma curva de calibração foi construída a partir da diluição de solução estoque (1000,0 mg L<sup>-1</sup>), nas concentrações 0,0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0 mg L<sup>-1</sup>. As soluções padrão foram preparadas em triplicata. Os resultados médios de absorbância das soluções padrão foram obtidos em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 665 nm. Para calcular a concentração inicial (C<sub>0</sub>) e final (C<sub>f</sub>) após tempo de catálise foi utilizada a Eq. (4).

#### 4.10 BIOENSAIO UTILIZANDO *LACTUCA SATIVA*

Como forma de avaliar se os produtos da degradação do corante azul de metileno poderiam apresentar algum nível de toxicidade, foi realizado bioensaio, em triplicata, em caixa Gerbox com papel Germitest<sup>®</sup>, onde foram adicionadas em cada caixa, doze sementes de alface (*Lactuca sativa* L.). O volume de 10,0 mL de soluções de cada tratamento foi adicionado a cada caixa. Foram avaliadas solução de azul de metileno 50 mg L<sup>-1</sup> contendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, pH igual a 5,5, antes da degradação catalítica e após da degradação catalítica com BC300@Fe. O ensaio controle, foi realizado utilizando água destilada em pH 5,50. As caixas Gerbox contendo as sementes de alface, foram levados para incubadora B.O.D a uma temperatura de 29 °C, por um período de cinco dias com fotoperíodo de 12 horas. Após o período de incubação, avaliou-se o número de sementes germinadas e foi medido o comprimento da radícula juntamente ao hipocótilo de cada uma das plântulas utilizado para o cálculo do índice de comprimento radicular residual normalizado (ICN) conforme equação 7. (VAN DEN BERG et al., 2020).

$$ICN = \frac{CR_{amostra} - CR_{controle}}{CR_{controle}} \quad \text{Equação (7)}$$

Onde, CR<sub>amostra</sub> comprimento da radícula das sementes que ficaram em contato com a solução de azul de metileno antes e após a catálise; CR<sub>controle</sub> é o comprimento da radícula das sementes que ficaram em contato com água desionizada.

#### 4.11 ENSAIO DE REUSO DE CATALISADOR

A reutilização do catalisador BC300@Fe foi avaliada utilizando 5,0 mg do catalisador em quadruplicata e 2,0 mL de solução de azul de metileno na concentração de 10 mg L<sup>-1</sup>, com 1,0 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. As soluções contendo o catalisador foram agitadas em mesa agitadora por 5 min e em seguidas os tubos foram colocados sobre um ima de neodímio e aguardado 8 min para a decantação do catalisador, promovida pela atração magnética. A solução na porção superior do tubo foi recolhida e transferida para uma cubeta e avaliado a absorbância a 665 nm,

que foi utilizada para calcular o valor da concentração final ( $C_f$ ) da solução após degradação utilizando a Eq. (4). Também foi avaliado a absorvância da solução antes da degradação catalítica para o cálculo da concentração inicial da solução de azul de ( $C_0$ ). Ambos os valores foram utilizados para o cálculo da degradação catalítica. Após a catálise foi recolhida toda solução, deixando no tubo o catalisador já utilizado no ciclo anterior, e outros 2,0 mL de solução de azul de metileno  $10 \text{ mg L}^{-1}$  contendo  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a pH igual a 5,50 foram adicionados ao tubo, para realização do próximo ciclo de catálise ou reuso do catalisador. Foram realizados 10 ciclos sob as mesmas condições.

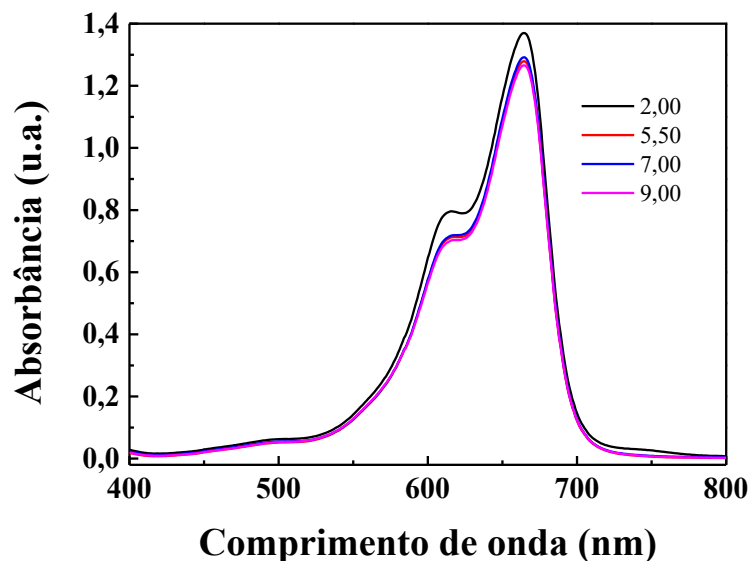
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VIS DO AZUL DE METILENO E CURVA DE CALIBRAÇÃO

A cor do azul de metileno depende de seus grupos cromóforos e auxocrômicos. O grupo cromóforo do azul de metileno é o sistema conjugado N-S no anel aromático central, enquanto o grupo auxocromo são grupos contendo N com pares de elétrons livres no anel de benzeno (MONDAL; DE ANDA REYES; PAL, 2017). Nos estudos de degradação catalítica e adsorção, a análise do espectro na região UV-Vis do azul de metileno é muito importante, pois a avaliação da degradação pode ser realizada monitorando o espectro de UV-visível, em específico o valor da absorbância no comprimento de onda de 665 nm, pois na degradação por espécies radicalares, por exemplo, radical  $\bullet\text{OH}$ , inicialmente ocorre o ataque ao grupo funcional C-S<sup>+</sup>=, o que provoca a diminuição na intensidade de absorbância em 665 nm (KHAN et al., 2022; TRANDAFILOVIĆ et al., 2017; ZUO et al., 2014).

O pH do meio desempenha um papel fundamental nas características dos corantes e nos mecanismos de reação, incluindo o ataque do radical hidroxila, a oxidação direta pelo H<sup>+</sup> e a redução imediata pela banda condutora de elétrons, além de alterações na carga superficial líquida do catalisador (KHAN et al., 2022). Assim, o comportamento da absorbância em função do comprimento de onda na região do visível, para uma solução aquosa de azul de metileno na concentração de 10 mg L<sup>-1</sup>, foi investigado em diferentes valores de pH (2,0; 5,5; 7,0 e 9,0 (Figura 9).

Figura 9- Espectro de varredura de solução de azul de metileno  $10 \text{ mg L}^{-1}$  em função do pH

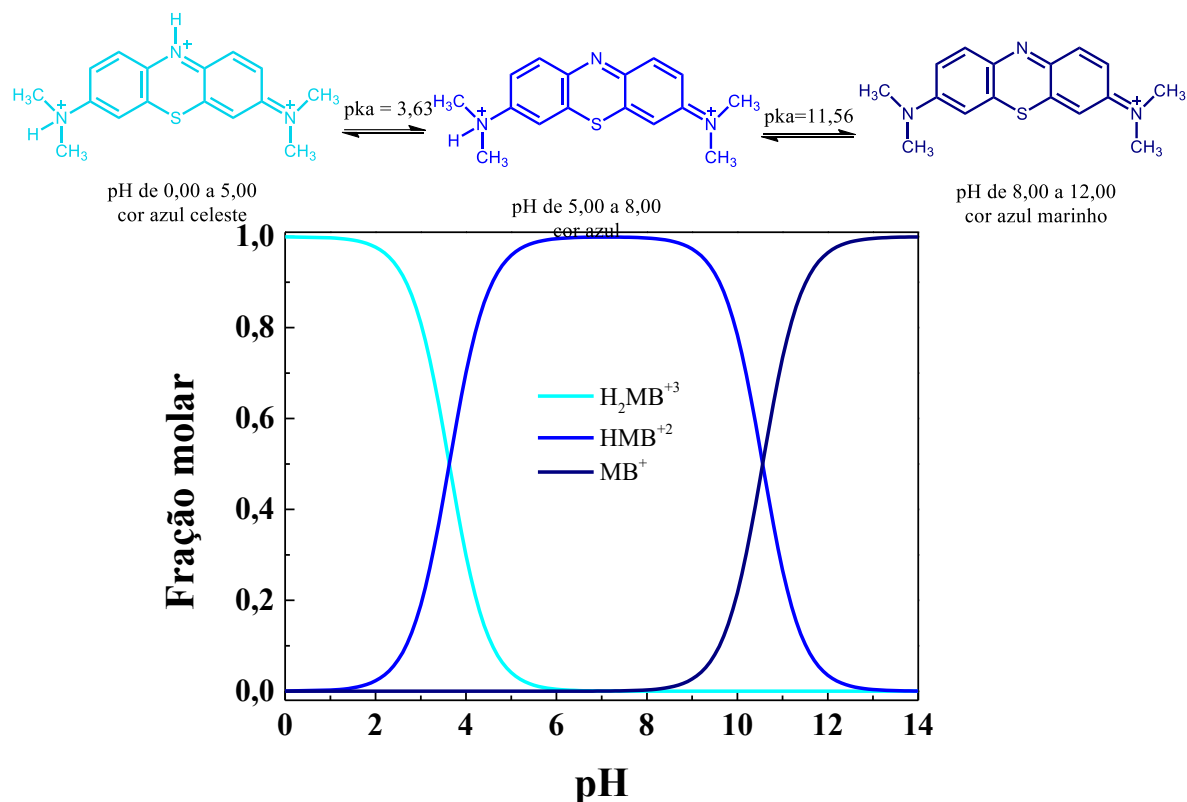


Fonte: Autor (2025)

Os espectros de absorção do azul de metileno revelam o pico de absorção mais intenso em torno de 665 nm associado a um monômero de Azul de metileno e indicando a presença da molécula na forma oxidada. Observa-se também um pico em aproximadamente 612 nm que é atribuído a formação de um dímero. Verifica-se que não ocorreram deslocamento do comprimento de onda máximo em função do pH do meio, o pico se manteve em 665 nm, independente da alteração do valor do pH, o que permite avaliar a concentração do azul de metileno durante a catálise, independente do pH do meio, e determinar o decaimento da sua concentração no decorrer da reação catalítica independente do pH do meio reacional.

Visualmente, o azul de metileno é um corante que apresenta coloração azul-celeste em pH 2,00 e 5,00 e muda para azul em pH entre 5,00 e 8,00 e apresenta uma coloração azul-marinho em  $\text{pH} \geq 8$ . A mudança do azul-marinho para azul-celeste com a diminuição do pH devido à deslocalização do sistema  $\pi$ , provocada pela dissociação de prótons (Figura 10) pode explicar a mudança de intensidade ocorrida em 665 nm entre o espectro obtido em  $\text{pH} = 2,00$  e o espectro obtido em  $\text{pH} = 7,00$  (HEMDAN, 2023).

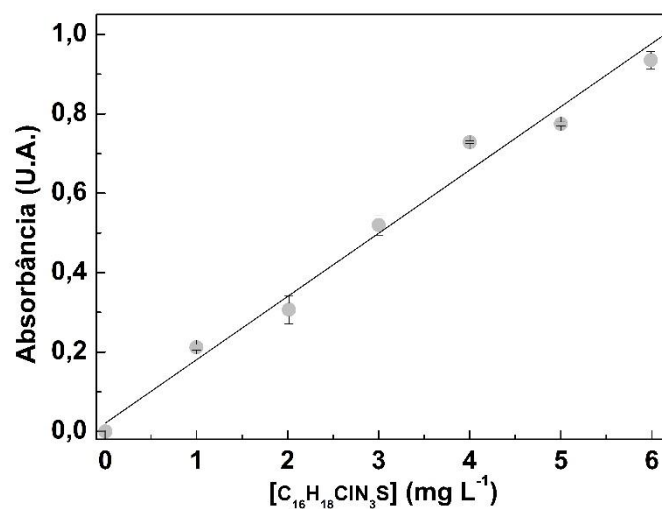
Figura 10- Distribuição de espécies químicas para o azul de metileno em função do pH.



Fonte: adaptado de HEMDAN (2023).

Essas pequenas mudanças de intensidade de coloração não promoveram o deslocamento do comprimento de onda máximo, portanto, não comprometeram a avaliação da degradação catalítica pelo monitoramento da absorvância no comprimento de onda 665 nm em diferentes valores de pH. Assim, para determinar a concentração inicial e final (após a catálise pelo processo Fenton) nas soluções de azul de metileno utilizadas nos ensaios catalíticos e de adsorção, utilizou-se o modelo matemático da curva de calibração apresentada na figura 11.

Figura 11- Curva analítica para diferentes concentrações de azul de metileno.



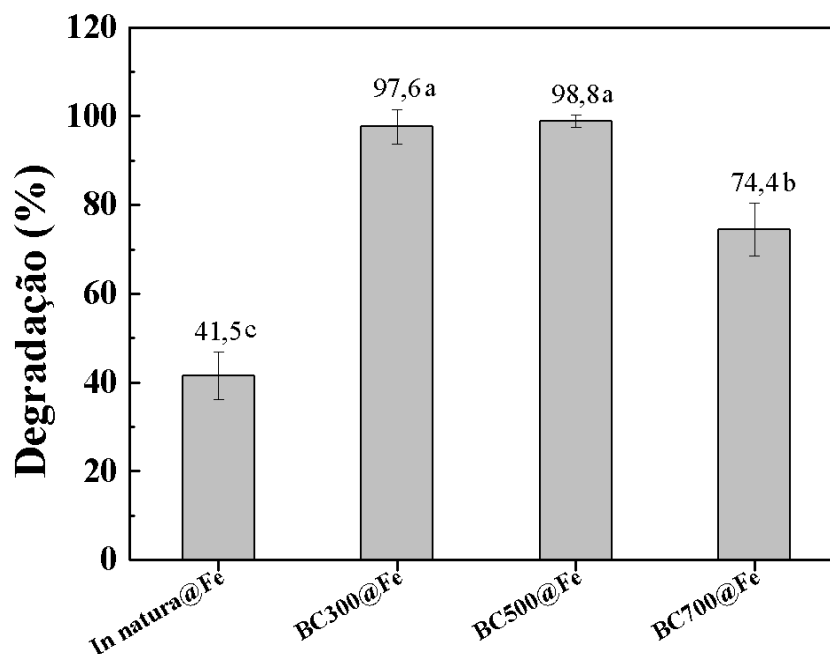
$Abs = 0,159[Azul\ de\ metileno] + 0,0021$ ; coeficiente de determinação do modelo ( $R^2$ ) = 0,994;  
 $F_{calculado} = 1044,59$ ;  $F_{tabelado}$  (95%;  $\alpha=0,05$ ) = 4,28; Como o  $F_{calculado} > F_{tabelado}$ , o modelo conseguiu explicar  
perfeitamente o comportamento das variáveis

Fonte: Autor (2025)

## 5.2 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS PRELIMINARES

Utilizando o resultado de absorvância obtido no comprimento de onda de 665 nm para a solução inicial, ou seja antes da catálise e o valor da absorvância também no mesmo comprimento de onda para solução após a catalise e o modelo matemático obtido na curva analítica obteve-se a concentração inicial da solução ( $C_0$ ), antes da degradação do corante azul de metileno; após a degradação oxidativa da solução de corante azul de metileno, fez-se a leitura da mesma para obtenção da concentração final ( $C_f$ ). Com os valores das concentrações iniciais e finais, fez-se o cálculo de porcentagem de degradação do azul de metileno utilizando-se da equação 5. Os resultados para cada catalisador estão apresentados na figura 12.

Figura 12-Degradação do corante azul de metileno pelos catalisadores: In natura@Fe, BC300@Fe, BC500@Fe e BC700@Fe. Condições experimentais: pH = 3,0; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=1mmol/L; [catalisador] = 4,0 g/L; Temperatura ambiente.



Fonte: Autor (2025)

De acordo com o teste de comparação de médias (*Scott-Knott*,  $\alpha=0,05$ ) ocorreu diferença na taxa de degradação para os diferentes catalisadores, com destaque para a maior degradação, observada para o BC300@Fe e BC500@Fe. Dentre os catalisadores BC300@Fe e BC500@Fe, utilizou-se o BC300@Fe, pois apesar de não ter apresentado diferença em relação ao BC500@Fe, em relação a eficiência de degradação do azul de metileno, optou-se utilizar para ensaios posteriores o BC300@Fe pelo fato da temperatura, consequentemente menor gasto de energia para sua produção.

