



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO (UFCAT)  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**NATHÁLIA DO CARMO PACHECO ESTEVES**

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADOR DO TIPO FENTON A BASE DE  
BIOCHAR DE CASCA DO FRUTO DO CAFEIEIRO APLICADO NA DEGRADAÇÃO  
DE CORANTES**

**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.ufcat.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 (UFCAT)**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Catalão (UFCAT) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFCAT), 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/UFCAT 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: **Nathália do Carmo Pacheco Esteves**  
Nome completo do(a) orientador(a): **Edmar Isaias de Melo**

3. Título do trabalho

Título: **CATALISADOR DO TIPO FENTON A BASE DE BIOCHAR DE CASCA DO FRUTO DO CAFEIEIRO APLICADO NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES**

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)  
Concorda com a liberação total do documento:  **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  
 **NATHALIA DO CARMO PACHECO ESTEVES**  
Data: 22/04/2025 18:42:14-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Nathália do Carmo Pacheco Esteves

Documento assinado digitalmente  
 **EDMAR ISAIAS DE MELO**  
Data: 22/04/2025 15:07:51-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

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

**NATHÁLIA DO CARMO PACHECO ESTEVES**

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADOR DO TIPO FENTON A BASE DE  
BIOCHAR DE CASCA DO FRUTO DO CAFEIEIRO APLICADO NA DEGRADAÇÃO  
DE CORANTES**

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: Meio Ambiente.

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.

Esteves, Nathália do Carmo Pacheco

Catalisador do tipo fenton a base de biochar de casca do fruto do cafeeiro aplicado na degradação de corantes / Nathália do Carmo Pacheco Esteves. - 2025.

97 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, Catalão, Programa de Pós-Graduação em Química, Catalão, 2025.

Bibliografia.

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

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

CDU 54




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 34 da sessão de Defesa de Dissertação de **Nathália do Carmo Pacheco Esteves**, que confere o título de Mestre em Química no Programa de Pós-graduação em Química da UFCAT.


Ao vigésimo nono dia do mês de agosto de dois mil e vinte e quatro, a partir das 09:00 horas, realizou-se na sala Sala 207 do Bloco Didático II da Universidade Federal de Catalão, a sessão pública de Defesa de Dissertação do(a) discente **Nathália do Carmo Pacheco Esteves**, intitulada "**CATALISADOR DO TIPO FENTON A BASE DE BIOCHAR DE CASCA DO FRUTO DO CAFEIEIRO APLICADO NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES**" 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 Sheila Cristina Canobre (IQUFU), membro titular externo e Professor Doutor Cristiano Morita Barrado (PPGQ Mestrado - UFCAT), membro titular interno. 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 a candidata **aprovada** pelos seus membros. 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: 01/12/2024 15:04:44-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Sheila Cristina Canobre  
IQUFU

Documento assinado digitalmente  
 **CRISTIANO MORITA BARRADO**  
Data: 17/12/2024 20:07:00-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Cristiano Morita Barrado  
PPGQ-Mestrado UFCAT

Documento assinado digitalmente  
 **EDMAR ISAIAS DE MELO**  
Data: 28/11/2024 06:35:52-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

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

Dedico este trabalho aos meus familiares,  
por acreditarem no meu potencial,  
e aos amigos e amigas que pude contar ao  
longo dessa jornada.

## **Agradecimentos**

A Deus, por me conceder a graça de concluir mais uma etapa da minha vida acadêmica.

À minha mãe, Fátima, meu maior exemplo de vida e minha maior motivadora. Tudo o que sou e construí hoje foi graças a você.

Aos meus tios João e Fábio, por me proporcionarem apoio e incentivo, acreditando em mim para seguir neste trajeto e concluir mais esta etapa acadêmica.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Edmar Isaias de Melo, pela paciência, compreensão e disponibilidade. Parte da pesquisadora que me torno hoje é graças aos seus ensinamentos.

À minha coorientadora e professora, Dra. Vanessa Nunes Alves, que desde a graduação acompanha minha jornada. Foi um prazer chegarmos até este momento juntas.

À banca, Prof. Dr. Cristiano Morita Barrado e Profa. Dra. Sheila Cristina Canobre, por aceitarem o convite e colaborarem no enriquecimento deste trabalho com seus apontamentos.

Aos meus familiares, em especial aos meus tios Simone e Wanderson, que me apoiaram; à minha prima Samantha, pela resiliência e pelas falas sempre muito leves e divertidas.

À minha amiga de infância, Rayssa, pela amizade, parceria e colaboração em todos os momentos durante todos esses anos.

Às minhas amigas Deborah e Halina, por todos os momentos que vivenciamos desde o primeiro dia de graduação, pela paciência, compreensão e amizade. Vocês são a família que tive a honra de escolher.

Às amigadas que me deram apoio pessoal e profissional para prosseguir minha caminhada: Profa. Dra. Luciana, José Ricardo, Bianca, Vinicius, Jéssica, Thiago, Ana Alice e aos membros do Grupo de Pesquisa GPSAAT. Em especial, a Luiz Fernando e Gabriella Ana, com os quais pude compartilhar os melhores momentos.

Também expresso minha gratidão à minha psicóloga, Maria Paula, pelo acompanhamento e apoio nos momentos mais difíceis. Agradeço ao Centro de Atenção Psicossocial (CAPS) de Catalão, onde obtive suporte psiquiátrico para concluir este trabalho e motivação para os que estão por vir.

Ao meu gatinho, Babaloo, que esteve ao meu lado (literalmente) em todos os momentos de escrita.

Sou grata a todo o corpo docente da Universidade Federal de Catalão (UFCAT), ao Instituto de Química e a todos os professores que sempre transmitiram seu saber com muito profissionalismo. Agradeço também à Universidade Federal de Uberlândia – Regional de

Monte Carmelo (UFU), ao respectivo Instituto de Química e ao Grupo de Pesquisa RENAGRI, pela infraestrutura.

Gostaria de expressar minha gratidão ao Programa de Mestrado Acadêmico e à CAPES, que possibilitaram a realização do trabalho com o apoio financeiro.

Sou grata a mim mesma, pois, apesar das dificuldades encontradas, não desisti e consegui ser perseverante e forte em concluir esta etapa.

A todos e todas que contribuíram, de alguma forma, para a realização deste trabalho, os meus agradecimentos.