Os resultados mostraram que os catalisadores a base de *biochar* apresentaram uma eficiência na degradação maior do que aquele apenas com o material *in natura*, o que pode ser atribuído as características do material suporte, *biochar*, terem favorecido a dispersão a do ferro e minimizado a sua agregação e pelo fato de possuir grupos funcionais contendo oxigênio, ainda preservados após o processo de pirólise, podem ter favorecido a transferência de elétrons para o par redox Fe<sup>+2</sup>/Fe<sup>+3</sup> e consequentemente maior formação de radicais OH•, pois na literatura é descrito que esse material suporte pode facilitar a transferência eletrônica. Apesar do material *in natura* ter apresentado maior capacidade adsorptiva o catalisador Innatura@Fe, foi o que apresentou menor degradação catalítica (MENDONÇA et al., 2023). Provavelmente pelo fato do material suporte, fibra de coco apresentar uma resistência a transferência de carga

maior que os materiais pirolisados, e ter dificultado a transferência de elétrons para o ciclo redox  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ , o que já não ocorreu com os catalisadores produzidos com o material suporte *biochar*.

Justificado pelo mesmo motivo, quando são comparados a degradação dos catalisadores BC300@Fe, BC500@Fe e BC700@Fe, observa-se que o catalisador fabricado com BC300@Fe apresentou maior degradação do corante, provavelmente pelo fato de apresentar maior capacidade de transferência de elétrons para ciclo redox  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ , e mantendo alguns grupos funcionais que favoreceram ainda a adsorção do azul de metileno o que já não ocorreu com o catalisador BC700@Fe, que apresentou menor degradação catalítica comparado ao BC300@Fe e BC500@Fe, pois a temperatura de pirólise mais elevada pode ter degradado grupos funcionais de oxigênio o que pode ter diminuído a geração de  $\bullet\text{OH}$  e conseqüentemente menor eficiência na degradação catalítica (FANG et al., 2014; LI et al., 2021; XIAO et al., 2020; YANG et al., 2016).

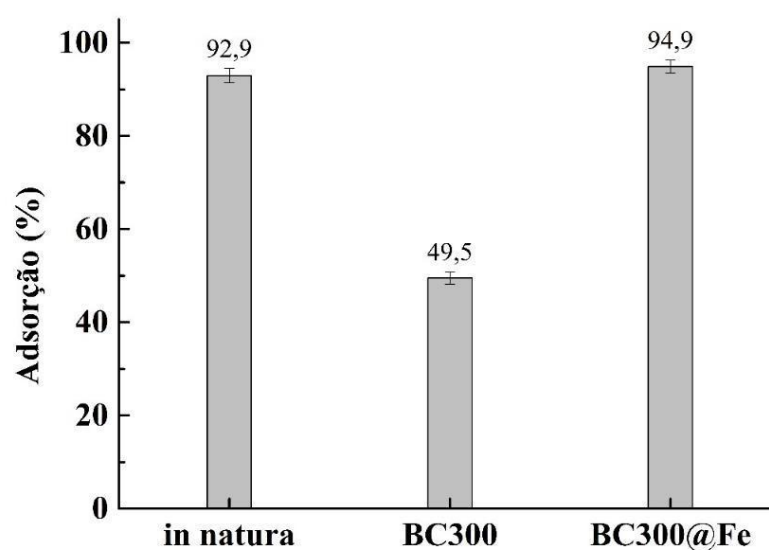
### 5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Ensaio de adsorção foram realizados para os materiais suporte (fibra de coco in natura) e para o catalisador BC300@Fe (Figura 13), pois o processo de adsorção pode influenciar tanto na incorporação do catalisador metálico (Fe) que nesse caso pode impactar diretamente na eficiência do catalisador, aja visto, que ele junto ao  $\text{H}_2\text{O}_2$  promove a formação do radical  $\bullet\text{OH}$ , mas também o processo de adsorção pode influenciar na eficiência catalítica, trazendo para a superfície do catalisador o contaminante a ser degradado, no caso deste trabalho o azul de metileno.

Comparando os resultados de adsorção do material in natura em relação ao material suporte BC300, verifica-se que a pirólise promoveu uma diminuição da adsorção do azul de metileno, provavelmente pela degradação de grupos funcionais que estavam presentes no material in natura que poderiam estar favorecendo adsorção, o que já não ocorreu no material pirolizado onde a adsorção foi bem reduzida. No entanto, quando se verifica os resultados de adsorção para catalisador, observa-se que ele volta a apresentar adsorção semelhante ao material in natura, indicando que a incorporação do Fe favoreceu a adsorção do azul de metileno. Esse valor de adsorção mais elevado do catalisador, não pode ser atribuído a catálise,

pois o ensaio foi realizado sem a presença de  $H_2O_2$  e com ausência de luz, pois os frascos onde o catalisador e a solução em contato foram cobertos com papel alumínio durante o tempo de agitação estabelecido para o estudo da adsorção.

Figura 13- Adsorção do corante azul de metileno nos materiais suporte (In natura, BC300) e no catalisador BC300@Fe. Condições experimentais: pH = 5,5;  $[H_2O_2] = 0,0$  mmol/L; Temperatura ambiente.



Fonte: Autor (2025)

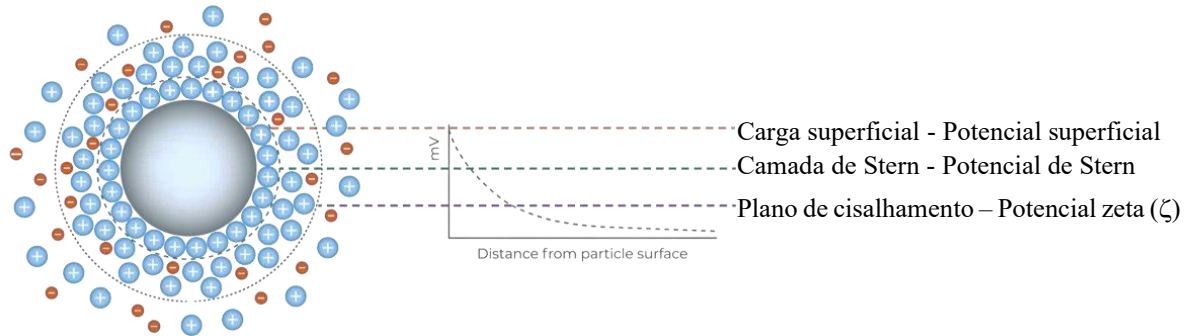
## 5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

### 5.4.1 Ponto de Carga Zero (PCZ)

O potencial zeta é uma propriedade que pode ser avaliada, por exemplo, quando se há partículas sólidas dispersa em líquido, pois nessa situação, é comum formar-se uma dupla camada elétrica de íons na interface sólido/líquido (Figura 14) (ONG; GALLEGOS; WU, 2020). A medição do potencial zeta baseia-se nas propriedades das partículas, ou seja, no tipo

de material e na condição superficial. Por outro lado, ele depende fortemente do líquido dispersante.

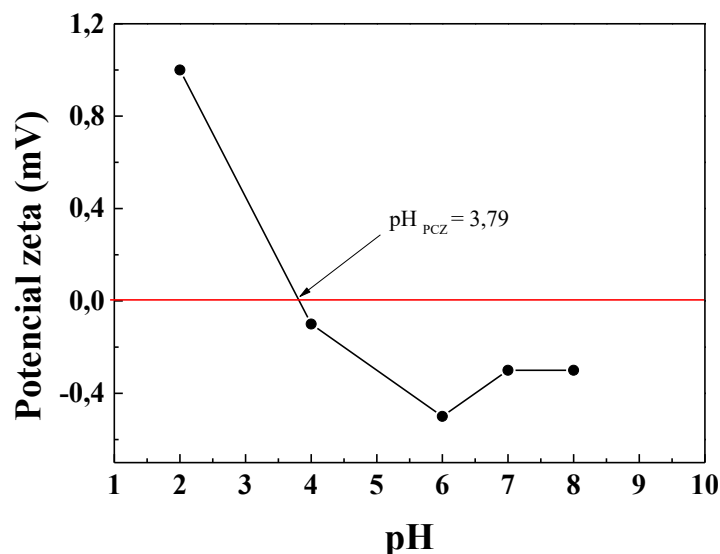
Figura 14- Representação de uma partícula em solução aquosa com a dupla camada de íons



Fonte: Adaptado de INSTRUMENTS (2011)

O tipo e a concentração dos eletrólitos (íons dissolvidos) podem influenciar os valores do potencial zeta, por exemplo, a concentração de íons  $H^+$  e conseqüentemente o pH do meio. Nesse sentido, a verificação do potencial zeta em diferentes valores de pH é interessante pois os resultados podem trazer informações sobre as condições de carga superficial das partículas em determinado pH (Figura 15) onde é possível observar que o potencial zeta muda de valores positivos a negativos conforme aumenta o pH. O pH em que o potencial zeta é igual a zero também é chamado de ponto isoelétrico e pode fornecer uma estimativa do valor do pH do meio onde a carga superficial líquida no catalisador é nula, ou seja o valor do pH de carga zero (pHPCZ).

Figura 15- Potencial zeta para o catalisador BC300@Fe em função do pH



Fonte: Autor (2025)

Observando os resultados do valor do potencial zeta em função do pH do meio verifica-se que o ponto isoelétrico para o catalisador BC300@Fe foi em pH igual a 3,79. Nesse sentido, quando o pH do meio for maior que o pH<sub>pcz</sub>, a carga superficial predominante no catalisador será negativa, portanto desprotonadas e quando o catalisador for inserido em um meio onde o pH foi menor que o pH<sub>PCZ</sub> ele terá superficialmente predominância de cargas positiva, portanto protonadas, essa variação da carga na superfície do catalisador pode favorecer ou desfavorecer a adsorção dos contaminantes no meio catalítico e influenciar ou não a eficiência da catálise.

Na literatura, as reações de Fenton comumente ocorrem em pH próximo de 3,00. Se considerássemos que o catalisador produzido neste trabalho fosse utilizado nessa faixa de pH, levando em consideração que o valor do pH<sub>pcz</sub> é 3,79 (Figura 15) a carga predominante na superfície do catalisador estaria carregada positivamente. Observando o gráfico de distribuição de espécies (Figura 10) observa-se que o azul de metileno está na forma protonada H<sub>2</sub>MB<sup>+3</sup>, e sendo um corante catiônico, sua adsorção seria dificultada, assim como a interação do ferro entre espécies com cargas opostas.

Levando em consideração que, após a otimização das condições de catálise, maior eficiência catalítica foi observada com pH igual a 5,50 e que o pH do meio é maior que o pH<sub>pcz</sub>, isso significa que a carga predominante na superfície do catalisador é negativa o que resulta numa melhor adsorção do corante azul de metileno e o que pode estar favorecendo a degradação pelo BC300@Fe. Essa condição de melhor adsorção, que pode estar influenciando em uma melhor eficiência catalítica nesse pH, corrobora com os valores de adsorção verificados para catalisador BC300@Fe (Figura 13) que foi de 94,9% de adsorção do corante azul de metileno.

Outra informação obtida a partir da avaliação do potencial zeta é o tamanho médio das partículas dispersas no líquido. A técnica mais aplicada é a chamada eletroforese Doppler a laser, aplicada nos analisadores de partículas. Os analisadores fazem a medição do potencial zeta, operando com tecnologia de difusão dinâmica de luz (DLS) e adotam a mesma metodologia aplicada para medir nanopartículas. O tamanho médio de partícula foi obtido para os materiais fibra de coco *in natura*, BC300 e para catalisador BC300@Fe, cujos valores estão apresentados na tabela 6.

Os resultados, mostraram que o material *in natura* apresenta um tamanho de partícula muito maior que os demais materiais, o que pode ter influenciado na baixa eficiência do catalisador IN@Fe, quando comparado ao BC300@Fe, cujo tamanho de partícula foi menor quando comparado também ao BC300, indicando que a incorporação do Fe no *biochar* provocou uma diminuição do tamanho de partícula, o que corrobora com o resultado de

adsorção observado na figura 13, pois menor tamanho de partícula maior área superficial, o pode favorecer a adsorção do azul de metileno, conseqüentemente, por esse motivo e também pelo fato de maior capacidade de geração de radicais  $\bullet\text{OH}$ , em virtude de maior área superficial no catalisador, pode melhorar a eficiência catalítica do BC300@Fe.

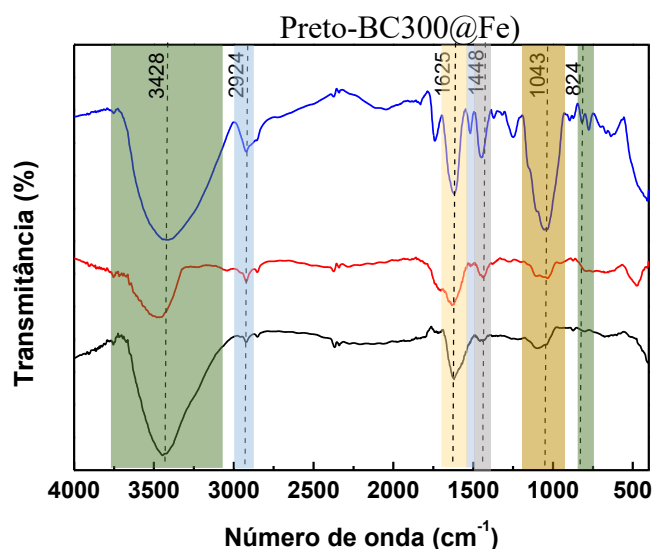
Tabela 6- Tamanho de partícula para o material *in natura*, *biochar* e catalisador

Material	Partículas (%)	Tamanho (nm)
Fibra de coco	100	7688
BC300	13,11	252
	86,89	4195
BC300@Fe	30,86	370,4
	69,14	3303

#### 5.4.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

A espectroscopia na região do infravermelho é uma importante técnica analítica, que fornece informações sobre as mudanças estruturais das moléculas presente nos materiais, sendo possível a identificação de grupos funcionais e suas alterações em função de algum tratamento realizado no material. Os espectros de infravermelho para os materiais: *in natura*, *biochar* pirolisado a 300°C (BC300), *biochar* tratado com ferro (BC300@Fe) estão apresentados na figura 16.

Figura 16- Espectros de IV dos materiais (Azul-fibra de coco *in natura*, Vermelho-BC300,



Fonte: Autor (2025)

Pico em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$  são resultados de estiramentos do grupo hidroxila O-H, atribuídos a estrutura alifáticas e fenólicas. Esse grupo apresenta uma banda na região entre  $3500$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$ , referente às vibrações do grupo OH. Essa banda é mais larga devido às estruturas ricas em hidroxila presentes nos anéis aromáticos. Em  $2930\text{ cm}^{-1}$  está presente uma banda fraca relacionada à deformação axial da ligação CH de grupos metílicos. Em  $1600\text{ cm}^{-1}$  e  $1620\text{ cm}^{-1}$ , é possível encontrar o estiramento C=C de anéis aromáticos. O pico em  $1520\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento de C-C e C-O. O pico em  $1446\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao alongamento das vibrações do anel aromático. Em  $1040\text{ cm}^{-1}$ , o estiramento simétrico de CO é identificado, enquanto os picos de  $850$  a  $750\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos à flexão de CH aromático (MORBECK et al., 2019; RAMPE et al., 2021; XU et al., 2013).

Os picos em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$ ,  $2930\text{ cm}^{-1}$ ,  $1620\text{ cm}^{-1}$  estão presentes nos espectros do BC300 e do catalisador BC300@Fe, indicando que a pirólise e incorporação do Fe, não promoveram alterações significativas nos grupos funcionais que eles representam. No entanto, verifica-se uma diminuição intensa do pico de  $1446\text{ cm}^{-1}$ , indicando alterações no anel aromático, o que corrobora também com a ausência dos picos  $850$  a  $750\text{ cm}^{-1}$  nos espectros de BC300 e BC300@Fe, indicando que a pirólise e a incorporação de Fe podem ter provocado alterações na estrutura molecular da fibra de coco utilizado no preparo do catalisador.