Agora, eu me torno eu mesma.  
Levou tempo, muitos anos e lugares.  
May Sarton

## RESUMO

O avanço tecnológico gera águas residuárias complexas, demandando tratamentos eficazes e sustentáveis. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs), como o Fenton heterogêneo, destacam-se pela eficácia, reuso de catalisadores e ampla faixa operacional de pH. O biochar (BC), obtido da pirólise de resíduos agroindustriais, como a casca de café, apresenta-se como adsorvente e catalisador eficaz para processos de degradação, devido à sua elevada área superficial e grupos funcionais oxigenados. Este estudo sintetizou um catalisador sólido de biochar funcionalizado com ferro para degradação de azul de metileno, que é biologicamente recalcitrante, via Fenton heterogêneo. Cascas de café provenientes da agroindústria de Monte Carmelo – MG foram pirolisadas a 300, 500 e 700 °C, seguidas de ativação química com  $\text{HNO}_3$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  e impregnação com  $\text{FeCl}_3$  0,15 mol  $\text{L}^{-1}$ , resultando em catalisadores heterogêneos. A caracterização estrutural por Análise de Área Superficial e Porosidade (ASAP) indicou que o BC500trat@Fe apresentou maior área superficial específica, favorecendo interações com os contaminantes. Ensaios de difração de raios X (DRX) confirmaram a presença de óxidos de ferro ancorados na matriz carbonácea, enquanto a espectroscopia no infravermelho (IV) identificou grupos funcionais relevantes para a adsorção. Ensaios fotocatalíticos demonstraram que esse catalisador obteve a maior taxa de degradação (62,6%), com  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  próximo à neutralidade (6,78), favorecendo a adsorção e degradação do corante. O modelo cinético de Bangham-Modificado-Gompertz (BMG) foi o mais adequado ( $R^2 = 0,999$ ), indicando um mecanismo sinérgico de adsorção e degradação. Além disso, testes de reuso mostraram que o catalisador manteve sua eficiência após quatro ciclos, destacando sua viabilidade para aplicações em larga escala. O teste de bioensaio realizado indicou que o método de degradação utilizando o catalisador BC500trat@Fe não gerou subprodutos tóxicos, comprovando a segurança do processo e a ausência de efeitos adversos para organismos biológicos. Os resultados confirmam a eficiência do sistema na degradação do corante azul de metileno, sem comprometer a qualidade ambiental. Conclui-se que o biochar funcionalizado com ferro, especialmente o BC500trat@Fe, apresenta alto potencial para a degradação de poluentes orgânicos, sendo uma alternativa viável e sustentável para a remediação de efluentes industriais.

**Palavras-chave:** Casca de café, Biocarvão, Fenton heterogêneo, Azul de metileno.

## ABSTRACT

Technological advancements have led to increasingly complex wastewater compositions, necessitating effective and sustainable treatment methods. Advanced Oxidation Processes (AOPs), such as heterogeneous Fenton, stand out due to their efficiency, catalyst reusability, and broad pH operational range. Biochar (BC), derived from the pyrolysis of agro-industrial residues like coffee husks, has shown promise as an effective adsorbent and catalyst for degradation processes due to its high specific surface area and oxygenated functional groups. This study synthesized an iron-functionalized biochar solid catalyst for the degradation of methylene blue (MB) via the heterogeneous Fenton process. Coffee husks sourced from the agro-industrial sector of Monte Carmelo – MG were pyrolyzed at 300, 500, and 700 °C, followed by chemical activation with 0.1 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> and impregnation with 0.15 mol L<sup>-1</sup> FeCl<sub>3</sub>, resulting in heterogeneous catalysts. Structural characterization through Surface Area and Porosity Analysis (ASAP) revealed that BC500trat@Fe exhibited the highest specific surface area, enhancing interactions with contaminants. X-ray diffraction (XRD) confirmed the presence of iron oxides anchored to the carbonaceous matrix, while infrared spectroscopy (IR) identified relevant functional groups for adsorption. Photocatalytic assays demonstrated that BC500trat@Fe achieved the highest degradation rate (62.6%), with a point of zero charge (pH<sub>PZC</sub>) close to neutrality (6.78), favoring both adsorption and degradation of the dye. The Bangham-Modified-Gompertz (BMG) kinetic model provided the best fit (R<sup>2</sup> = 0.999), suggesting a synergistic adsorption-degradation mechanism. Furthermore, reuse tests indicated that the catalyst maintained its efficiency after four cycles, highlighting its feasibility for large-scale applications. The bioassay test indicated that the degradation method using the BC500trat@Fe catalyst did not produce toxic by-products, confirming the safety of the process and the absence of adverse effects on biological organisms. The results confirm the efficiency of the system in degrading methylene blue dye without compromising environmental quality. In conclusion, iron-functionalized biochar, particularly BC500trat@Fe, exhibits high potential for the degradation of organic pollutants, serving as a viable and sustainable alternative for industrial wastewater remediation.

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

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Estrutura química do corante azul de metileno.....	21
<b>Figura 2-</b> Tipos de processos oxidativos avançados.....	23
<b>Figura 3-</b> Mecanismo fotocatalítico para descontaminação de poluentes orgânicos/inorgânicos na água.....	24
<b>Figura 4-</b> Recipiente de pirólise (A) e Forno Mufla (B).....	33
<b>Figura 5-</b> Bioensaio de fitotoxicidade utilizando sementes de alface ( <i>Lactuca sativa</i> ). As caixas contêm diferentes soluções: água deionizada (H <sub>2</sub> O), azul de metileno não degradado (Az. Met.), e azul de metileno degradado com catalisador (Az. Met. + Cat.).....	43
<b>Figura 6-</b> Espectro de varredura de solução de Azul de metileno 10 mg L <sup>-1</sup> .....	44
<b>Figura 7-</b> Esquema de distribuição de espécies química para o azul de metileno em função do pH.....	45
<b>Figura 8-</b> Curva de calibração para diferentes concentrações de azul de metileno. ....	46
<b>Figura 9-</b> Degradação do corante azul de metileno pelos catalisadores: IN@Fe, INtrat@Fe, BC300@Fe, BC300trat@Fe, BC500@Fe, BC500trat@Fe, BC700@Fe e BC700trat@Fe	47
<b>Figura 10-</b> Adsorção do corante azul de metileno nos materiais suporte (IN, BC500 e BC500trat), utilizados na fabricação do catalisador BC500trat@Fe.....	48
<b>Figura 11-</b> pH do ponto de carga zero para o catalisador: BC500trat@Fe. pH <sub>final</sub> em função do pH <sub>inicial</sub> (A); ΔpH em função do pH <sub>inicial</sub> (B). ....	50
<b>Figura 12-</b> pH do ponto de carga zero do material: BC500trat. pH <sub>final</sub> em função do pH <sub>inicial</sub> (A); ΔpH em função do pH <sub>inicial</sub> (B). ....	50
<b>Figura 13-</b> Espectros de IV dos materiais (IN, BC500, BC500trat, BC500trat@Fe) produzidos a partir do resíduo do beneficiamento do fruto do cafeeiro (Casca de café).....	52
<b>Figura 14-</b> Difratomogramas dos materiais In natura (IN), pirolisada à 500 °C (BC500), pirolisada à 500 °C e tratada com HNO <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> (BC500trat) e pirolisada à 500 °C, tratada com HNO <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> e impregnada com FeCl <sub>3</sub> 0,15 mol L <sup>-1</sup> (BC500trat@Fe) a partir do resíduo do beneficiamento do fruto do cafeeiro (Casca de café).....	54
<b>Figura 15-</b> Materiais calcinados: IN (A), BC500 (B), BC500trat (C) e BC500trat@Fe (D). ....	55
<b>Figura 16-</b> Materiais calcinados com adição de HCl 3,0 mol L <sup>-1</sup> .....	56
<b>Figura 17-</b> Difratomogramas das cinzas dos materiais: in natura (IN); biochar pirolisado à 500 °C (BC500); biochar pirolisado à 500 °C e tratado com ácido (BC500trat); biochar pirolisado à 500 °C, tratado com ácido e impregnado com ferro (BC500trat@Fe).....	56
<b>Figura 18-</b> Imagens MEV obtidas com ampliação de 15, 1000, 10.000 vezes: material in natura (A, B, C); BC500 (D, E, F); BC500trat (G, H, I) e BC500trat@Fe (J, K, L).....	59

<b>Figura 19-</b> Porcentagem de efeitos para planejamento fatorial $2^3$ realizado para material BC500trat@Fe .....	65
<b>Figura 20-</b> Probabilidade de efeitos para planejamento fatorial $2^3$ realizado para material BC500trat@Fe .....	66
<b>Figura 21-</b> Superfície de resposta (A) e gráficos de contorno (B) para degradação do corante azul de metileno pelo catalisador BC500trat@Fe em função das interações: pH:[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ](1); pH:[BC500trat@Fe (2) e [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: [BC500trat@Fe (3) .....	67
<b>Figura 22-</b> Degradação do azul de metileno pelo catalisador BC500tat@Fe em função do tempo. Condições experimentais: pH = 5,50; [BC500trat@Fe] = 3 g L <sup>-1</sup> e [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 1,0 mmol L <sup>-1</sup> .....	71
<b>Figura 23-</b> gráficos dos modelos lineares de pseudo-primeira ordem (A), pseudo-segunda ordem (B) e modelo BMG (C).....	72
<b>Figura 24-</b> Eficiência de reusabilidade do catalisador BC500trat@Fe aplicado na descoloração do corante azul de metileno. ....	74
<b>Figura 25-</b> Controle da germinação da Lactuta sativa no ambiente controle, antes e depois do processo de degradação.....	76
<b>Figura 26-</b> Comprimento da radícula da Lactuta sativa no ambiente controle, antes e depois do processo de degradação.....	77
<b>Figura 27-</b> Imagens das germinações: Controle (A), antes da degradação (B) e após degradação (C).....	77

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1-</b> Classificação dos corantes .....	20
<b>Tabela 2-</b> Materiais precursores e catalisadores.....	34
<b>Tabela 3-</b> Catalisadores avaliados.....	37
<b>Tabela 4-</b> Variáveis e níveis do planejamento $2^3$ para investigar o processo de fotocatalise heterogêneo. ....	39
<b>Tabela 5-</b> Matriz de ensaios do planejamento fatorial $2^3$ com um ponto central.....	40
<b>Tabela 6-</b> Avaliação da concentração de Ferro II nos materiais após a calcinação. ....	57
<b>Tabela 7-</b> Análise quantitativa do fruto da casca do cafeeiro. Materiais: IN, BC500trat e BC500trat@Fe .....	61
<b>Tabela 8-</b> Resultados da remoção do corante azul de metileno dos ensaios do planejamento fatorial $2^3$ com um ponto central.....	63
<b>Tabela 9-</b> Efeitos, variáveis e interações para planejamento fatorial $2^3$ realizado para o catalisador BC500trat@Fe .....	64
<b>Tabela 10-</b> Equações das leis de velocidades integradas .....	69
<b>Tabela 11-</b> Parâmetros da modelagem matemática para os dados experimentais da degradação do corante azul de metileno pelo catalisador BC500trat@Fe em função do tempo. ....	72

## LISTAS DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

3,6-dicloro-2-metoxibenzóico (dicamba)  
Acetato de sódio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ )  
Ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )  
Ácido ascórbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ )  
Ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ )  
Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ )  
Behnajady - Modirshahla - Ghanbary (BMG)  
Biocarvão ou *Biochar* (BC)  
Cloreto de ferro (III) hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  
Cloreto de metiltionina ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ )  
Coeficiente de determinação ( $R^2$ )  
Constante de velocidade (k)  
Constante de velocidade de degradação aparente ( $k_{\text{app}}$ )  
Delafossite ( $\text{CuFeO}_2$ )  
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 ( $\text{NaOH}$ )  
Íons férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ )  
Íons ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ )  
Óxido férrico ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )  
Peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )  
pH no Ponto de Carga Zero (pHPCZ)  
Processos Oxidativos Avançados (POA)  
Radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ )  
Sulfato de ferro heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	20
2.1	CORANTES .....	20
2.2	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....	22
2.3	BIOCHAR .....	26
3	OBJETIVOS .....	29
3.1	OBJETIVO GERAL .....	29
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
4	PARTE EXPERIMENTAL .....	30
4.1	REAGENTES .....	30
4.2	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS .....	30
4.1.1	<i>Soluções</i> .....	31
4.1.2	<i>Produção dos catalisadores</i> .....	32
4.3	<i>Ensaio para determinação de ferro total</i> .....	34
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	35
4.3.1	<i>Ponto de Carga Zero (pHPCZ)</i> .....	35
4.3.2	<i>Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)</i> .....	36
4.3.3	<i>Difratometria de Raio X (DRX)</i> .....	36
4.3.4	<i>Análise química por energia dispersiva de Raio X (EDX)</i> .....	36
4.3.5	<i>Análise de Área Superficial e Porosidade (ASAP)</i> .....	36
4.3.6	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	37
4.4	ENSAIOS CATALÍTICOS PRELIMINARES.....	37
4.5	PLANEJAMENTO FATORIAL (2 <sup>3</sup> ) COM UM PONTO CENTRAL.....	38
4.6	ENSAIO DE ADSORÇÃO .....	41
4.7	ESTUDO CINÉTICO.....	41
4.8	INVESTIGAÇÃO DO REUSO .....	42
4.9	ENSAIO DE FITOTOXICIDADE USANDO SEMENTE DE ALFACE .....	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1	ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VIS DO AZUL DE METILENO E CURVA DE CALIBRAÇÃO ...	44
5.2	ENSAIOS CATALÍTICOS PRELIMINARES.....	46
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	49

5.3.1	<i>Ponto de Carga Zero (PCZ)</i> .....	49
5.3.2	<i>Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)</i> .....	51
5.3.3	<i>Difração de Raio X (DRX)</i> .....	53
5.3.4	<i>Ensaio de quantificação de ferro total</i> .....	54
5.3.5	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	58
5.3.6	<i>Análise de Área Superficial e Porosidade (ASAP)</i> .....	60
5.3.7	<i>Energia Dispersiva por Raio X (EDX)</i> .....	60
5.3.8	PLANEJAMENTO FATORIAL ( $2^3$ ) COM UM PONTO CENTRAL.....	62
5.5	ESTUDO CINÉTICO .....	68
5.6	REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	74
5.7	ENSAIO DE FITOTOXICIDADE USANDO SEMENTE DE ALFACE .....	75
6	CONCLUSÃO .....	79
7	ATIVIDADES ACADÊMICAS RELEVANTES REALIZADAS .....	81
8	REFERÊNCIAS .....	82

## 1 INTRODUÇÃO

O avanço na criação de novas substâncias impulsionou setores como agricultura, indústria, transportes e saúde, melhorando a qualidade de vida. Contudo, essa inovação contribuiu significativamente para a geração de águas residuais que podem possuir múltiplos contaminantes orgânicos e inorgânicos. Grandes volumes de efluentes com elevada carga de poluentes e a variabilidade sazonal tornam o tratamento dessas águas residuárias um desafio ambiental (WANG; LUO, 2020).