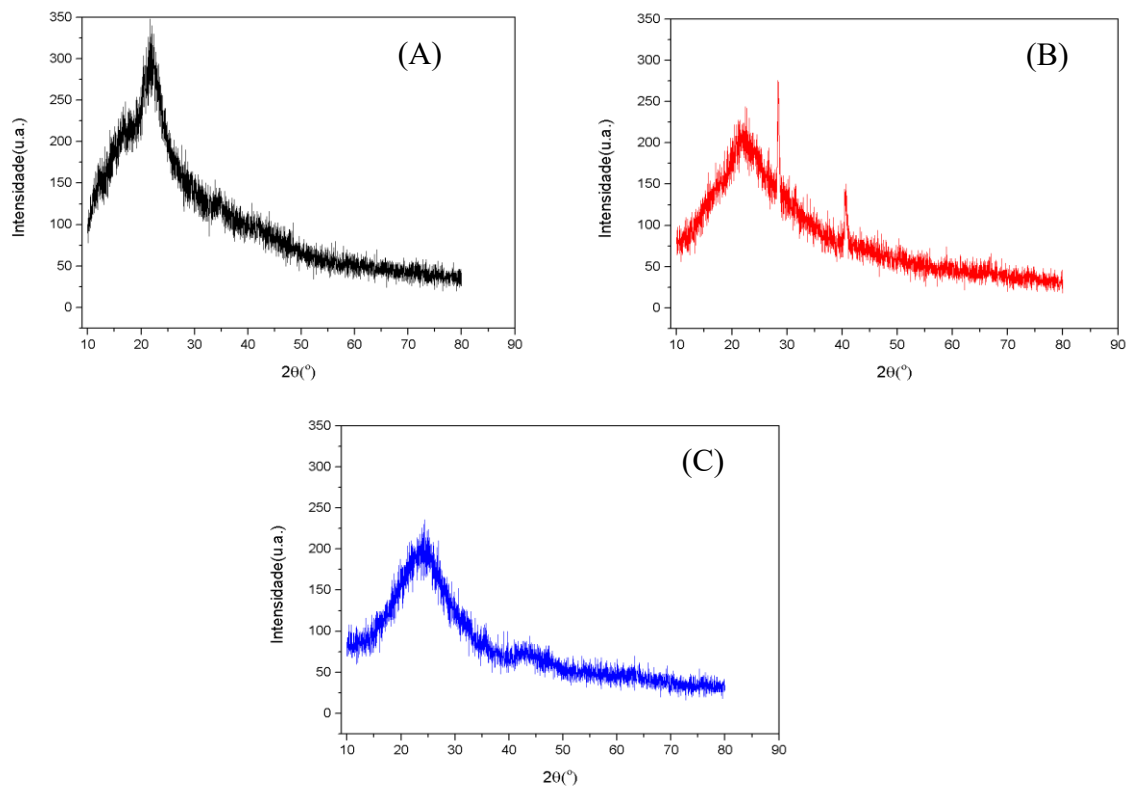
Alguns grupos funcionais originais do material *in natura* foram preservados e se encontram presentes no material BC300 e no catalisador BC300@Fe, o que pode favorecer a adsorção verificada no catalisador, apresentada na figura 13, favorecendo a transferência de massa do corante para a superfície do catalisador. Os grupos funcionais preservados no BC300@Fe, em específico aqueles em  $1520\text{ cm}^{-1}$  e  $1040\text{ cm}^{-1}$  contem átomos de oxigênio com pares de elétrons não ligantes, que juntamente com o Fe incorporado na superfície do catalisador podem favorecer a transferência de elétrons para íons  $\text{Fe}^{+3}$  e consequentemente otimizar a formação e a regeneração de Fe o que pode favorecer a geração de radicais OH (DONG et al., 2022; HE et al., 2016) melhorando a eficiência de degradação catalítica e favorecendo o reuso do catalisador (XIAO et al., 2020).

### 5.4.3 Difração de Raio X (DRX)

A difração de raio X é umas das principais técnicas para determinação da estrutura cristalina de um material. Ela consiste na passagem de um feixe de raio x sob o material, no qual os átomos presentes na estrutura cristalina causam a difração dos raios x, resultando em um padrão característico. Por meio da análise desse padrão é possível a determinação da disposição de átomos no material, possibilitando a identificação de estruturas cristalinas (AMEH, 2019; BUNACIU; UDRIȘTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015).

Os difratogramas de raios X dos materiais utilizados no preparo do catalisador (fibra de coco in natura-IN; *Biochar* obtido a 300 ° C – BC300) e o catalisador BC300trat@Fe estão apresentados na figura 17.

Figura 17- Difratogramas dos materiais: *In natura*@Fe (A), pirolizada à 300 °C (BC300) (B), pirolizada 300 °C tratado com ferro (BC300@Fe) (C).



Fonte: Autor (2025)

Verifica-se que os materiais apresentam características predominantemente amorfa, com picos típicos de um halo amorfo ( $2\theta$  em aproximadamente  $23^\circ$ ). A presença desse halo amorfo com valores máximos entre  $20$  e  $23^\circ$  pode ser atribuído a presença de celulose e lignina (ABDULLAH et al., 2021; BHERNAMA et al., 2023). No difratograma do BC300 (Figura 17B), verifica-se dois picos ( $2\theta$   $29^\circ$  e  $2\theta$   $42^\circ$ ) de alguma estrutura cristalina que pode ser atribuída a presença de cloreto de potássio (KYU et al., 2020). Não Foi evidenciado nenhum halo ou pico referente a incorporação do Fe no catalisador (DAI et al., 2019), provavelmente pela predominância da parte amorfa.

#### 5.4.4 Microscopia eletrônica de Varredura e EDS

A morfologia da superfície dos materiais *In natura*, BC300 e BC300@Fe foi analisada por MEV (Figura 18). A superfície irregular dos materiais é claramente identificada nas imagens de MEV. A morfologia da superfície foi diferente para o material com ferro incorporado, onde verifica-se uma morfologia diferente em relação ao *in natura* e BC300.

A composição química dos materiais foi avaliada pela análise EDS (Figuras no anexo) e é apresentada na tabela 7. Os resultados mostraram que os principais elementos presentes nos materiais foram o carbono e oxigênio, entretanto, no BC300@Fe a concentração de Fe foi de 20,5 %, superior aos demais materiais. A quantidade de ferro presente nos materiais foi determinada por espectrometria de absorção molecular UV-Vis, pelo método da 1.10-Fentrolina cuja concentração encontrada no catalizador, 22,17% m/m, o que foi superior aos valores presentes no material *in natura* e no BC300, 0,6% e 0,02% m/m, respectivamente.

Figura 18- Micrografias obtidas com ampliações de 100, 1000 e 5000X, respectivamente, para os materiais: In natura (A), BC300 (B) e BC300@Fe (C)

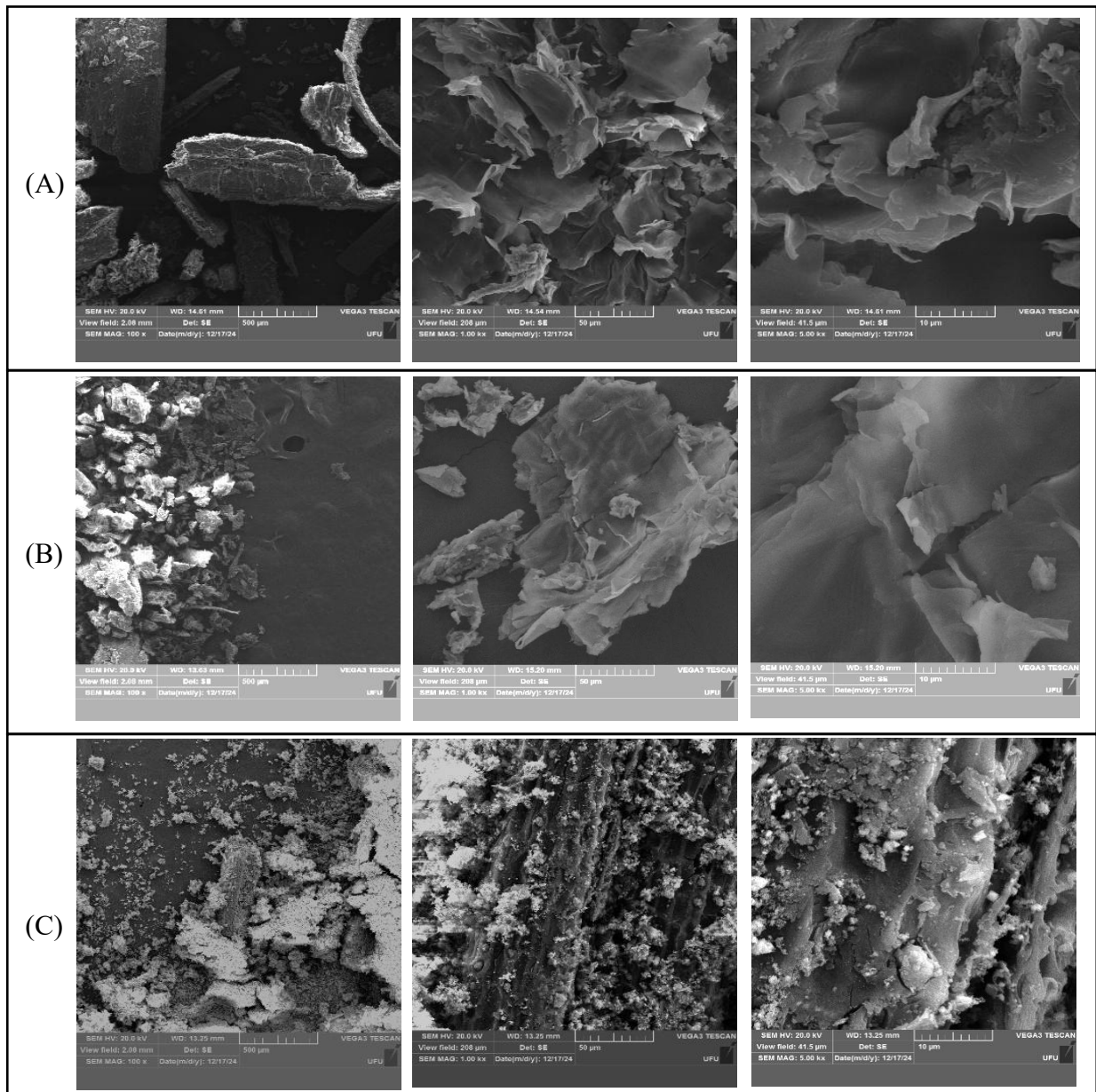


Tabela 7- Composição percentual dos elementos químicos presentes nos materiais in natura, BC300 e BC300@Fe.

Elemento	Composição (%)		
	In natura	BC300	BC300@Fe
Fe	0,00	0,00	20,50
C	58,0	68,0	31,01
O	34,0	24,0	31,92
Ca	0,48	4,54	3,22
K	1,55	2,36	4,05
P	0,11	0,11	1,21
Mg	0,14	0,12	2,01
Si	6,57	0,12	3,04
Na	0,49	0,59	0,69
Cl	1,43	1,7	2,51
Mo	1,75	0,7	0,71
Cu	0,14	0,36	0,43
In	0,41	----	0,00
V	----	----	0,15
Al	----	----	0,13
S	0,10	0,09	1,09

Fonte: Autor (2025)

## 5.5 PLANEJAMENTO FATORIAL ( $2^3$ ) COM UM PONTO CENTRAL

No planejamento fatorial completo com ponto central foram avaliadas a influência de três variáveis, que são fatores que podem ser controlados durante o experimento. Essas variáveis são classificadas como independentes, ou seja, elas são organizadas em diferentes combinações e tratamentos a fim de investigar seu comportamento individual e suas interações (BRASILEIRO et al., 2020; DOS SANTOS et al., 2023; MICHELETTO et al., 2020).

Os ensaios foram realizados com o catalisador BC300@Fe que apresentou melhor desempenho catalítico para degradação do corante azul de metileno nos ensaios preliminares. As variáveis pH, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração do catalisador, foram avaliadas para três níveis de valores e a resposta da degradação do corante azul de metileno foi verificada para cada variável e cada combinação de níveis e os resultados estão apresentados na tabela 8.

Tabela 8- Resultados da degradação em função da matriz de ensaios do planejamento fatorial  $2^3$  com um ponto central para investigação do processo de catálise.

Experimentos	Variáveis independente- Reais			Degradação (%)
	pH	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mmol L <sup>-1</sup> )	[BC300@Fe] (g L <sup>-1</sup> )	
1	3	1	0,5	81,49
2	3	1	0,5	94,96
3	3	1	0,5	47,52
4	8	1	0,5	97,05
5	8	1	0,5	87,98
6	8	1	0,5	92,13
7	3	10	0,5	98,02
8	3	10	0,5	80,84
9	3	10	0,5	73,14
10	8	10	0,5	76,26
11	8	10	0,5	96,20
12	8	10	0,5	84,96
13	3	1	4	93,57
14	3	1	4	96,29
15	3	1	4	93,57
16	8	1	4	90,47
17	8	1	4	90,47
18	8	1	4	91,37
19	3	10	4	95,12
20	3	10	4	92,78
21	3	10	4	94,69
22	8	10	4	94,10
23	8	10	4	88,35
24	8	10	4	86,33
25	5,5	5,5	2,25	95,87
26	5,5	5,5	2,25	96,54
27	5,5	5,5	2,25	93,95

Condições experimentais: [Azul de metileno]<sub>inicial</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup>; tempo de catálise: 10,0 min; temperatura: ambiente.

Fonte: Autor (2025)

Na tabela 9, são apresentados todos os efeitos calculados para o planejamento fatorial realizado para o catalisador BC300@Fe, onde são discriminados e identificados os efeitos, assim como as variáveis e suas respectivas interações.

Tabela 9- variáveis e interações para planejamento fatorial  $2^3$  do catalisador BC300@Fe.

Efeito	Variáveis	Descrição	Variável: interação
Principais (primeira ordem)	1	1	pH
	2	2	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]
	3	3	[BC300@Fe]
Secundários (segunda ordem)	4	12	pH:[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]
	5	13	pH:[BC300@Fe]
	6	23	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]:[BC300@Fe]
Terciários (terceira ordem)	7	123	pH:[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]:[BC300@Fe]

Fonte: Autor (2025)

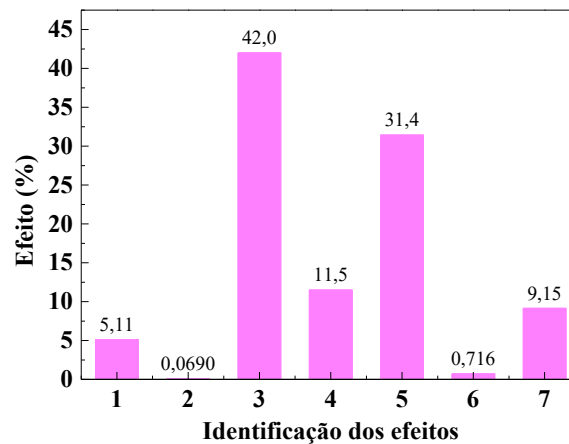
A figura 19 mostra a porcentagem que cada efeito exerce sobre o total de efeitos e foi calculado utilizando a equação 6.

$$\text{Porcentagem do efeito} = \frac{\text{Efeito}_1}{\sum(\text{efeitos})^2} 100 \quad \text{Equação (6)}$$

É possível observar que quatro efeitos representam relevância na degradação catalítica do corante azul de metileno (Figura 19). Esses efeitos são aqueles identificados com os números 3 (variável 3), 5 (interação 13), 4 (interação 12) e 7 (interação 123), e apresentam, nessa ordem, maior grau de importância, com destaque para a variável 3, que corresponde a concentração do catalisador. Essa variável possui uma contribuição positiva nos efeitos totais de 42 %. O efeito 5 que refere as interações das variáveis pH e concentração de BC300@, com efeito negativo de 31,4 % na resposta catalítica. O efeito 7, interações entre as três variáveis, pH, concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e BC300@Fe, apresentou efeito positivo na resposta de degradação catalítica de 9,15 %.