Há uma grande variedade de processos de tratamento químico, físico e biológico aplicados a águas residuais. Contudo, esses processos enfrentam limitações e desafios significativos, como baixas taxas de remediação, especialmente em efluentes com alta carga de poluentes diversos e biologicamente recalcitrantes. Além disso, eles apresentam elevados custos de manutenção e implicam em questões de saúde e segurança, particularmente no tratamento biológico (CRINI; LICHTFOUSE, 2019). Uma alternativa promissora para tratamento de águas residuárias podem ser os Processos Oxidativos Avançados (POA), devido à sua capacidade a aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes (FEIJOO et al., 2023; SINGH; GARG, 2020; VIEIRA et al., 2021).

Nos POA, ocorre a degradação do contaminante pela reação deste com um agente oxidante, como, por exemplo radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ). Entre os POA, o processo Fenton homogêneo é uma fonte eficaz de geração de radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) (CHEN et al., 2021; GONZÁLEZ et al., 2021; NARANJO-TOVAR et al., 2021).

Uma alternativa economicamente atrativa e capaz de superar as limitações do processo Fenton homogêneo convencional é o processo Fenton heterogêneo, que utiliza catalisadores sólidos contendo ferro em sua composição como precursores de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  nas reações Fenton. Os processos Fenton heterogêneos destacam-se entre os inúmeros POA devido à estabilidade estrutural e reutilização dos catalisadores, ampla faixa operacional de pH, elevada eficiência de oxidação e baixos custos operacionais (GANIYU; ZHOU; MARTÍNEZ-HUITLE, 2018; NIDHEESH, 2015). Esses processos podem gerar radicais hidroxila altamente reativos por meio de reações entre os catalisadores sólidos e  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

É importante ressaltar que a taxa de produção de radicais hidroxila é proporcional a concentração de peróxido de hidrogênio e à área superficial do catalisador sólido (PARK et al., 2018). Assim, o biocarvão, ou *biochar* (BC), produto formado a partir da pirólise de vários tipos de resíduos (YU et al., 2024), é um excelente adsorvente para o tratamento de águas

residuais devido à sua elevada área superficial, o que está diretamente relacionada à sua capacidade de promover a produção de radicais hidroxila quando empregado como catalisador.

A concentração de peróxido de hidrogênio e a área superficial de um catalisador sólido são fatores críticos, pois uma maior concentração de peróxido fornece mais radicais hidroxila, enquanto uma maior área superficial do catalisador fornece mais sítios ativos para decomposição de peróxido de hidrogênio em radical hidroxila. Dessa forma, o *biochar*, quando utilizado como catalisador, apresenta uma estrutura porosa e área superficial significativamente elevada, o que o torna um ótimo material de suporte para a adsorção de contaminantes, melhorando a eficiência do processo. Além de sua capacidade de adsorção, pesquisas recentes revelaram que o *biochar* é um catalisador heterogêneo promissor para o tratamento de águas residuais (GUIMARÃES et al., 2023; YE et al., 2022).

Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo investigar o efeito da degradação empregando um catalisador sólido, utilizando *biochar* produzido a partir da casca do fruto do cafeeiro e avaliar sua eficiência na degradação de corante azul de metileno por processo Fenton heterogêneo.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CORANTES

Os corantes são substâncias químicas que possuem na sua estrutura grupos cromóforos e grupos ligantes, que são responsáveis pela coloração e fixação, respectivamente. Estes desempenham um papel fundamental em diversos setores industriais proporcionando uma gama de cores a produtos têxteis, alimentos, cosméticos, farmacêuticos, tintas etc (AZANAW et al., 2022; MADHAV et al., 2018).

Os corantes podem ser classificados de várias maneiras, incluindo sua origem, estrutura química e aplicação. Quanto à origem, os corantes podem ser naturais (derivados de fontes vegetais, animais ou minerais) ou sintéticos (produzidos artificialmente em laboratório). Quimicamente, os corantes podem ser agrupados em várias classes, cada uma com suas características estruturais específicas (Tabela 1).

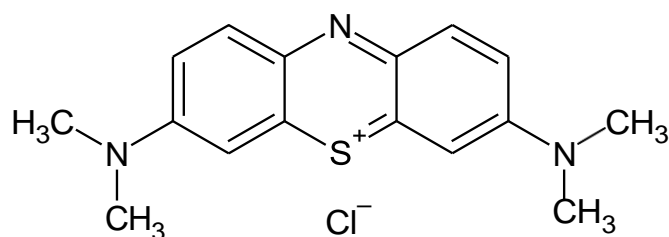
**Tabela 1-** Classificação dos corantes

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 Brillhante 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'; AHMED, 2020)
-------	---	------------------------------	-------------------------------

Entre os muitos corantes utilizados na indústria, o corante azul de metileno, 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. Sua estrutura química está apresentada na Figura 1.

**Figura 1-** Estrutura química do corante azul de metileno.



Fonte: Autora (2024)

O tratamento de efluentes contaminados com corantes, incluindo o azul de metileno, representa um desafio para as estações de tratamento de águas residuais devido à resistência dessas substâncias à degradação biológica convencional. Métodos tradicionais de tratamento, como coagulação-floculação, sedimentação, filtração e processos biológicos, muitas vezes mostram-se operacional e economicamente inadequados, para remover efetivamente corantes de efluentes industriais, especialmente quando estão presentes em concentrações elevadas (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018).

No Brasil, a Resolução CONAMA nº 430/2011 estabelece condições e padrões para o lançamento de efluentes líquidos, determinando limites para parâmetros como cor e turbidez, que são indicadores indiretos da presença de corantes nos efluentes industriais. Além disso, a Resolução CONAMA nº 357/2005 define diretrizes para a classificação dos corpos d'água e estabelece que os efluentes não devem alterar suas características naturais, incluindo a coloração (BRASIL, 2005; CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2011)

Nesse contexto, os processos oxidativos avançados (POA) têm ganhado destaque como alternativas eficazes para o tratamento de efluentes contaminados com corantes, incluindo o azul de metileno. Os POA, por exemplo, a ozonização, a fotocatálise heterogênea, entre outros, envolvem a geração de espécies reativas de oxigênio (ROS) que promovem a degradação dos corantes em produtos menos tóxicos e mais facilmente removíveis (MACÍAS-QUIROGA et al., 2021).