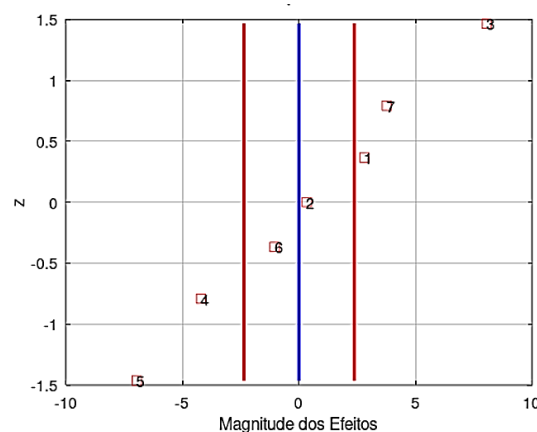
A figura 20 apresenta o gráfico de probabilidade. A linha Azul vertical mostra a posição do zero no eixo x as duas linhas verticais vermelhas indicam o intervalo de confiança dos efeitos. Esses resultados podem também indicar quais efeitos foram mais significativos e os efeitos contribuíram de forma a diminuir ou aumentar a degradação catalítica.

Figura 19- Porcentagem de efeitos para o material BC300@Fe.



Fonte: Autor (2025)

Figura 20- Probabilidade de efeitos para material BC300@Fe



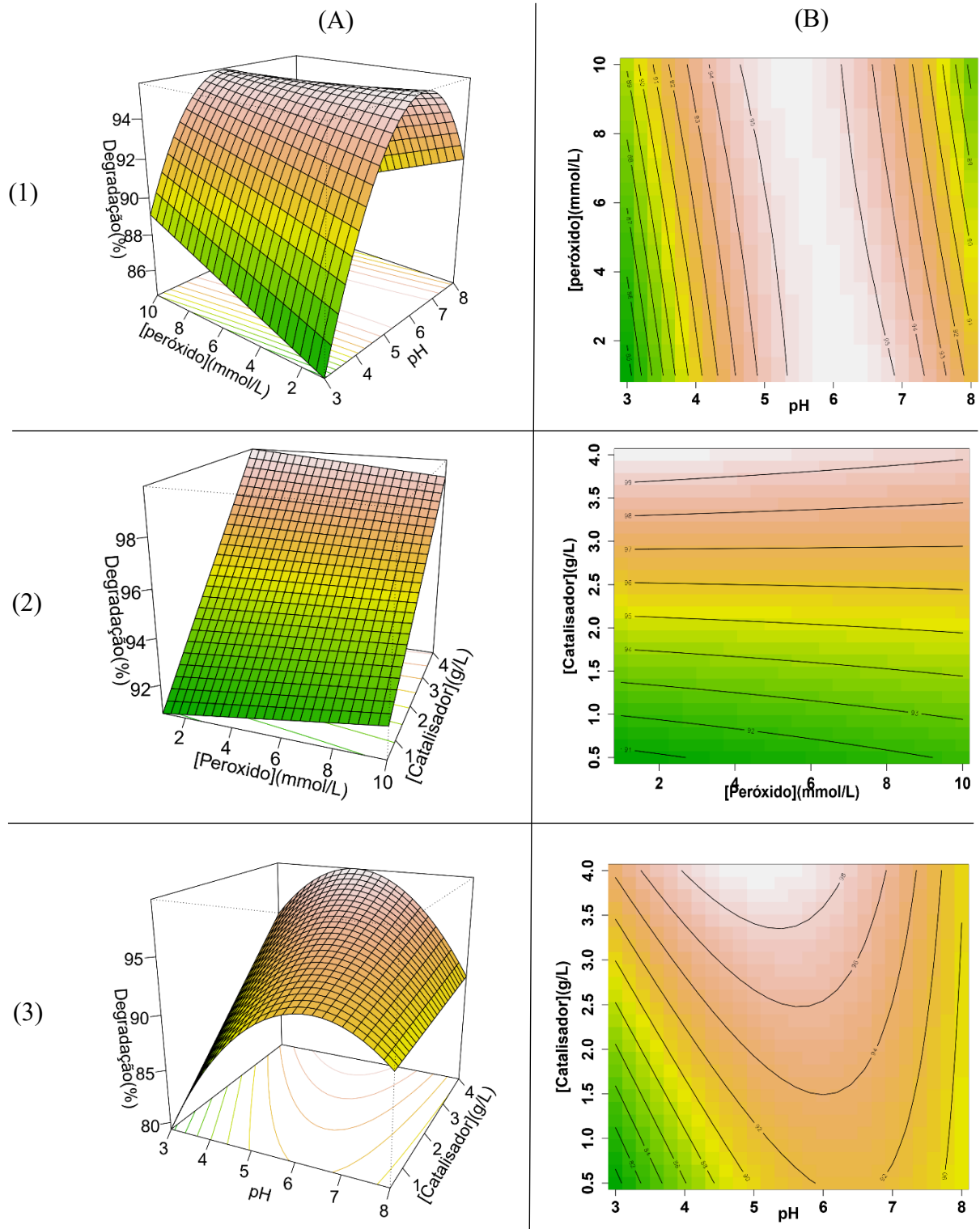
Os resultados do planejamento experimental em específico os apresentados nas figuras 19 e 20, também mostram que efeito 1 (variável 1), efeito 2 (variável 2) e o efeito 6 (interação 23) não são relevantes estando localizadas dentro ou próximo da linha azul (origem) e linhas vermelhas que representa o intervalo de confiança para o estabelecimento da magnitude dos efeitos.

Desta forma, é possível verificar que para melhorar a degradação do corante azul de metileno pelo processo Fenton heterogêneo utilizando o catalisador BC300@Fe é necessário, idealmente, aumentar a concentração do catalisador. As variáveis 1 e 2, pH do meio e concentração de peróxido, não apresentaram efeitos significativos, isoladamente, para os níveis avaliados, podendo ser fixadas em qualquer condição dentro do intervalo de níveis avaliados. No entanto, o aumento combinado do pH com a concentração do catalisador ou o aumento combinado das três variáveis deve ser evitado, pois promoveram uma diminuição da degradação do azul de metileno pelo catalisador BC300@Fe.

A Figura 21 corresponde as superfícies de resposta (A) e gráficos de contorno (B) para cada par de fatores. A superfície de resposta e gráfico de contorno (Figura 21-1), apresentam o efeito das interações da concentração de  $H_2O_2$  e pH na degradação catalítica. Nota-se que mantendo a  $[H_2O_2]$  mais baixa e valor de pH em 5,50, obtém-se maior porcentagem de degradação do corante azul de metileno. A superfície de resposta e o gráfico de contorno (Figura 21 -2) referem-se às interações dos efeitos da concentração do catalisador BC300@Fe com a concentração de  $H_2O_2$ . Verifica-se novamente a predominância do efeito da concentração do catalisador, onde mantida a concentração do catalisador em nível mais alto e a concentração de peróxido em níveis mais baixos ocorre maior porcentagem de degradação do corante azul de metileno.

Contudo, avaliando a superfície de resposta e o gráfico de contorno (Figura 21 -3) que trazem informações sobre o efeito da interação entre as variáveis concentração do catalisador BC300@Fe e pH, nota-se a predominância do efeito da concentração de BC300@Fe no sistema, e para um valor de pH igual a 5,50 com concentração mais alta do catalisador ocasionou maiores valores de degradação do corante azul de metileno.

Figura 21-Superfície de resposta e Curvas de contorno para degradação do corante azul de metileno pelo catalisador BC300@Fe em função das interações: pH:[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] (1); pH: [BC300@Fe] (2) e pH: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: [BC300@Fe] (3)



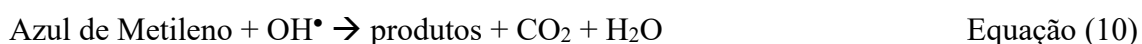
Fonte: Autor (2025)

Assim, com base nos resultados do planejamento experimental, a degradação do corante azul de metileno utilizando o catalisador BC300@Fe apresentou condições experimentais otimizadas, pH= 5,50 (ponto central), concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1,0 mmol L<sup>-1</sup> (nível baixo) e concentração de catalisador 4,0 g L<sup>-1</sup> (nível alto). Essas condições foram utilizadas nos experimentos posteriores.

## 5.6 ESTUDO CINÉTICO

O estudo da cinética de uma reação pode ser útil para investigar o mecanismo de funcionamento de um catalisador, no sentido de determinar a etapa limitante de uma reação e, conseqüentemente, para obtenção da sua lei de velocidade e determinação de ordens de reação, requisitos básicos para o projeto de qualquer sistema reacional (HAY, 2000).

No processo Fenton heterogêneo, utilizando o catalisador BC300@Fe, destaca-se os íons ferrosos e o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para geração de radicais hidroxila •OH, sendo considerado rápido e não seletivo na degradação de contaminantes. A geração de radicais livres OH já descritas nas equações 1, 2 e 3 e a degradação do corante azul de metileno na equação 10



As leis de velocidade relacionam a velocidade das reações com as concentrações das espécies dos reagentes por meio de equações diferenciais. A ordem de uma reação é fornecida pela soma dos expoentes que afetam as concentrações dos reagentes na lei de velocidade. As ordens de reações e as constantes de velocidade são específicas para cada reação e podem ser determinadas por meio de dados experimentais, como o ajuste do perfil das curvas de concentração em função do tempo em relação às equações das leis de velocidades integradas. Essas equações são obtidas matematicamente considerando-se a derivada da concentração de um reagente sobre a derivada do tempo de reação (HASSAN et al., 2023; SANTANA et al., 2019). Alguns desses modelos são apresentados na tabela 10.

Tabela 10- Equações das leis de velocidades integradas

Ordem zero	$[C] = [C]_0 - k_1 t$
Pseudo-primeira ordem	$[C] = [C]_0 e^{-k_2 t}$
Pseudo-segunda ordem	$\frac{1}{[C]} = \frac{1}{[C]_0} + k_3 t$

Onde:  $[C]$  = concentração do contaminante em um dado tempo;  $[C]_0$  = é concentração inicial do contaminante;  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$  são as constantes de velocidade de ordem zero, de primeira e segunda ordem, respectivamente;  $t$  = o tempo de reação.

Fonte: Adaptado de SANTANA et al., (2019)

Identifica-se uma reação de ordem zero quando a  $[C]$  varia linearmente com o tempo, ou seja, o gráfico de  $[C]$  vs.  $t$  é uma reta de inclinação igual a  $-k_1$ . Já em uma reação de pseudo-primeira ordem, a concentração do contaminante decai exponencialmente com o tempo. Assim, o logaritmo natural da concentração de  $C$ ,  $\ln[C]$ , varia linearmente com o tempo, e o gráfico de  $\ln[C]$  vs.  $t$  é uma reta com inclinação igual a  $-k_2$ . Em uma reação de segunda ordem, a concentração do reagente  $C$  decresce rapidamente nos primeiros instantes da reação, mas depois é alterada mais lentamente quando comparada a uma reação de pseudo-primeira ordem com a mesma velocidade inicial. Neste caso, o gráfico de  $1/[C]$  vs.  $t$  é uma reta com inclinação igual a  $k_3$ .

As reações de Fenton são geralmente descritas por equações de velocidade de pseudo-primeira ordem, devido à concentração de radicais hidroxila ser considerada constante por estar em excesso. Assim, a constante de velocidade da reação depende da concentração inicial de ferro e de peróxido de hidrogênio, bem como da concentração de espécies sequestrantes de radicais formadas no decorrer da reação, que por sua vez depende da concentração inicial do contaminante. Nesse sentido, a equação que rege a velocidade de degradação de um contaminante  $X$ , pode ser escrita conforme a equação (11).

$$\frac{d[X]}{dt} = -k [X][\bullet OH] \quad \text{Equação (11)}$$

Onde,  $[X]$  é a concentração do contaminante  $X$ ;  $t$  é o tempo em que a concentração de  $X$  é monitora;  $k$  é a constante de velocidade de degradação de  $X$  e  $[\bullet OH]$  a concentração de radicais hidroxila.

Esta equação (12) descreve uma reação de primeira ordem, dependente das concentrações de  $X$  e de  $\bullet OH$ . Porém, como é admitido um excesso de radicais  $\bullet OH$ , os termos

$k$  e  $[\bullet\text{OH}]$  tornam-se uma única constante, então chamada constante de velocidade de degradação aparente ( $k_{app}$ ), que descreve uma lei de velocidade de pseudo-primeira ordem (Equação 12).

$$[X] = [X_0]e^{-k_{app} \cdot t} \quad \text{Equação (12)}$$

Um outro modelo matemático que considera o estudo cinético como sendo de múltiplo estágio, que pode ser obtido para ajuste dos dados resultantes do processo de degradação de contaminantes orgânicos via POA, foi desenvolvido por CHAN; CHU, (2003) especificamente para o processo Fenton e posteriormente utilizado por BEHNAJADY; MODIRSHAHLA; GHANBARY, (2007) que foi chamado de BMG (Equação 13), sigla formada pelas iniciais dos autores do estudo (NICODEMOS RAMOS; SOUSA; AGUIAR, 2022).

$$\frac{t}{[1 - (\frac{C}{C_0})]} = m + bt \quad \text{Equação (13)}$$

Conforme demonstrado por CHAN; CHU, 2003 e BEHNAJADY; MODIRSHAHLA; GHANBARY, (2007), um gráfico formado de  $t/(1 - C/C_0)$  vs  $t$  para o modelo BMG, resulta em uma linearização com uma interseção em “ $m$ ” e uma inclinação “ $b$ ” (NICODEMOS RAMOS; SOUSA; AGUIAR, 2022; SANTANA et al., 2019).

Os significados físicos das constantes  $m$  e  $b$  podem ser ilustrados derivando-se a Equação (13) e substituindo-os “ $t$ ” em duas situações extremas: (1) no início da reação (em que  $t = 0$ ) e (2) no final da reação (em que  $t$  é muito longo). Isso leva às Equações (14) e (15), respectivamente:

$$\frac{dC}{dt} = -C_0 \left(\frac{1}{m}\right) \quad \text{em } t \rightarrow 0 \quad \text{Equação (14)}$$

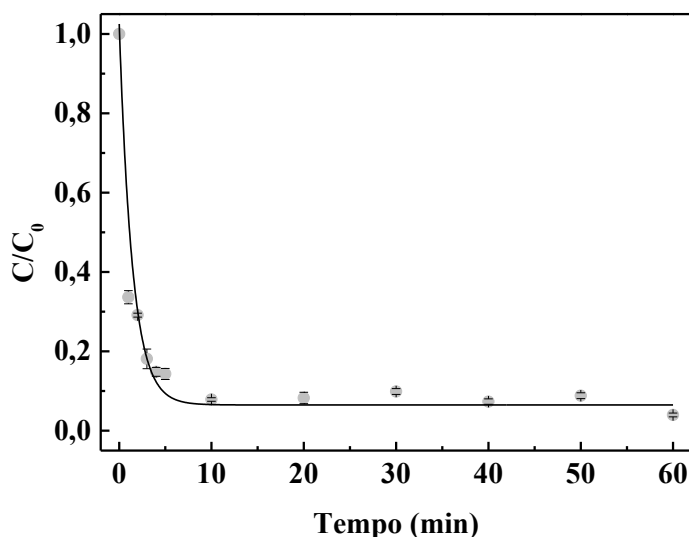
$$C = C_0 \left(1 - \frac{1}{b}\right) \quad \text{em } t \rightarrow \text{valores maiores} \quad \text{Equação (15)}$$

A partir das Equações (14) e (15) pode-se concluir que o parâmetro  $1/m$  ( $\text{min}^{-1}$ ) obtido pelo modelo BMG está relacionado com a taxa de degradação inicial do corante e o parâmetro  $1/b$  (adimensional) está relacionada com a capacidade máxima de oxidação da reação Fenton (SANTANA et al., 2019).

A figura 22 apresenta os resultados da degradação do corante azul de metileno catalisado pelo BC300@Fe, nas condições otimizadas em função do tempo.

Figura 22-Degradação do azul de metileno pelo catalisador BC300@Fe em função do tempo.

Condições experimentais: pH = 5,50; [BC300@Fe] = 0,16 g L<sup>-1</sup> e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1,0 mmol L<sup>-1</sup>



Fonte: Autor (2025)

Percebe-se que a cinética da reação não é representada pelo modelo matemático de ordem zero, pois o comportamento da degradação do corante azul de metileno no tempo não apresenta um comportamento de uma reta com inclinação  $-k$ , típico de cinética de reação de ordem zero, podendo ser melhor representada pelos modelos pseudo-primeira e segunda ordem e pelo modelo de múltiplo estágio, denominado de BMG. Nesse sentido, os dados experimentais foram ajustados aos modelos e os resultados para modelagem estão apresentados na figura 23 e tabela 11.

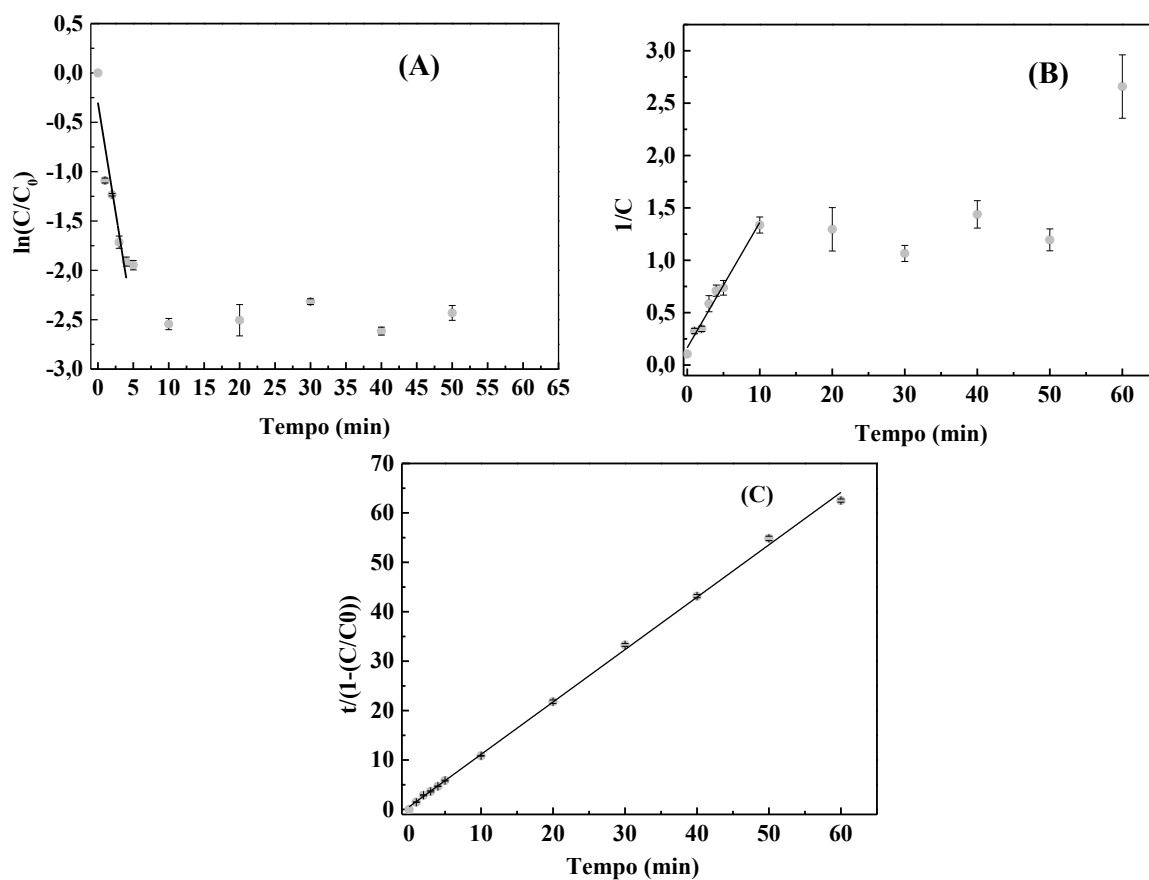
Tabela 11- Parâmetros da modelagem matemática para os dados experimentais da degradação do corante azul de metileno pelo catalisador BC300trat@Fe em função do tempo.

Modelo	R <sup>2</sup>	F <sub>Calculado</sub>	m	n
pseudo-primeira ordem	0,853	33,9	-0,444	-0,300
pseudo-segunda ordem	0,977	208,2	0,120	0,165
			b	m
BMG	0,999	8377,0	1,06	0,536

R<sup>2</sup>= coeficiente de determinação do modelo; F<sub>calculado</sub> = valor do parâmetro F da análise de variância referente a modelagem matemática; F<sub>tabelado</sub> ( $\alpha = 0,05$ ; GL para n = 6, pseudo-primeira ordem) = 5,05; F<sub>tabelado</sub> ( $\alpha = 0,05$ ; GL para n = 7, pseudo-segunda ordem) = 4,28; F<sub>tabelado</sub> ( $\alpha = 0,05$ ; GL para n = 12, BMG) = 2,81; m = coeficiente angular e n= coeficiente linear do modelo linearizado.

Fonte: Autor (2025)

Figura 23- Modelos lineares de pseudo-primeira ordem (A), pseudo-segunda ordem (B) e modelo BMG (C).



Fonte: Autor (2025)

Fundamentado nos valores do coeficiente de determinação do modelo ( $R^2$ ) e no valor do  $F_{\text{calculado}}$  comparado ao  $F_{\text{tabelado}}$ , quanto mais próximo de 1,0 for o  $R^2$  e quanto maior for o  $F_{\text{calculado}}$  em relação ao  $F_{\text{tabelado}}$  mais adequado é o modelo matemático para explicar o comportamento dos dados experimentais, verifica-se que o modelo BMG (Equação 13) é o mais adequado para descrever a cinética de reação da degradação catalítica do azul de metileno pelo catalisador BC300@Fe.

A partir da modelagem foi possível determinar os parâmetros do modelo BMG as constantes “m” e “b”, onde para o tempo tendendo a zero o valor de  $(1/m)$  informa a taxa de degradação inicial do corante e para tempos maiores, tendendo ao infinito, cujos valores são  $(1/m) = 0,94 \text{ min}^{-1}$  que corresponde a taxa de degradação inicial e  $(1/b) = 1,87$  que corresponde a máxima oxidação do processo. A tabela 12 apresenta os resultados dos parâmetros do modelo BMG deste trabalho e de outros trabalhos descritos na literatura. Nota-se que o processo de degradação utilizando o catalisador BC300@Fe apresentou parâmetros cinéticos e porcentagem de degradação compatíveis e em alguns casos superiores aos descritos na literatura.

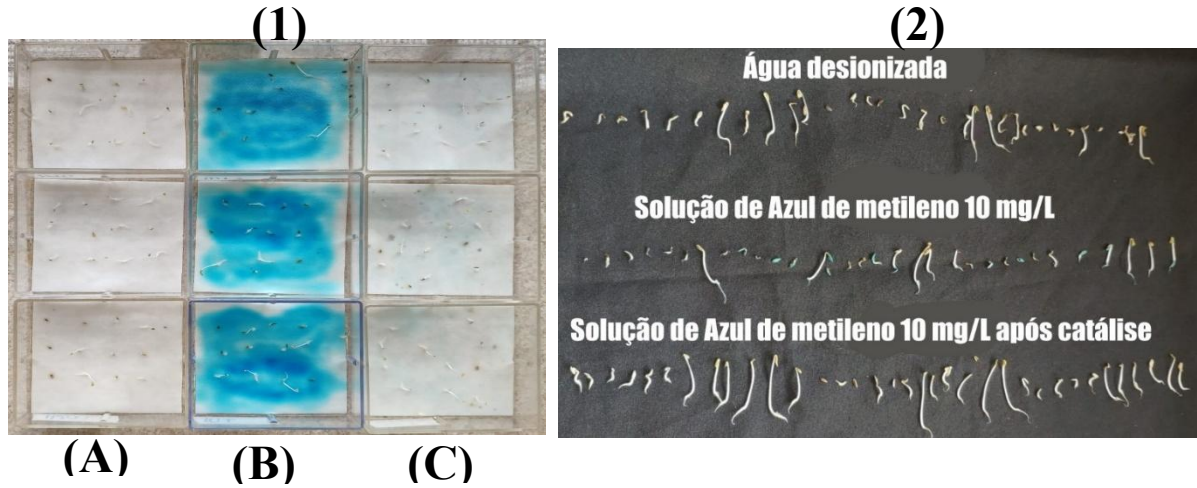
Tabela 12- Parâmetros cinéticos para o modelo BMG

Contaminante	Processo	Degradação (%)	1/m (min <sup>-1</sup> )	1/b	Referência
Alaranjado de metila	Fenton homogêneo (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	57,1	0,10	0,57	(NICODEMOS RAMOS; SOUSA; AGUIAR, 2022)
Azul de metileno	Fenton homogêneo Fe <sup>2+</sup> /3-HAA	87,0	0,14	0,90	(SANTANA et al., 2019)
sulfametaxazol	Fenton heterogêneo Fe-Biochar	98,4	0,012	0,98	(LIU et al., 2023a)
Azul de	BC300@Fe	94,9	1,87	0,94	Este trabalho

## 5.7 BIOENSAIO PARA TOXICIDADE

A avaliação da fitotoxicidade realizada pelo teste de germinação de sementes e comprimento de raízes é um bioensaio rápido, simples, sensível e de baixo custo. Durante o período de germinação e nos primeiros dias de desenvolvimento das plântulas, existem numerosos processos fisiológicos em que a presença de substâncias tóxicas pode interferir na sobrevivência e no desenvolvimento normal da plântula (SOUZA et al., 2020). A *Lactuca sativa* L. (alface) está entre os organismos-teste mais utilizados para avaliar a fitotoxicidade e a citogenotoxicidade de efluentes domésticos e industriais, sendo esta espécie recomendada por agências internacionais para tal finalidade (VIEIRA; NICOLA; BORTOLETI, 2022). A espécie *Lactuca sativa* L. pode ter seu desenvolvimento avaliado a partir da análise de suas características macroscópicas: germinação e crescimento de radícula. Essas variáveis demonstram a possível interferência de contaminantes que podem estar presentes em efluentes industriais (RODRIGUES et al., 2022). A figura 24 apresenta as imagens de sementes germinadas e da radícula de cada tratamento.

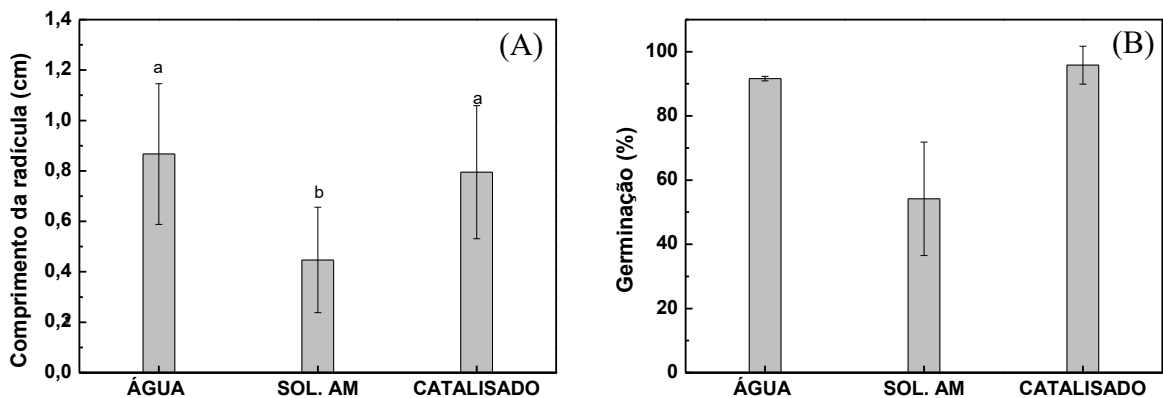
Figura 24- Imagens das caixas Gerbox após o período de incubação das sementes de *Lactuca sativa* L (1): água destilada(A); solução azul de metileno 50,0 mg L<sup>-1</sup>(B); solução de azul de metileno após degradação BC300@Fe (C). Imagens das radículas (2)



Fonte: Autor (2025)

Após o período de incubação o número de sementes germinadas e o comprimento da radícula juntamente ao hipocótilo de cada uma das plântulas foram avaliados (Figura 25) (VAN DEN BERG et al., 2020).

Figura 25- Comprimento da radícula (A) e Germinação (B) de semente de alface para controle (água), solução de azul de metileno antes da degradação e solução de azul de metileno após degradação com BC300@Fe.



Fonte: Autor (2025)

A germinação e o desenvolvimento da radícula sofreram a interferência do azul de metileno (Figura 24), mas os resultados após a catálise mostraram que o corante foi degradado e não ocorreu a formação de nenhuma outra substância, produto da catálise que apresentou toxicidade interferindo no resultado da germinação e do comprimento da Radícula.

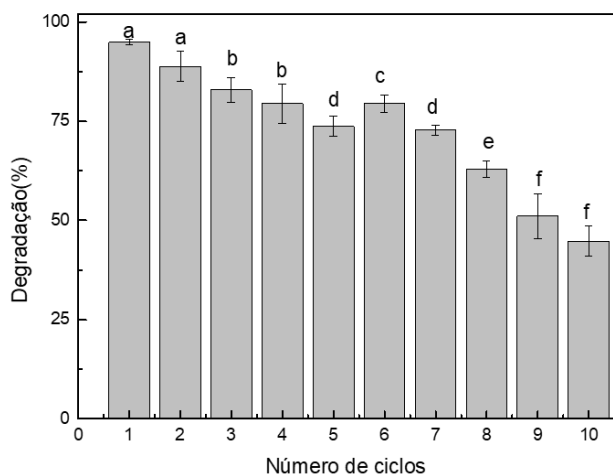
Os resultados do bioensaio também foram analisados e interpretados conforme metodologia adaptada segundo BAGUR-GONZÁLEZ et al., (2011), onde o índice do comprimento radicular residual normalizado (ICN) foram calculados a partir dos resultados do comprimento da radícula (Figura 24). Os níveis de toxicidade foram estabelecidos conforme a seguinte escala: (a) 0 a -0,25 baixa toxicidade, (b) -0,25 a -0,5 moderada, (c) -0,5 a -0,75 alta e (d) - 0,75 a -1 muito alta com base nos valores de ICN. Os valores maiores que zero indicam uma estimulação do crescimento da semente (hormese) (BELZ; SINKKONEN, 2016).

Os valores do índice de comprimento radicular residual normalizado (ICN) para as sementes do tratamento com solução de azul metileno antes e depois da catálise foram -0,48 e -0,083, respectivamente. Esses valores indicam que a solução de azul de metileno apresentou nível de toxicidade moderada, e o valor baixo para a solução tratada com o catalisador evidenciou uma toxicidade extremamente baixa, provocada pela degradação do contaminante azul de metileno e ainda evidenciou que a degradação catalítica não gerou nenhuma espécie química com toxicidade ao organismo teste.

## 5.8 AVALIAÇÃO DO TEMPO DE VIDA ÚTIL DO CATALISADOR BC300@Fe

A reutilização do catalisador BC300@Fe foi avaliada para degradação de solução de azul de metileno na concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , com  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e os resultados até dez ciclos de utilização da mesma massa de catalisador estão apresentados na Figura 26.

Figura 26- Avaliação dos ciclos de uso do catalisador BC300@Fe



Fonte: Autor (2025)

Observou-se que a degradação inicial, 1º ciclo foi de 94,9% o que não diferenciou do resultado de degradação do 2º ciclo, pelo teste de scott knott ( $\alpha = 0,05$ ). A degradação começou a apresentar diferença a partir do 3º ciclo, com uma diminuição na degradação de 5,8 % do 2º para o 3º ciclo e apresentou uma diminuição mais acentuada da capacidade catalítica a partir do 8º ciclo diminuindo a degradação do azul de metileno para 10º ciclo, onde foi observado uma degradação de 44,8% no décimo ciclo. Esses resultados indicam que a capacidade de reuso do catalisador BC300@Fe pode ser explorada até o 7º ciclo.

NIVEDITHA; GANDHIMATHI, (2021) conduziram um estudo de reusabilidade do catalisador Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> combinado com cinza volante de carvão no processo Fenton heterogêneo e verificaram que a eficiência de remoção de DQO do lixiviado de aterro sanitário decresceu de 84,7% para 43,0% em 5 ciclos reacionais, sendo esse decréscimo atribuído à lixiviação do ferro da superfície do catalisador ao longo dos ciclos.