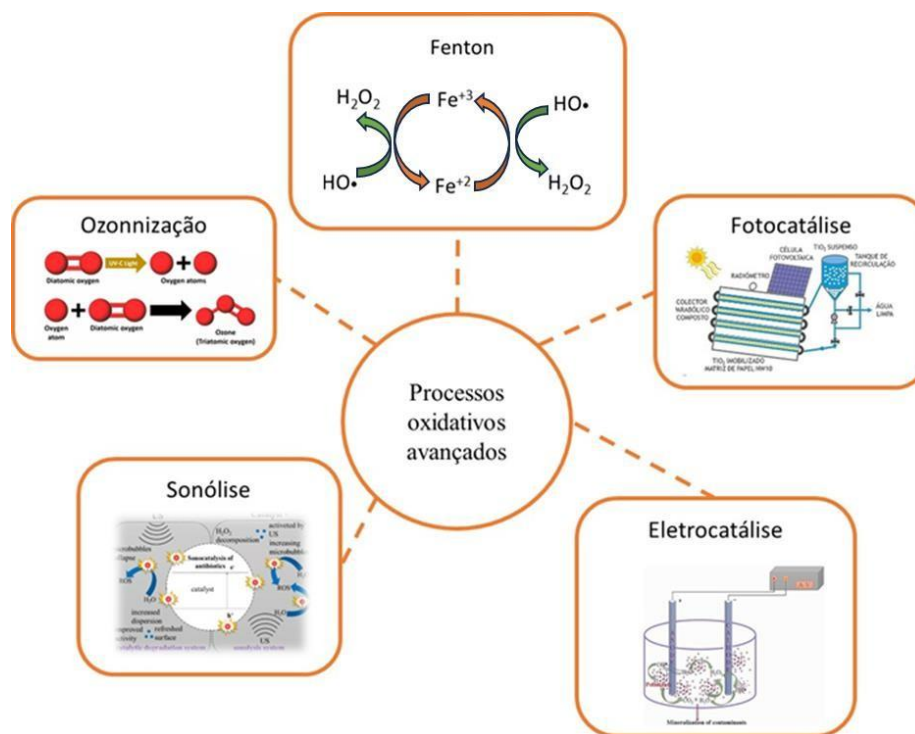
## 2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POA) compreendem uma ampla gama de tecnologias utilizadas para degradar contaminantes em água com base na geração de espécies oxidantes reativas, com alta capacidade oxidante, como por exemplo, radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) que possui um potencial padrão ( $E^{\circ}_{\text{red}} = 2,8 \text{ V}$  vs eletrodo padrão de hidrogênio) (BRILLAS, 2020; GARCÍA-ESPINOZA et al., 2021) desencadeando reações que podem degradar ou mineralizar poluentes em meio aquoso (WANG et al., 2023).

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 classificações mais comuns dos POA é baseada no mecanismo de geração de espécies oxidantes. Este grupo inclui técnicas como fotocatálise, ozonização, eletrocatalise, radiação UV e processos de Fenton (Figura 2).

O processo de ozonização para o tratamento de águas residuais, têm sido amplamente estudados para remover poluentes orgânicos (SARAVANAN et al., 2022). O ozônio, a forma triatômica do oxigênio molecular e 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 ( $E^{\circ} = 2,08 \text{ V}$ ). Por apresentar um alto poder oxidante, e reagir de forma mais rápida que o  $\text{O}_2$ , a ozonização é empregada como um POA. O  $\text{O}_3$ , por sua vez, é capaz de reagir com diversos compostos orgânicos, e em pH básico gerar radicais  $\text{HO}\bullet$ , cujo poder oxidante é ainda mais elevado (JING et al., 2023). Dentre as desvantagens do processo de ozonização para o tratamento de águas residuárias, destaca-se a necessidade de elevada concentração de ozônio, a complexidade dos processos de degradação, e o custo elevado para geração de ozônio (SARAVANAN et al., 2022).

**Figura 2-** Tipos de processos oxidativos avançados.



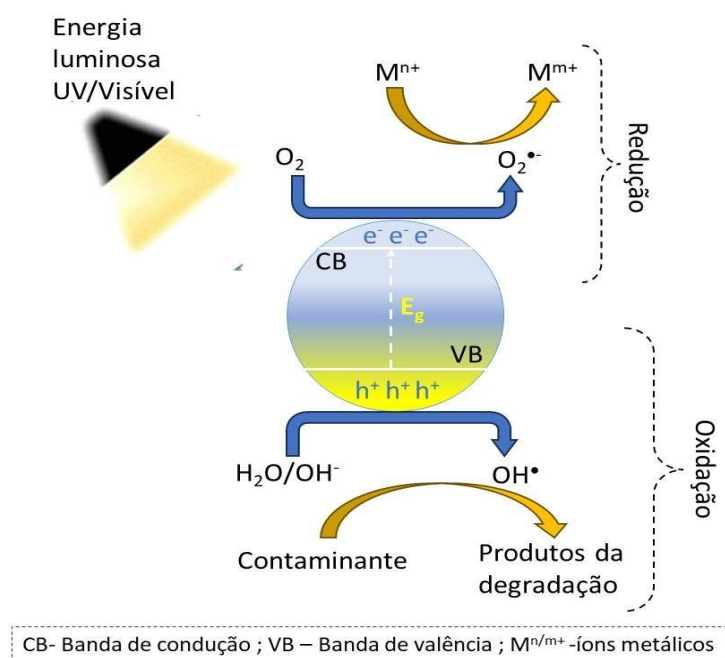
Fonte: Adaptado de SARAVANAN et al., (2022).

A oxidação eletroquímica é um dos métodos alternativos para o tratamento de contaminantes. No processo de oxidação avançada eletroquímica, a degradação de poluentes pode ser obtida por meio de dois mecanismos de oxidação: o primeiro, chamado de oxidação direta, ocorre quando o composto reage diretamente na superfície do ânodo ou por espécies oxidativas adsorvidas, como os radicais  $\text{HO}\cdot$  (GUZMÁN-DUQUE et al., 2014; MARTÍNEZ-PACHÓN et al., 2021). O segundo mecanismo é a oxidação indireta, que é obtida por meio da geração eletroquímica de um mediador em solução, como espécies de cloro ativo ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$  e  $\text{ClO}^-$ ) (MARTÍNEZ-PACHÓN et al., 2018; ROTT et al., 2018).

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 (AMANIAMPONG; JÉRÔME, 2020; NAVARRO et al., 2011). 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%.

Outro tipo de processo de oxidação avançada, a fotocatalise, tem grande interesse entre os pesquisadores, devido a seus méritos favoráveis, como a possibilidade de mineralização de poluentes, a utilização da luz solar e a operação em condições brandas (LU et al., 2022; SAIANAND et al., 2022). A fotocatalise é um processo catalítico que ocorre pela absorção de energia luminosa (UV-visível-infravermelho próximo) pelos semicondutores ou fotocatalisadores (KUMAR 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  $\text{HO}\cdot$  (Oxidação), respectivamente (Figura 3). Os poluentes orgânicos podem ser degradados oxidativamente ou mineralizados por radicais  $\text{HO}\cdot$ , enquanto a toxicidade dos poluentes pode ser minimizada por meio da fotorredução (PREETHI et al., 2024).