(PHAM; KIM; KO, 2018; VIEIRA et al., 2022) investigaram a reusabilidade e estabilidade do catalisador ferrita de cobre (Cu@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) em 5 ciclos reacionais do processo Fenton heterogêneo onde analisou-se a atividade catalítica na remoção do fármaco oxitetraciclina e na remoção de Carbono Orgânico Total (COT) no lixiviado. Verificou-se que a atividade catalítica decresceu gradualmente do primeiro ao quinto ciclo, com eficiências de degradação de oxitetraciclina de 99,2; 92,4; 71,3; 68,3 e 66,2% e de remoção de COT de 62,6; 56,1; 44,4; 33,1 e 22,6%, respectivamente. VIEIRA et al., (2022) avaliaram a reciclabilidade da calcopirita (tipo sintético) no processo fotocatalítico. Os resultados mostraram que a taxa de degradação foi reduzida em 43,1% no quinto ciclo em comparação com o primeiro ciclo.

Os resultados obtidos para o catalisador BC300@Fe indicam que a capacidade de reuso do catalisador BC300@Fe é comparável a capacidade de reuso dos catalisadores descritos na literatura e pode ser explorada até o 7º ciclo.

## 6 CONCLUSÃO

A matéria prima utilizada, fibra do coco verde, em específico o mesocarpo do fruto, originou, após processo de pirólise, um *Biochar* que foi utilizado como material suporte para a incorporação de Fe que possibilitou a produção de catalisador do tipo Fenton heterogêneo BC300@Fe.

O catalisador apresentou características, avaliadas por técnicas de IV, onde os grupos funcionais presentes no material in natura e os dos materiais precursores (BC300 e BC300@Fe) foram preservados, beneficiando o processo de degradação do corante azul de metileno. A composição elementar do catalisador avaliada por EDS confirmou a presença da incorporação do Fe ao material BC300@Fe, e os resultados de DRX confirmaram a predominância do caráter amorfo do catalisador. O catalisador apresentou um valor de pHPCZ menor que o valor do pH do meio otimizado, o que favoreceu a adsorção do corante azul de metileno e conseqüentemente a eficiência catalítica do BC300@Fe.

As condições experimentais para o processo catalítico, otimizadas a partir de um planejamento fatorial 2<sup>3</sup>, proporcionaram maior eficiência catalítica (94,9%) na degradação do corante azul de metileno pelo BC300@Fe. O estudo cinético, mostrou que o modelo de múltiplo estágio (BMG), foi o mais adequado para descrever o comportamento cinético do processo de catálise do corante azul de metileno pelo BC300@Fe. Catalisador, apresentou uma taxa de degradação inicial de aproximadamente 1,0 min<sup>-1</sup>.

O ensaio de toxicidade atestou a eficiência do catalisador na degradação do corante azul de metileno, indicando que a solução do corante após o processo de catálise não apresentou interferência na germinação e no desenvolvimento da radícula, com baixos valores de índice de crescimento radicular normalizado indicou baixa toxicidade.

O reuso do catalisador para o 2º ciclo não apresentou diferença em termos de sua eficiência catalítica em relação ao 1º ciclo. Entretanto, a partir do 3º ciclo a eficiência catalítica se diferenciou do ciclo anterior e uma diminuição mais intensa foi observada a partir do 8º ciclo. O catalisador BC300@Fe apresentou degradação catalítica de 44,8% até o 10º ciclo, indicando que o material suporte, *biochar*, ele foi adequado para produção do catalisador favorecendo o seu reuso.

Assim o *biochar* produzido a partir do mesocarpo do coco verde e utilizado como material suporte para catalisador a base de ferro garantiu a síntese de catalisador heterogêneo com eficiência catalítica para a degradação de corantes em águas residuárias.

## 7 ATIVIDADES ACADEMICAS RELEVANTES REALIZADAS

- 1 Participação na comissão de organização da SBQ – Centro Oeste (2023);
- 2 Publicação de resumo “CATALISADOR DO TIPO FENTON A BASE DE BIOCHAR DE FIBRA DE COCO VERDE APLICADO NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES” no 36º Encontro Regional da sociedade de Química-MG.
- 3 Conclusão de disciplinas obrigatórias do PPG – IQ: Tópicos especiais em Química Analítica (2023), Seminários em Química (2023) Química Analítica Avançada (2024) e Estágio em Docência (2024).
- 4 Participação na comissão organizadora XVI semana da Química e XI Workshop de Pós-Graduação em Química da UFCAT (2024);
- 5 Publicação de resumo “AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DE EFLUENTE SINTÉTICO TRATADO POR CATALISADOR FENTON HETEROGÊNEO” XVI semana da Química e XI Workshop de Pós-Graduação em Química da UFCAT
- 6 Publicação de resumo “ANÁLISE DE IMAGENS DIGITAIS OBTIDAS DE SMARTPHONES APLICADA NA DETERMINAÇÃO DE CORANTES” XVI semana da Química e XI Workshop de Pós-Graduação em Química da UFCAT

## 8 REFERÊNCIAS

ABDELHAY, A. et al. Optimization of the Performance of Ultrasonic Irradiation for the Treatment of Textile Wastewater: Synergetic Effect of US and Advanced Oxidation. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 233, n. 6, 2022.

ABDI, J. et al. **State of the art on the ultrasonic-assisted removal of environmental pollutants using metal-organic frameworks. Journal of Hazardous Materials**, 2022.

ABDULLAH, N. A. et al. Structure and thermal properties of microcrystalline cellulose extracted from coconut husk fiber. **Polimery/Polymers**, v. 66, n. 3, 2021.

ADIL, S. et al. Defective, oxygen-functionalized multi-walled carbon nanotubes as an efficient peroxymonosulfate activator for degradation of organic pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 396, 2020.

ALSANTALI, R. I. et al. **Miscellaneous azo dyes: a comprehensive review on recent advancements in biological and industrial applications. Dyes and Pigments**, 2022.

AMALINA, F. et al. **Biochar production techniques utilizing biomass waste-derived materials and environmental applications – A review. Journal of Hazardous Materials Advances**, 2022.

AMEH, E. S. A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 105, n. 7–8, 2019.

AYOUB, M. Fenton process for the treatment of wastewater effluent from the edible oil industry. **Water Science and Technology**, v. 86, n. 6, 2022.

BAGUR-GONZÁLEZ, M. G. et al. Toxicity assessment using *Lactuca sativa* L. bioassay of the metal(loid)s As, Cu, Mn, Pb and Zn in soluble-in-water saturated soil extracts from an abandoned mining site. **Journal of Soils and Sediments**, v. 11, n. 2, 2011.

BAKRY, A. M. et al. Facile synthesis of amorphous zirconium phosphate graphitic carbon nitride composite and its high performance for photocatalytic degradation of indigo carmine dye in water. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 20, 2022.

BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; GHANBARY, F. A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 1–2, 2007.

BELZ, R. G.; SINKKONEN, A. Selective toxin effects on faster and slower growing individuals in the formation of hormesis at the population level — A case study with *Lactuca sativa* and PCIB. **Science of the Total Environment**, v. 566–567, 2016.

BEN AYED, S. et al. Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-natural iron ore/calcium alginate beads as heterogeneous catalyst for Novacron blue dye degradation in water by (photo)Fenton process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 438, 2023.

BENDJAMA, M. et al. Degradation of Safranin O in Water by UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> Process: Effect of Operating Conditions and Mineralization. **Catalysts**, v. 12, n. 11, 2022.

BHERNAMA, B. G. et al. Karakterisasi Selulosa dan Selulosa Asetat dari Limbah Cangkang Biji Pala (*Myristica Fragrans*) Aceh Selatan. **Jurnal Riset Kimia**, v. 14, n. 1, 2023.

BISPO, M. D. et al. Production of activated biochar from coconut fiber for the removal of organic compounds from phenolic. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, 2018.

BRASILEIRO, I. L. O. et al.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mixed oxide active for the photodegradation of organic contaminant in water: Factorial experimental design application and reaction mechanism investigation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 388, 2020.

BRILLAS, E.; OLIVER, R. **Development of persulfate-based advanced oxidation processes to remove synthetic azo dyes from aqueous matrices. Chemosphere**, 2024.

BUNACIU, A. A.; UDRIȘTIOIU, E. GABRIELA; ABOUL-ENEIN, H. Y. **X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. Critical Reviews in Analytical Chemistry**, 2015.

CHAN, K. H.; CHU, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. **Chemosphere**, v. 51, n. 4, 2003.

CHEN, X. et al. Synergy effect between adsorption and heterogeneous photo-Fenton-like catalysis on LaFeO<sub>3</sub>/lignin-biochar composites for high efficiency degradation of ofloxacin under visible light. **Separation and Purification Technology**, v. 280, 2022.

CHENG, A. et al. Honeycomb-like biochar framework coupled with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeS nanoparticles as efficient heterogeneous Fenton catalyst for phenol degradation. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 136, 2024.

CHOI, K. Y. **A review of recent progress in the synthesis of bio-indigoids and their biologically assisted end-use applications. Dyes and Pigments**, 2020.

COSTA, L. F. et al. Use of biochar and advanced oxidative processes for the removal of propranolol from simulated aqueous effluents. **Revista Virtual de Quimica**, v. 10, n. 2, 2018.

DA SILVA, R. P. T. et al. Evaluation of the fenton process using a residue as alternative iron source to degradation of methylene blue dye. **Revista Materia**, v. 26, n. 3, 2021.

DAI, X. H. et al. Solvent-free synthesis of a 2D biochar stabilized nanoscale zerovalent iron composite for the oxidative degradation of organic pollutants. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 12, 2019.

DE SOUZA-PEREIRA, M. et al. Direct synthesis of nanostructured TiO<sub>2</sub> from inorganic metal salt for heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 447, 2024.

DO, K. L.; SU, M.; ZHAO, F. **From historical dye to bio-colourant: Processing, identification in historical textiles and potential applications of anthraquinone-based morindone.** *Dyes and Pigments*, 2022.

DONG, C. et al. **A comprehensive review on reactive oxygen species (ROS) in advanced oxidation processes (AOPs).** *Chemosphere*, 2022.

DONG, H. et al. Stabilization of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with modified biochar for Cr(VI) removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 332, 2017.

DOS SANTOS, P. R. et al. Greywater treatment by anodic oxidation, photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes: Influence of relevant parameters and toxicity evolution. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 169, 2023.

FANG, G. et al. Key role of persistent free radicals in hydrogen peroxide activation by biochar: Implications to organic contaminant degradation. *Environmental Science and Technology*, v. 48, n. 3, 2014.

FANG, G. et al. Photogeneration of reactive oxygen species from biochar suspension for diethyl phthalate degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 214, 2017.

FEIJOO, S. et al. **Generation of oxidative radicals by advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment: a mechanistic, environmental and economic review.** *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 2023.

GARCÍA-RAMÍREZ, P.; DIAZ-TORRES, L. A. Self-cleaning cellulose acetate/crystalline nanocellulose/polyvinylidene fluoride/Mg<sub>0.975</sub>Ni<sub>0.025</sub>SiO<sub>3</sub> membrane for removal of diclofenac sodium and methylene blue dye in water. *Nanotechnology*, v. 35, n. 1, 2024.

GE, X. et al. Three-Dimensional Welded Mn<sup>1</sup> Site Catalysts with nearly 100% Singlet Oxygen Fabrication for Contaminant Elimination. *Precision Chemistry*, v. 1, n. 3, 2023.

GOPINATH, A. et al. **Supported catalysts for heterogeneous electro-Fenton processes: Recent trends and future directions**. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2022.

GRAUPNER, N. et al. Functional gradients in the pericarp of the green coconut inspire asymmetric fibre-composites with improved impact strength, and preserved flexural and tensile properties. *Bioinspiration and Biomimetics*, v. 12, n. 2, 2017.

GUIMARÃES, T. et al. Dicamba Degradation by Fenton-Like Process Using Iron/Biochar Composites. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 34, n. 12, 2023.

GUO, Y. et al. Catalytic oxidation of aqueous organic contaminants by persulfate activated with sulfur-doped hierarchically porous carbon derived from thiophene. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 220, 2018.

HARSITO, C. et al. **Enhancement stability and color fastness of natural dye: A review**. *Open Engineering*, 2021.

HASHMI, Z. et al. **Comparative analysis of conventional to biomass-derived adsorbent for wastewater treatment: a review**. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2024.

HASSAN, A. K. et al. Green Chemical Oxidation Using Iron Nanoparticles for Removal of Azo Dye in Simulated Wastewater: Kinetics and Thermodynamics. *Iraqi Journal of Industrial Research*, v. 10, n. 2, 2023.

HAY, R. W. The Kinetic Background. *Reaction Mechanisms of Metal Complexes*, p. 35–57, 2000.

HE, J. et al. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. *Journal of Environmental Sciences (China)*, v. 39, 2016.

HEMDAN, S. S. The Shift in the Behavior of Methylene Blue Toward the Sensitivity of Medium: Solvatochromism, Solvent Parameters, Regression Analysis and Investigation of Cosolvent on the Acidity Constants. **Journal of Fluorescence**, v. 33, n. 6, 2023.

HU, X. et al. Effects of biomass pre-pyrolysis and pyrolysis temperature on magnetic biochar properties. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 127, 2017.

INSTRUMENTS, M. Zeta potential: An Introduction in 30 minutes. **Zetasizer Nano Serles Technical Note. MRK654-01**, v. 2, 2011.

IOANNIDI, A. A. et al. Sonocatalytic degradation of Bisphenol A from aquatic matrices over Pd/CeO<sub>2</sub> nanoparticles: Kinetics study, transformation products, and toxicity. **Science of the Total Environment**, v. 919, 2024.

IRAWATI, W. et al. Karakterisasi Resistensi dan Dekolorisasi Berbagai Pewarna Oleh Bakteri Indigen Indonesia Escherichia coli Strain CN5. **JURNAL BIOLOGI PAPUA**, v. 14, n. 2, 2022.

ISAEV, A. B. et al. **Electrochemical oxidation of azo dyes in water: a review. Environmental Chemistry Letters**, 2023.

ISLAM, T. et al. **Synthetic Dyes for Textile Colouration: Process, Factors and Environmental Impact. Textile and Leather Review**, 2022.

JING, X. et al. Study on the Mechanism and Control Strategy of Advanced Treatment of Yeast Wastewater by Ozone Catalytic Oxidation. **Water (Switzerland)**, v. 15, n. 2, 2023.

JOHN W. EATON, D. B. S. H. R. W. **GNU Octave version 8.3.0 manual: a high-level interactive language for numerical computations.** , 2023.

KASTANEK, F. et al. **Fenton Reaction–Unique but Still Mysterious. Processes**, 2023.

KAZEMI, F. et al. Photodegradation of methylene blue with a titanium dioxide/polyacrylamide photocatalyst under sunlight. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 19, 2016.

KHAN, I. et al. **Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. Water (Switzerland)**, 2022.

KHAN, M. D. et al. **Current perspectives, recent advancements, and efficiencies of various dye-containing wastewater treatment technologies. Journal of Water Process Engineering**, 2023.

KHANUM, R. et al. Recent review on Synthesis, spectral Studies, versatile applications of azo dyes and its metal complexes. **Results in Chemistry**, v. 5, 2023.

KHASIM, S. et al. Green synthesis of multifunctional Cu/MnO@Biochar 3D structure as a high-performance anode material in Li-ion batteries and oxidative removal of Congo-red dye. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 9, 2024.

KHOONI, M. A. K.; AHMADZADEH, H.; DAVARDOOSTMANESH, M. Magnetic graphene oxide/Mg-Al layered double hydroxide nanocomposite as an efficient adsorbent for removal of methylene blue: A study of equilibrium isotherms, kinetics, thermodynamic and reusability. **Materials Science and Engineering: B**, v. 300, 2024.

KRISHNAN, S. et al. **Current technologies for recovery of metals from industrial wastes: An overview. Environmental Technology and Innovation**, 2021.

KUMAR, A. et al. Development of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> heterojunction via sol-gel route: A magnetically recyclable direct contact Z-scheme nanophotocatalyst for enhanced photocatalytic removal of ibuprofen from real sewage effluent under visible light. **Chemical Engineering Journal**, v. 353, 2018.

KYU, T. T. et al. Preparation and characterization of selected biochar from biological wastes. **J. Myanmar Acad. Arts Sci**, v. 2, n. 2, 2020.