**Figura 3-** Mecanismo fotocatalítico para descontaminação de poluentes orgânicos/inorgânicos na água.



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

Os processos oxidativos avançados do tipo Fenton utiliza o reagente de Fenton que consiste em uma mistura de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e íons ferrosos em meio ácido. Em solução, íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) iniciam e catalisam a decomposição  $\text{H}_2\text{O}_2$ , esses provocam a formação de radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) e hidroperoxila com elevada capacidade de oxidação, que promovem a degradação de contaminantes orgânicos com estruturas complexas, inclusive não biodegradáveis (BABA et al., 2015; BOKARE; CHOI, 2014; WANG; WANG, 2020). No

primeiro estágio da reação, a degradação dos contaminantes é muito rápida. A rápida decomposição dos poluentes é atribuída à rápida produção de radicais hidroxila, devido à presença de espécies com alto teor de  $\text{Fe}^{2+}$  na solução, com base na Eq. (1). No segundo estágio, devido ao consumo de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e à geração de  $\text{Fe}^{3+}$ , a taxa de reação diminuirá. Isso ocorre porque a reação de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  leva à produção de radicais  $\text{HO}_2^\bullet$  ( $E^\circ = -1,65 \text{ V}$ ), que são oxidantes mais fracos em comparação com os radicais  $\text{OH}^\bullet$  ( $E^\circ = -2,80 \text{ V}$ ) e têm uma taxa de produção menor (Eq. (2)) (DE LUNA et al., 2013; MIRZAEI et al., 2017). As Equações (2) e (3) mostram a regeneração de íons ferrosos na presença de peróxido de hidrogênio e radical hidroperoxila, e essas reações podem ser consideradas uma vantagem para o processo de Fenton em termos de degradação adicional por íons ferrosos (RUBEENA et al., 2018)



As reações mostradas anteriormente são fortemente dependentes do pH do meio reacional e as melhores degradações de matéria orgânica acontecem em pH próximo a 3,0. É considerado o POA de melhor custo-benefício, isso porque os reagentes necessários são relativamente baratos, além de serem de fácil armazenamento/acondicionamento. É possível tratar efluentes com elevada turbidez, o que já não ocorre em processos fotoquímicos. Podem também ser realizados em temperatura ambiente.

No entanto, quando o processo é realizado em meio homogêneo, denominado de processo Fenton homogêneo, apresenta como desvantagens a influência do pH no sistema e a geração do lodo contendo ferro, importante limitação do processo. Esse lodo é gerado na neutralização do efluente após tratamento, necessária para a descarga dele. Essas limitações dificultam sua implementação em escala real e impossibilitam a reutilização do catalisador (MIRZAEI et al., 2017; WANG et al., 2021; ZHANG et al., 2020).

Uma alternativa economicamente atrativa e capaz de superar as limitações do processo Fenton homogêneo convencional, é o processo Fenton heterogêneo, que utiliza catalisadores sólidos que contêm ferro em sua composição para serem os precursores de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  nas reações Fenton. Os processos Fenton heterogêneos se destacam dentre os inúmeros POA devido à estabilidade estrutural e reuso dos catalisadores, ampla faixa operacional de pH, elevada eficiência de oxidação e baixos custos operacionais (GANIYU; ZHOU; MARTÍNEZ-HUITLE,

2018; NIDHEESH, 2015). Esses processos podem gerar radicais hidroxila altamente reativos, por meio de reações entre os catalisadores sólidos recicláveis e  $H_2O_2$ . É importante ressaltar que a taxa de produção de radicais hidroxila é proporcional a concentração de peróxido de hidrogênio e a área superficial do catalisador sólido (PARK et al., 2018).

Com objetivo de melhorar a eficiência dos POA, especificamente, o processo Fenton heterogêneo, o *biochar* tem sido utilizado como suporte para incorporar catalisadores sólidos que contêm ferro em sua composição para serem os precursores de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  nas reações Fenton (LEOVAC MACÉRAK et al., 2023; ZHANG et al., 2023).

### 2.3 BIOCHAR

O *biochar* é um material carbonizado produzido pela conversão termoquímica de matéria-prima carbonácea (pirólise), em específico biomassa de origem sustentável, por exemplo, resíduos agroindustriais (HAGEMANN et al., 2018; SAMUEL OLUGBENGA et al., 2024). *Biochar* produzidos de diferentes biomassas, utilizados como adsorvente, tem sido amplamente aplicados na remediação ambiental (LUO et al., 2022; SINGH; CHAUBEY; KAUR, 2023) devido à sua estrutura porosa, grande área superficial específica, disponibilidade e baixo custo.

O *Biochar* com ferro (*Biochar@Fe*) incorporado 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  $H_2O_2$  para geração de espécies reativas de oxigênio (ROS) (FANG et al., 2014, 2017; YANG et al., 2016).

O uso de *biochar* para incorporação de catalisador sólido a base de ferro pode melhorar o desempenho catalítico, pois pode aumentar o ciclo redox  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$  em processo Fenton heterogêneo, devido ao fornecimento mais eficiente de elétrons por parte do contaminante a ser degradado e pelo *biochar* (LI et al., 2022).

Vários trabalhos são encontrados na literatura científica, onde foram utilizados *biochar* produzidos de diversos materiais de origem utilizados em POA. XIN et al., (2021) avaliaram catalisadores heterogêneos do tipo Fenton, a base de  $CuFeO_2$  modificado com *biochar* ( $CuFeO_2/BC$ ), fabricados pelo método hidrotérmico sem agente redutor químico adicional. A caracterização sistemática demonstrou que a maior dispersão de partículas de  $CuFeO_2$  e a maior área de superfície BET do catalisador  $CuFeO_2/BC$  contribuíram para uma maior atividade catalítica em relação à degradação da tetraciclina (TC) em comparação com o  $CuFeO_2$  em fase

pura. O  $\text{CuFeO}_2/\text{BC}$  apresentou excelente capacidade de reutilização e boa estabilidade por degradação de reciclagem.

A oxidação Fenton heterogênea do tricloroetileno (TCE) catalisada pelo *biochar* de lodo de esgoto foi estudada por HUANG et al., (2020). Os autores verificaram que a maior eficiência de remoção de TCE foi de 83% em pH 3,1, catalisada por *biochar* de 300 W. Os *biochars* produzidos em níveis mais altos de potência de micro-ondas proporcionaram melhor efeito catalítico, devido aos maiores teores de ferro e áreas de superfície específicas. A reatividade do *biochar* de lodo de esgoto foi mantida após vários usos, o que oferece uma vantagem para o uso como barreira reativa permeável para remediar a poluição das águas subterrâneas.

O desempenho do tratamento de um sistema Fenton heterogêneo ( $\text{Fe-BC} + \text{H}_2\text{O}_2$ ) impulsionado por *biochar* de lodo carregado com ferro (Fe-BC) em águas residuais contendo sulfametoxazol (SMX) foi investigado por LIU et al., (2023). Os autores observaram que a remoção do contaminante teve um efeito sinérgico de adsorção e oxidação Fenton e concluíram que Fe-BC tinha potencial para aplicação prática como um catalisador Fenton heterogêneo.

*Biochar* obtido de derivados de grama bermuda, ativados por  $\text{FeCl}_3$  foram utilizados por ZENG; KAN, (2022) como catalisador Fenton heterogêneo para a oxidação de sulfametoxazol (SMX) em água. Sob as condições ideais para a reação de Fenton, as eficiências de remoção de SMX e de demanda química de oxigênio (DQO) atingiram 99,94% e 65,19%, respectivamente. Os autores comprovaram que os radicais  $\text{HO}\cdot$  desempenham um papel importante durante a oxidação Fenton do SMX. Além disso, os testes de reutilização do FA-BC indicaram que a eficiência de remoção de 89,58% para SMX ainda foi alcançada após três ciclos de oxidação Fenton sob as condições ideais. Além disso, o FA-BC também pode remover com eficiência o SMX das águas residuais de laticínios. Portanto, o FA-BC mostrou um alto potencial para eliminar a SMX aquosa por meio de adsorção e oxidação Fenton heterogênea.

Na literatura científica foi encontrado apenas um trabalho desenvolvido por GUIMARÃES et al., (2023), onde o *biochar* produzido a partir da casca de café, foi avaliado como um catalisador para a degradação do herbicida ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzóico (dicamba) pelo processo heterogêneo do tipo Fenton. A degradação do dicamba foi monitorada por cromatografia líquida de alto desempenho e ensaios biológicos usando feijão (*Phaseolus vulgaris*) como espécie indicadora. A dicamba comercial foi submetida a um processo do tipo Fenton, apresentando cerca de 100% de degradação. Essas soluções tratadas foram usadas em um ensaio biológico. Os níveis de intoxicação foram inferiores a 30%. Esses resultados mostram que *biochar/Fe* tem potencial para ser usado na degradação do dicamba por processos do tipo Fenton. Apesar desse trabalho ter utilizado *biochar* da casca de café para incorporar

Ferro e aplicar o catalisador do tipo Fenton, não foram encontrados outros trabalhos utilizando esse *biochar* produzido a partir da casca de café, principalmente para degradação de corante, o que favorece o ineditismo do trabalho aqui proposto.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo investigar o efeito da modificação do *biochar* com ferro produzido a partir do resíduo do fruto do cafeeiro (casca de café) e avaliar sua eficiência na degradação de corante azul de metileno por processo Fenton heterogêneo.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Produção de *biochar* a partir do resíduo do beneficiamento do fruto do cafeeiro;
- ✓ Avaliação da temperatura de pirólise da casca do cafeeiro na eficiência catalítica;
- ✓ Síntese de catalisador sólido *biochar* impregnado com ferro (BC@Fe) pelo processo de impregnação e carbonização;
- ✓ Realização da caracterização detalhada dos materiais percussores, investigando suas propriedades estruturais, químicas e físico-químicas para avaliar sua adequação ao estudo proposto;
- ✓ Avaliação da eficiência do catalisador BC@Fe na degradação de corante azul de metileno.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 REAGENTES

Reagente	Fórmula Química	Grau de Pureza	Fabricante	CAS
1,10-Fenantrolina P.A. (Orto)	$C_{12}H_8N_2$	P.A.	VETEC Química Fina LTDA	5144-89-8
Acetato de Sódio Anidro P.A. ACS	$CH_3COONa$	P.A. ACS	VETEC Química Fina LTDA	6131-90-4
Ácido Acético Glacial	$CH_3CO_2H$	99,8%	NEON	64-19-7
Ácido L(+) Ascórbico	$C_6H_8O_6$	99,7%	Dinâmica® Química Contemporânea	50-81-7
Ácido Clorídrico (HCl)	HCl	37%	Synth	A1028.01.BJ
Ácido Nítrico (HNO <sub>3</sub> )	HNO <sub>3</sub>	70%	Dinâmica® Química Contemporânea	7697-37-2
Azul de Metileno	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	P.A.	Dinâmica® Química Contemporânea	7220-78-3
Cloreto de Ferro (III) Hexahidratado	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	P.A.	Dinâmica® Química Contemporânea	10025-77-1
Hidróxido de Sódio (NaOH)	NaOH	P.A.	Synth	H1.014
Peróxido de Hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) 50%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50%	PERFYL TECH Reagentes e Soluções	7722-84-1
Sulfato de Ferro II Heptahidratado P.A.	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	P.A.	Cromoline Química Fina	-

### 4.2 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Toda a vidraria utilizada foi deixada em banho de ácido clorídrico 10% por aproximadamente 24 h e lavada com água deionizada. Para a purificação da água foi utilizado um sistema de purificação de água Milli-Q® (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. Para separação granulométrica foi utilizada peneira Bronzinox de 32 Mesh.

Nos ensaios catalíticos utilizou-se agitador orbital Nova Ética, modelo 109 e Espectrofotômetro de Radiação na região UV-vis Marca Biospectro, modelo SP-22. Para as

caracterizações, Espectrômetro de Infravermelho, Marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21. O Difratorômetro de Raio X utilizado para as medias é 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 ( $20-80^\circ$ ). A análise em Espectroscopia de Raio X, foi utilizado modelo Marca Shimadzu, modelo EDX-720. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

#### 4.1.1 Soluções

As soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água deionizada ultrapura MILIQ Ultra Pore.

##### **Solução azul de metileno ( $C_{16}H_{18}ClN_3S$ )**

A solução estoque foi preparada dissolvendo uma massa precisamente pesada de azul de metileno em água deionizada, atingindo a concentração de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ . Para a obtenção das soluções de trabalho em diferentes concentrações, foram realizadas diluições adequadas da solução estoque com água deionizada.

##### **Solução ácido nítrico ( $HNO_3$ )**

A partir do ácido nítrico concentrado (70% de pureza, densidade  $1,51 \text{ g mL}^{-1}$  e massa molar  $63,01 \text{ g mol}^{-1}$ ), o volume necessário foi calculado com a Equação 4.

$$V_c \cdot C_c = V_d \cdot C_d \quad \text{Equação (4)}$$

onde:

- $V_c$  = volume da solução concentrada a ser utilizada,
- $C_d = 15,9 \text{ mol L}^{-1}$  (concentração do  $HNO_3$  concentrado),
- $V_d$  = volume final desejado,
- $C_c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (concentração final).

O volume calculado de  $HNO_3$  concentrado foi cuidadosamente adicionado a um balão volumétrico contendo água deionizada, completando até o volume final com água sob agitação.

##### **Solução cloreto de ferro III ( $FeCl_3$ )**

Para preparar  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  da solução de  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (massa molar  $270,30 \text{ g mol}^{-1}$ ), a massa necessária foi calculada usando a Equação 5.

$$\text{massa} = \text{concentração} \times \text{volume} \times \text{massa molar} \quad \text{Equação (5)}$$

A quantidade de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foi dissolvida em um pequeno volume de água deionizada sob agitação, transferida para um balão volumétrico e completada até o volume final.

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

Duas soluções estoque foram preparadas:

- **1,0 mmol L<sup>-1</sup>** (ensaio fotocatalítico),
- **1000 mmol L<sup>-1</sup>** (planejamento fatorial).

Para isso, volumes apropriados do peróxido de hidrogênio comercial (200 Vol, teor mínimo 50%) foram diluídos em água deionizada, seguindo a equação de diluição.

#### **Solução de ferro II ( $\text{FeSO}_4$ )**

A solução estoque foi preparada dissolvendo  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (massa molar 278,02 g mol<sup>-1</sup>) em água deionizada até atingir a concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup>. O preparo foi realizado com adição de ácido ascórbico para evitar a oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ .

#### **Solução de ácido ascórbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) – 1% (m/v)**

A solução foi preparada dissolvendo 1,0 g de ácido L(+) ascórbico em 100 mL de água deionizada sob leve agitação. O preparo foi feito imediatamente antes do uso para evitar degradação.