LAI, C. et al. Fabrication of novel magnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/bio-char composite and heterogeneous photo-Fenton degradation of tetracycline in near neutral pH. **Chemosphere**, v. 224, 2019.

LI, L. et al. Degradation of naphthalene with magnetic bio-char activate hydrogen peroxide: Synergism of bio-char and Fe–Mn binary oxides. **Water Research**, v. 160, p. 238–248, 1 set. 2019.

LI, T. et al. Efficient utilization of the electron energy of antibiotics to accelerate Fe(III)/Fe(II) cycle in heterogeneous Fenton reaction induced by bamboo biochar/schwertmannite. **Environmental Research**, v. 209, 2022.

LI, X. et al. **Preparation and application of Fe/biochar (Fe-BC) catalysts in wastewater treatment: A review.** **Chemosphere**, 2021.

LI, X. et al. Removal of bisphenol A in a heterogeneous Fenton system via biochar synthesized using different Fe precursors: Properties, effects, and mechanisms. **Science of the Total Environment**, v. 912, 2024.

LIAO, C. et al. Expanding  $\pi$ -bridge and introducing auxiliary acceptor for realizing panchromatic absorption of the phenothiazine dyes in dye-sensitized solar cells. **Solar Energy**, v. 240, 2022.

LIU, L. et al. Heterogeneous Fenton system driven by iron-loaded sludge biochar for sulfamethoxazole-containing wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 335, 2023a.

LIU, M. et al. **Recent Advances of Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)-Based Magnetic Materials in Catalytic Applications.** **Magnetochemistry**, 2023b.

LIU, Y. J.; HU, C. Y.; LO, S. L. Direct and indirect electrochemical oxidation of amine-containing pharmaceuticals using graphite electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 366, 2019.

LIU, Z. et al. **A review of application mechanism and research progress of Fe/montmorillonite-based catalysts in heterogeneous Fenton reactions.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024.

LU, C. et al. **Dual-reaction-center catalytic process continues Fenton's story.** *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 2020.

LU, Y.; FENG, M.; WANG, Y. Enhancing the heterogeneous electro-Fenton degradation of methylene blue using sludge-derived biochar-loaded nano zero-valent iron. *Journal of Water Process Engineering*, v. 59, 2024.

MACÍAS-QUIROGA, I. F. et al. Bibliometric analysis of advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment: global and Ibero-American research trends. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 28, n. 19, 2021.

MARTIN, M. M. et al. Photocatalytic Degradation Activity of the Biosynthesized *R. rosifolius* Mediated Silver Nanoparticles in Methylene Blue Dye. *ASEAN Journal of Chemical Engineering*, v. 23, n. 3, 2023.

MENDONÇA, M. Z. M. et al. Biochar from coffee husks: a green electrode modifier for sensitive determination of heavy metal ions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2023.

MIAN, M. M.; LIU, G. Activation of peroxymonosulfate by chemically modified sludge biochar for the removal of organic pollutants: Understanding the role of active sites and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, v. 392, 2020.

MICHELETTO, J. et al. The solar photo-Fenton process at neutral pH applied to microcystin-LR degradation: Fe<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and reaction matrix effects. *Photochemical and Photobiological Sciences*, v. 19, n. 8, 2020.

MIRZAEI, A. et al. **Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – A review.** *Chemosphere*, 2017.

MISHRA, S.; SUNDARAM, B. A review of the photocatalysis process used for wastewater treatment. **Materials Today: Proceedings**, 2023.

MOHAMMADI, R. Highly Efficient catalyst of TiO<sub>2</sub>/chitosan for Photodegradation and Sonodegradation of Organic Pollutants. **Chemical Review and Letters**, v. 5, n. 2, 2022.

MONDAL, S.; DE ANDA REYES, M. E.; PAL, U. Plasmon induced enhanced photocatalytic activity of gold loaded hydroxyapatite nanoparticles for methylene blue degradation under visible light. **RSC Advances**, v. 7, n. 14, 2017.

MONDAL, S.; VERMA, A.; SAHA, S. **Conformationally Restricted Triarylmethanes: Synthesis, Photophysical Studies, and Applications. European Journal of Organic Chemistry**, 2019.

MORBECK, F. L. et al. Extraction and evaluation of tannin from green coconut mesocarp. **Revista Materia**, v. 24, n. 3, 2019.

MORIN-CRINI, N. et al. **Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review. Environmental Chemistry Letters**, 2022.

MOSLEHI, M. H. et al. Statistical computational optimization approach for photocatalytic-ozonation decontamination of metronidazole in aqueous media using CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/ZnO nanocomposite. **Environmental Research**, v. 242, 2024.

NICODEMOS RAMOS, M. D.; SOUSA, L. A.; AGUIAR, A. Effect of cysteine using Fenton processes on decolorizing different dyes: a kinetic study. **Environmental Technology**, v. 43, n. 1, p. 70–82, 2 jan. 2022.

NIDHEESH, P. V. **Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: A review. RSC Advances**, 2015.

NIVEDITHA, S. V.; GANDHIMATHI, R. Mineralization of stabilized landfill leachate by heterogeneous Fenton process with RSM optimization. **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, v. 56, n. 3, 2021.

NUNES, L. A. et al. Waste green coconut shells: Diagnosis of the disposal and applications for use in other products. **Journal of Cleaner Production**, v. 255, 2020.

OH, W. DA; LIM, T. T. Design and application of heterogeneous catalysts as peroxydisulfate activator for organics removal: An overview. **Chemical Engineering Journal**, v. 358, p. 110–133, 15 fev. 2019.

ONG, G. M. C.; GALLEGOS, A.; WU, J. Modeling Surface Charge Regulation of Colloidal Particles in Aqueous Solutions. **Langmuir**, v. 36, n. 40, 2020.

PABASARA W.G.A.; PREMADASA A.G.K.E.; MADUSHIKA J.W.A. Removal of Crystal Violet Dye in Textile Wastewater Using Rice Husk Biochar. **Proceedings of International Forestry and Environment Symposium**, v. 27, 2024.

PANDIS, P. K. et al. **Key Points of Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater, Organic Pollutants and Pharmaceutical Waste Treatment: A Mini Review. ChemEngineering**, 2022.

PAQUINI, L. D. et al. **An overview of electrochemical advanced oxidation processes applied for the removal of azo-dyes. Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 2023.

PATEL, M. J. et al. Trends in the synthesis and application of some reactive dyes: A review. **Brazilian Journal of Science**, v. 2, n. 7, 2023.

PAVANELLO, A.; MIRANDA, M. A.; MARIN, M. L. Organic photoredox catalysts for wastewater remediation: Beyond the established advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 11, 2022.

PEIXOTO, B. S. et al. An alternative synthesis of magnetic biochar from green coconut husks and its application for simultaneous and individual removal of caffeine and salicylic acid from aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 5, 2023.

PENG, X. et al. Degradation of tetracycline by peroxymonosulfate activated with Mn<sub>0.85</sub>Fe<sub>2.15</sub>O<sub>4</sub>-CNTs: Key role of singlet oxygen. **Environmental Research**, v. 227, 2023.

PHAM, V. L.; KIM, D. G.; KO, S. O. Cu@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core-shell nanoparticle-catalyzed oxidative degradation of the antibiotic oxytetracycline in pre-treated landfill leachate. **Chemosphere**, v. 191, 2018.

R CORE TEAM. **R: A language and environment for statistical computing**. Vienna, Austria URL <https://www.R-project.org/>. Vienna, Austria, , 2023.

RAGHUL, M.; PORCHELVAN, P. A Critical Review of Remote Sensing Methods for Inland Water Quality Monitoring: Progress, Limitations, and Future Perspectives. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 235, n. 2, 2024.

RAMPE, M. J. et al. **Infrared Spectra Patterns of Coconut Shell Charcoal as Result of Pyrolysis and Acid Activation Origin of Sulawesi, Indonesia**. E3S Web of Conferences. **Anais...**2021.

REN, W. et al. Insights into the Electron-Transfer Regime of Peroxydisulfate Activation on Carbon Nanotubes: The Role of Oxygen Functional Groups. 2019.

RODRIGUES, A. et al. Changes in Chromosome Complement and Germination of Lettuce (*Lactuca sativa* L.) Exposed to Heavy Metal Stress. **Water, Air, & Soil Pollution**, 2022.

RODRIGUES, K. et al. Decolorization and Detoxification of Industrial Wastewater Containing Indigo Carmine by *Aspergillus niger* AN400 in Sequential Reactors. **Colorants**, v. 3, n. 1, 2024.

ROUTOULA, E.; PATWARDHAN, S. V. **Degradation of Anthraquinone Dyes from Effluents: A Review Focusing on Enzymatic Dye Degradation with Industrial Potential**. **Environmental Science and Technology**, 2020.

SAID, B.; SOUAD M', R.; AHMED, E. H. A Review on Classifications, Recent Synthesis and Applications of Textile Dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 3, n. March, 2020.

SANTANA, C. S. et al. 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, 2019.

SARAVANAN, A. et al. A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook. **Chemosphere**, v. 308, 2022.

SCARIA, J. et al. **Carbonaceous materials as effective adsorbents and catalysts for the removal of emerging contaminants from water. Journal of Cleaner Production**, 2022.

SHANMUGARAJ, K. et al. Gold nanoparticle–decorated earth-abundant clay nanotubes as catalyst for the degradation of phenothiazine dyes and reduction of 4-(4-nitrophenyl)morpholine. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 60, 2023.

SINGH, N. et al. The effects of acute Methylene Blue administration on cerebral blood flow and metabolism in humans and rats. **Journal of Cerebral Blood Flow and Metabolism**, v. 43, n. 2\_suppl, 2023.

SINGH, S.; GARG, A. Characterisation and utilization of steel industry waste sludge as heterogeneous catalyst for the abatement of chlorinated organics by advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 242, 2020.

SOUZA, P. M. S. et al. PBAT biodegradable mulch films: Study of ecotoxicological impacts using *Allium cepa*, *Lactuca sativa* and HepG2/C3A cell culture. **Chemosphere**, v. 256, 2020.

SUN, K. et al. High yield of carbonaceous material from biomass via pyrolysis-condensation. **Chemical Engineering Journal**, v. 485, 2024.

SURESH, R. et al. Application of nanocomposites in integrated photocatalytic techniques for water pollution remediation. **Environmental Technology and Innovation**, v. 31, 2023.

TANG, L. et al. Enhanced activation process of persulfate by mesoporous carbon for degradation of aqueous organic pollutants: Electron transfer mechanism. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 231, 2018.

TAO, Y. Advanced Oxidation Processes for Water Purification Applications. **International Journal of Innovation and Entrepreneurship**, v. 1, n. 1, 2022.

TRAN, H. D. et al. **Kinetics of photocatalytic degradation of organic compounds: a mini-review and new approach**. **RSC Advances**, 2023.

TRANDAFILOVIĆ, L. V. et al. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange by ZnO:Eu nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 740–752, 1 abr. 2017.

VAIANO, V. et al. Degradation of anionic azo dyes in aqueous solution using a continuous flow photocatalytic packed-bed reactor: Influence of water matrix and toxicity evaluation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 6, 2020.

VAN DEN BERG, M. F. et al. Assessing Domestic Wastewater Effluent with a Battery of Bioassays after Treatment with a Specific Consortium of Microalgae and Different Flocculation Methods. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 231, n. 6, 2020.

VIEIRA, C. S. S.; NICOLA, P. A.; BORTOLETI, K. C. DE A. Determination of phytotoxicity and cytogenotoxicity due to exposure to particles originating from sugarcane burning using test systems *Lactuca sativa* L. and *Allium cepa* L. **Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A: Current Issues**, v. 85, n. 14, 2022.

VIEIRA, W. T. et al. Latest advanced oxidative processes applied for the removal of endocrine disruptors from aqueous media - A critical report. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, 2021.

VIEIRA, Y. et al. Photo-assisted degradation of organic pollutant by CuFeS<sub>2</sub> powder in RGB-LED reactors: A comprehensive study of band gap values and the relation between wavelength and electron-hole recombination. **Advanced Powder Technology**, v. 33, n. 1, 2022.

VIJAYAN, V. et al. **Mineralization of palm oil mill effluent by advanced oxidation processes: A review on current trends and the way forward.** **Environmental Pollution**, 2024.

WANG, J. et al. Submicron magnetite enhanced simultaneous denitrification and degradation of phenol and quinoline. **Kexue Tongbao/Chinese Science Bulletin**, v. 65, n. 26, 2020a.

WANG, J. et al. One-step preparation of ZVI-sludge derived biochar without external source of iron and its application on persulfate activation. **Science of The Total Environment**, v. 714, p. 136728, 20 abr. 2020b.

WANG, J. et al. **Biochar-based activation of peroxide: multivariate-controlled performance, modulatory surface reactive sites and tunable oxidative species.** **Chemical Engineering Journal**, 2022.

WANG, J.; WANG, S. **Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism.** **Chemical Engineering Journal**, 2020.

WANG, X.; LUO, Y. Has technological innovation capability addressed environmental pollution from the dual perspective of FDI quantity and quality? Evidence from China. **Journal of Cleaner Production**, v. 258, 2020.

WANG, Z. et al. Iron oxychloride-based heterogeneous Fenton pretreatment of corn stover for enhanced sugars production. **Chemical Engineering Journal**, v. 416, 2021.

WELTER, N. et al. Preparation of a new green composite based on chitin biochar and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for photo-Fenton degradation of Rhodamine B. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 901, 2022.

XIAO, Y. et al. Effects of ball milling on the photochemistry of biochar: Enrofloxacin degradation and possible mechanisms. **Chemical Engineering Journal**, v. 384, 2020.

XIAOLIANG FAN et al. A Fenton-like system of biochar loading Fe–Al layered double hydroxides (FeAl-LDH@BC) / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for phenol removal. **Chemosphere**, v. 266, 2021.

XU, F. et al. **Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review**. **Applied Energy**, 2013.

XU, J. et al. Removal of methyl orange from water by Fenton oxidation of magnetic coconut-clothed biochar. 2022.

YANG, J. et al. Degradation of p-Nitrophenol on Biochars: Role of Persistent Free Radicals. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 2, 2016.

ZENG, Y. et al. Role of superoxide radical and singlet oxygen in peroxymonosulfate activation by iron-doped bone char for efficient acetaminophen degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 459, 2023.

ZHANG, L. et al. Brønsted-acid sites promoted degradation of phthalate esters over MnO<sub>2</sub>: Mineralization enhancement and aquatic toxicity assessment. **Chemosphere**, v. 291, 2022.

ZHANG, M. HUI et al. **A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective**. **Science of the Total Environment**, 2019.

ZIEMBOWICZ, S.; KIDA, M. **Limitations and future directions of application of the Fenton-like process in micropollutants degradation in water and wastewater treatment: A critical review**. **Chemosphere**, 2022.

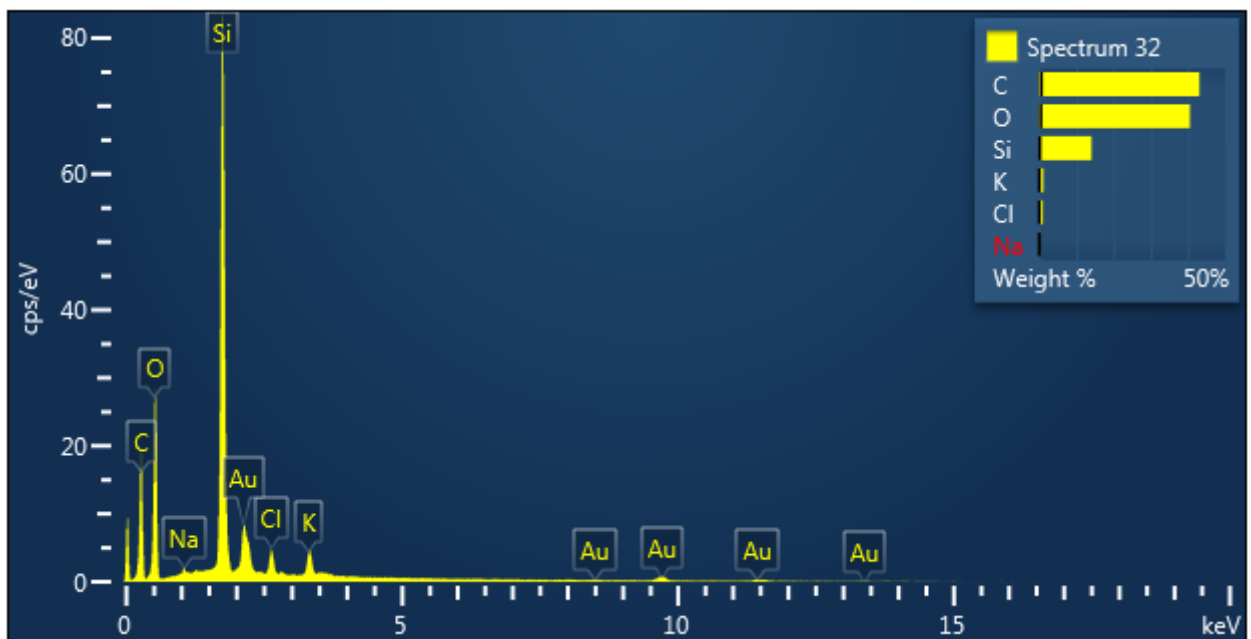
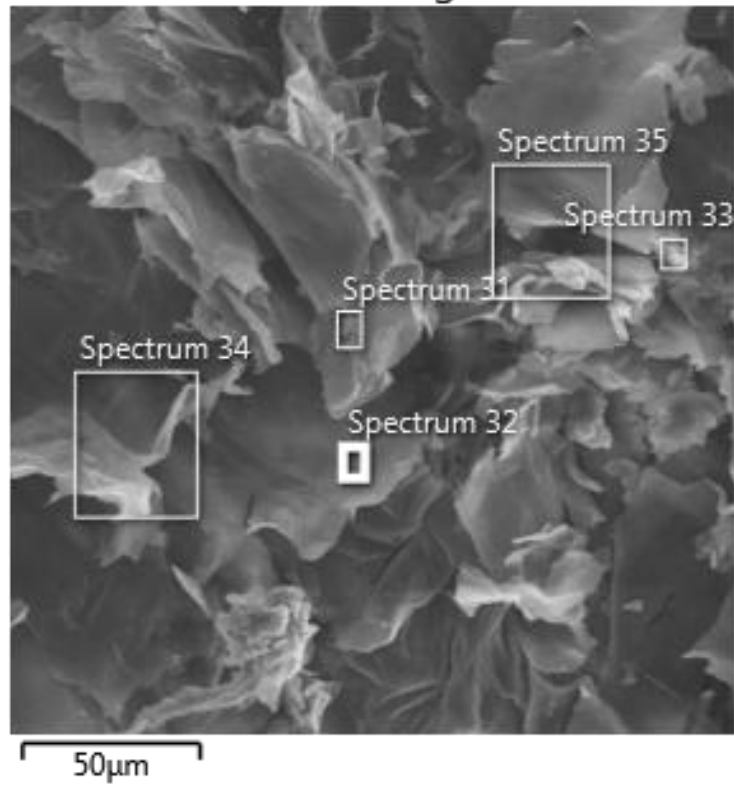
ZUO, R. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue using TiO<sub>2</sub> impregnated diatomite. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2014, 2014.

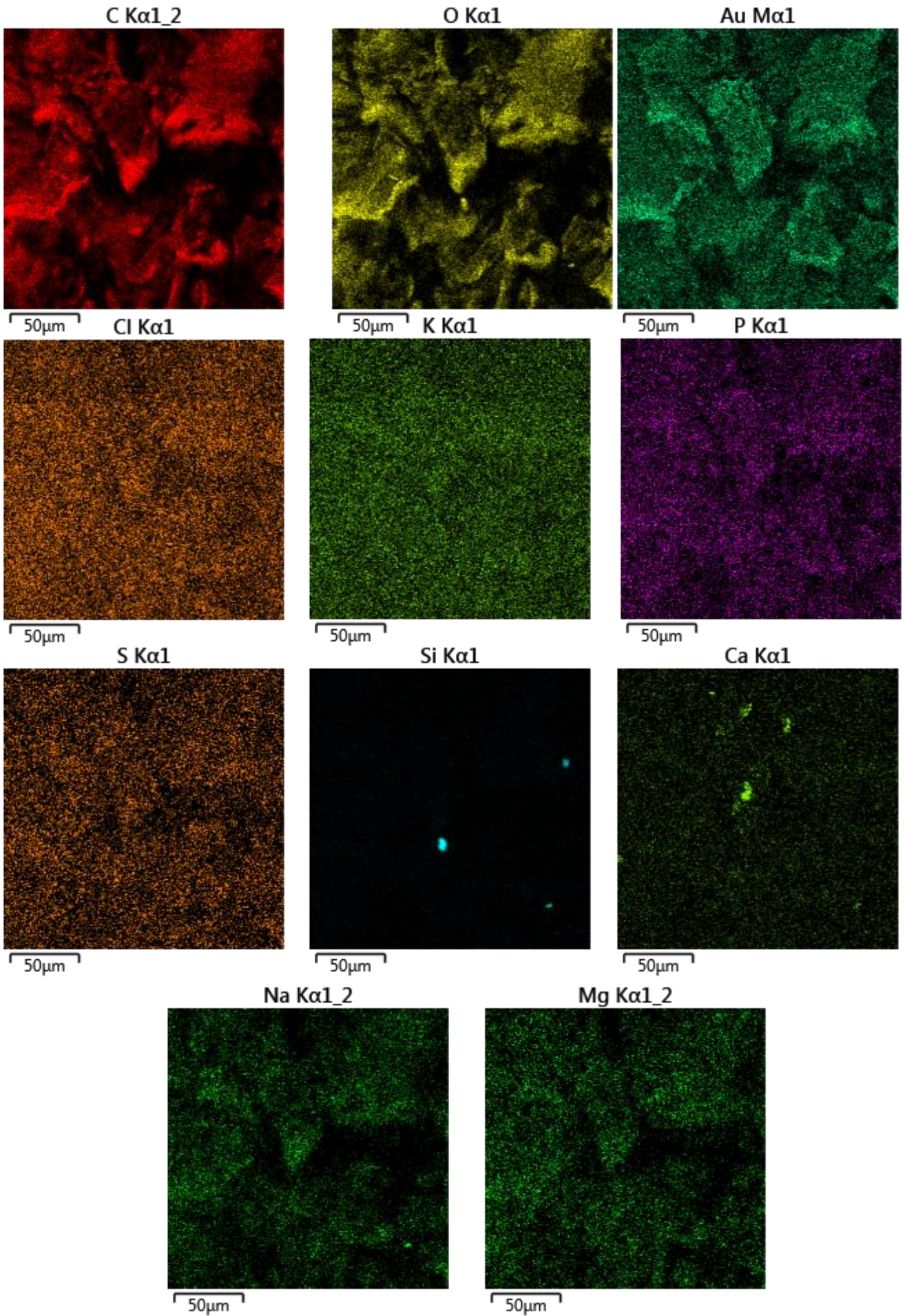
ZYABLOV, A. N.; KHAL'ZOVA, S. A.; DUVANOVA, O. V. A Method of Sample Preparation in the Determination of Water-Soluble Triarylmethane Dyes. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 77, n. 1, 2022.

## 9 ANEXOS

## EDS- Espectro e mapeamento elemental de material in natura

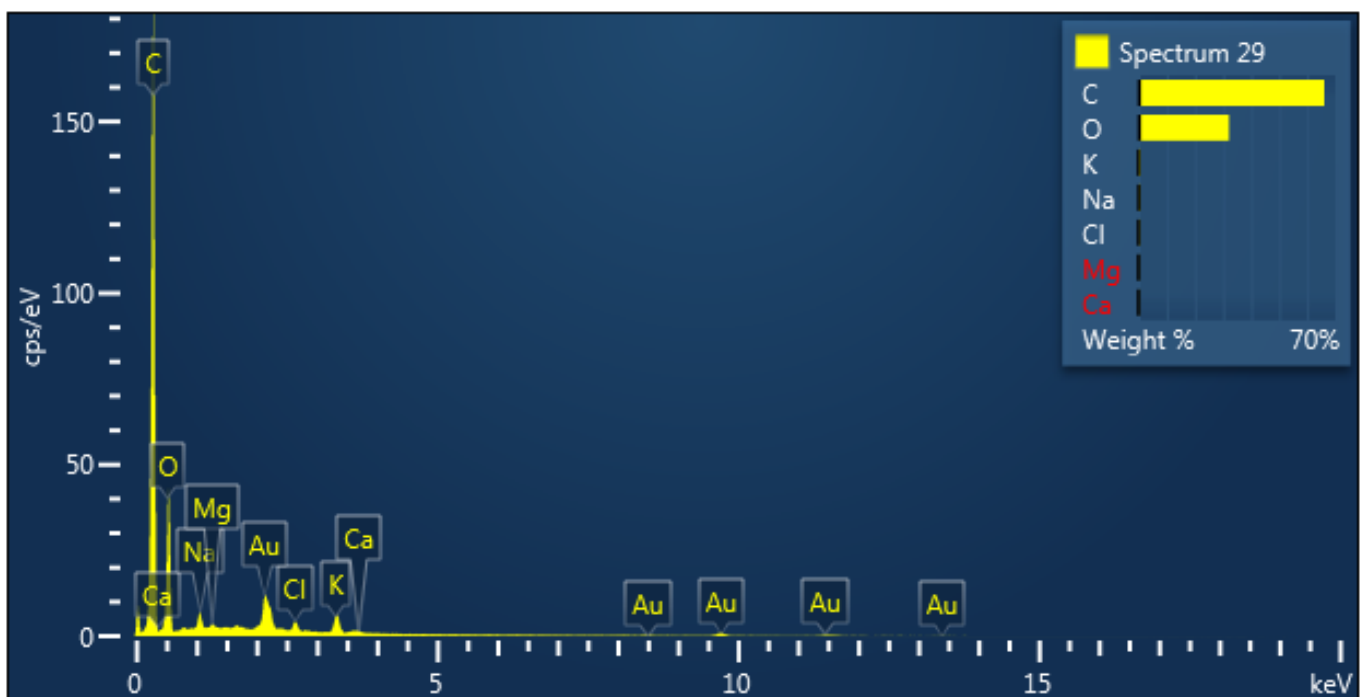
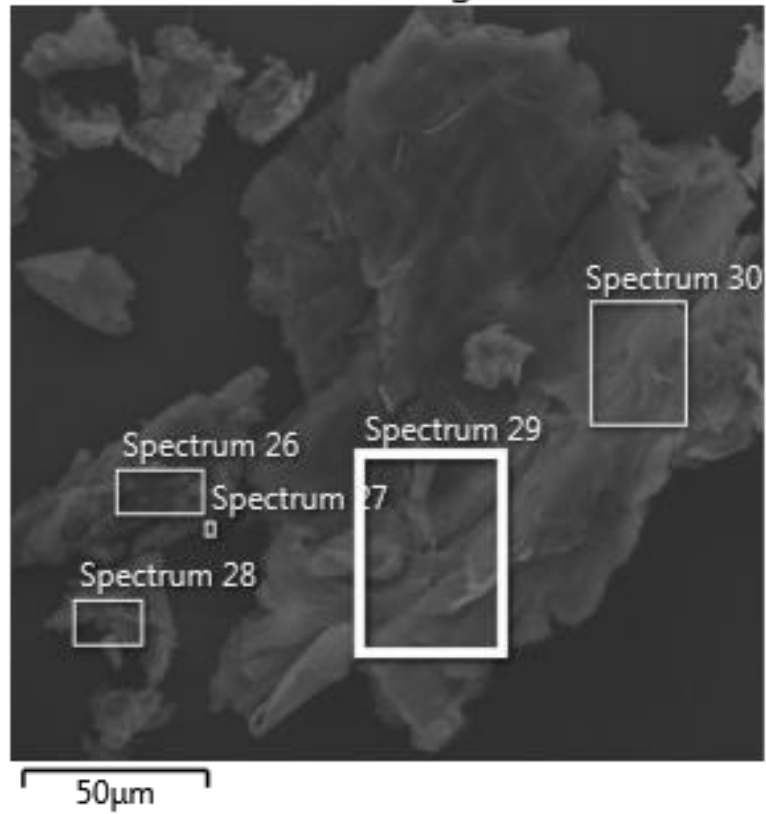
Electron Image 13

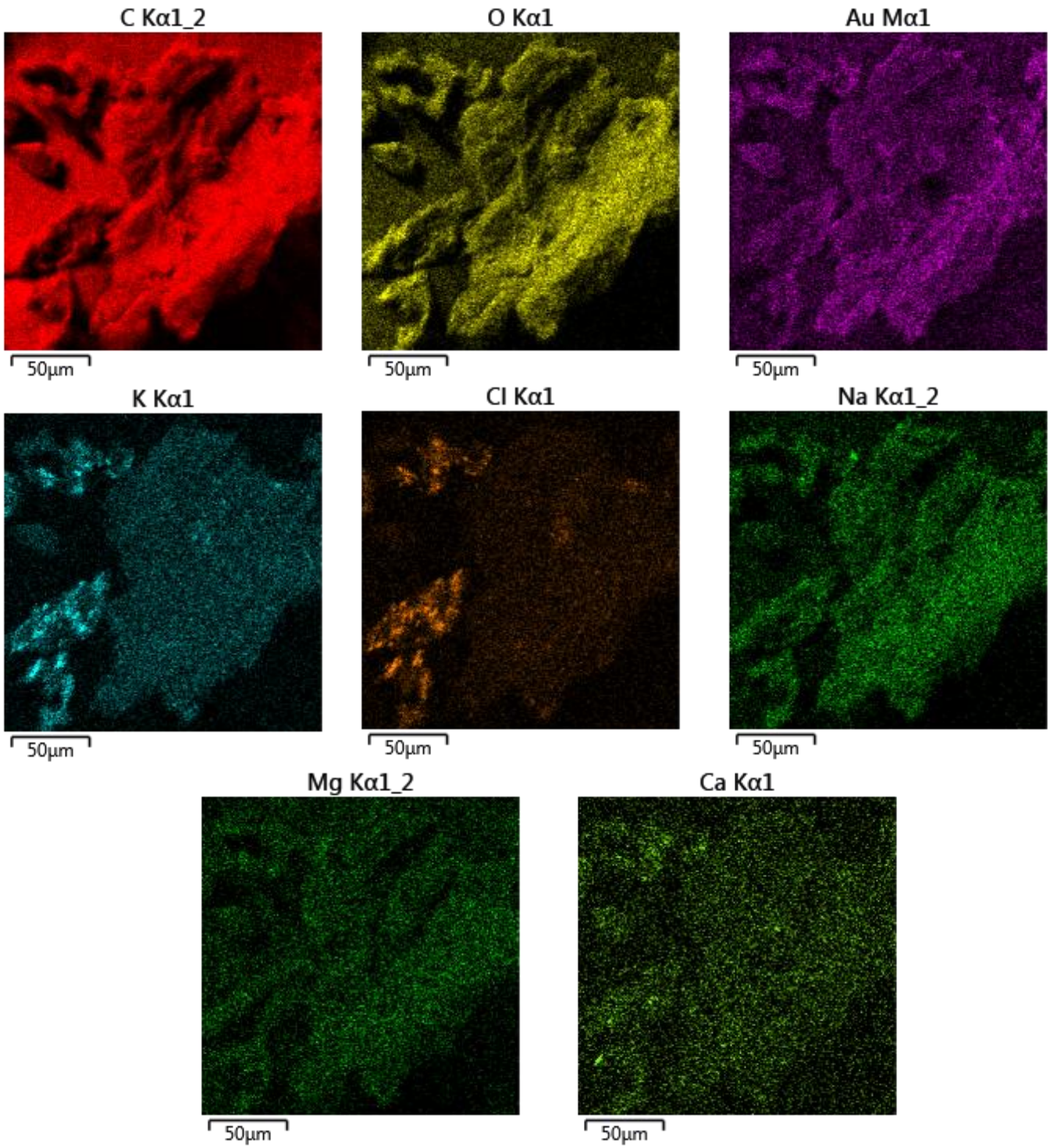




## EDS- Espectro e mapeamento elemental de material BC300

Electron Image 11





## EDS- Espectro e mapeamento elementar de material BC300@Fe

Electron Image 3