#### **Solução de fenantrolina ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ) – 0,25% (m/v)**

A massa correspondente de 1,10-fenantrolina monoidratada foi dissolvida a quente em água deionizada a quente até obtenção da solução de 0,25% (m/v). A solução foi armazenada protegida da luz.

#### **Tampão acetato de sódio/ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ )**

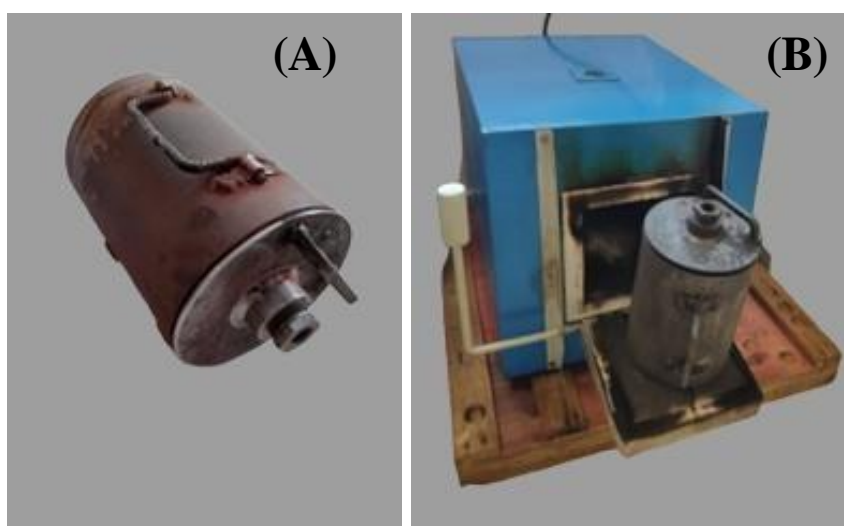
Foi dissolvida uma massa precisa de acetato de sódio em um volume parcial de água deionizada. O pH foi ajustado para 5,0 com a adição gradual de ácido acético sob agitação, até atingir o valor desejado. Em seguida, a solução foi transferida para um balão volumétrico e completada com água deionizada até o volume final.

### **4.1.2 Produção dos catalisadores**

O resíduo agroindustrial (cascas de café), obtido do beneficiamento do fruto do cafeeiro foi obtido em propriedade rural localizada no município de Monte Carmelo – MG (latitude: 18°42'4.34"S; longitude: 47°33'6.38"O). O material foi seco em estufa à 90 °C até massa

constante. Posteriormente, em um recipiente metálico (Figura 4A) foram realizadas pirólises do material seco e não triturado, nas temperaturas 300, 500 e 700 °C sob taxa de aquecimento de 10 °C/min e tempo de residência de 30 min. Os materiais pirolisados e *in natura*, foram triturados e passados em peneira de 0,50 mm e designados de: material *in natura* (IN), *biochar* na temperatura de 300 °C (BC300), *biochar* na temperatura de 500 °C (BC500) e *biochar* na temperatura de 700 °C (BC700).

**Figura 4-** Recipiente de pirólise (A) e Forno Mufla (B)



Fonte: Autora (2024)

Os *biochars* e o material *in natura* com partículas menores que 0,50 mm foram tratados com ácido nítrico 0,1 mol L<sup>-1</sup>, sob agitação em mesa agitadora com velocidade 150 RPM, em temperatura ambiente, por um período de 12 h. Logo após, o material foi filtrado e lavado com água deionizada até pH igual a 7,00. Uma massa conhecida foi separada e designada de: INtrat, BC300trat, BC500trat e BC700trat;

A síntese dos catalisadores heterogêneos foi realizada conforme metodologia adaptada de WANG; SUN; HUANG, (2021). Uma massa de cada material tratado (INtrat, BC300trat, BC500trat e BC700trat) e não tratado com ácido (IN, BC300, BC500 e BC700) foi colocada em agitação em mesa agitadora, velocidade de 150 RPM, em temperatura ambiente, por um período de 30 min com solução de FeCl<sub>3</sub> 0,15 mol L<sup>-1</sup>, na proporção de 1:10 (massa/volume), em seguida as suspensões foram deixadas em repouso por um período 24 h. Após esse período, os materiais foram filtrados e secos em estufa à 100 °C, por aproximadamente 90 min. Os materiais, tratados com ferro, foram pirolisados em forno mufla, em cadinho de porcelana tampado a 600 °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min e tempo de residência de 30 min. A

tabela 2 apresenta a descrição dos materiais não tratados e tratados com ácido (materiais precursores) e aqueles tratados com solução de  $\text{FeCl}_3$  0,15 mol  $\text{L}^{-1}$  (Catalisadores do tipo Fenton).

**Tabela 2-** Materiais precursores e catalisadores

Nº	Código	Material de partida	Tratamento com $\text{HNO}_3$	Modificação com Fe
1	IN	<i>In natura</i>	não	não
2	INtrat	<i>In natura</i>	sim	não
3	IN@Fe	<i>In natura</i>	não	sim
4	INtrat@Fe	<i>In natura</i>	sim	sim
5	BC300	BC300	não	não
6	BC300trat	BC300	sim	não
7	BC300@Fe	BC300	não	sim
8	BC300trat@Fe	BC300	sim	sim
9	BC500	BC500	não	não
10	BC500trat	BC500	sim	não
11	BC500@Fe	BC500	não	sim
12	BC500trat@Fe	BC500	sim	sim
13	BC700	BC700	não	não
14	BC700trat	BC700	sim	não
15	BC700@Fe	BC700	não	sim
16	BC700trat@Fe	BC700	sim	sim

Fonte: Autora (2024)

### 4.3 Ensaio para determinação de ferro total

O procedimento para preparo dos materiais *in natura*, BC500, BC500trat e BC500trat@Fe consistiu em promover uma digestão por via seca em cadinhos de porcelana. Pesou-se cerca de 0,1000g de cada material em cada cadinho de porcelana previamente tarado. Os cadinhos foram levados a mufla, nas condições: 500 °C, taxa de aquecimento 10 °C/min por 8h. Após resfriamento, aos materiais foram adicionados cerca de 1,0 mL de HCl 3,0 mol  $\text{L}^{-1}$ . Em seguida, os cadinhos retornaram a mufla por mais 35 min, para assegurar a completa dissolução do material orgânico. Após novo resfriamento, foi adicionado 2,0 mL de HCl 3,0

mol L<sup>-1</sup> sob aquecimento em placa aquecedora à 80 °C por 10 min. Ao material BC500trat@Fe, foi necessário adicionar mais 1,0 mL de HCl 3,0 mol L<sup>-1</sup> e mantido por mais 5 min sob aquecimento. Para obtenção da completa solubilização das cinzas. Cada solução foi armazenada em frascos de 10 mL é denominada: solução extratoras IN, solução extratora BC500, solução extratora BC500trat e solução extratora BC500trat@Fe.

Para a solução extratora IN, em um balão de 5 mL foi adicionado 500 µL da mesma, 200 µL de solução de ácido ascórbico 1%, 200 µL de solução de 1-10 fenantrolina e 1,0 mL do tampão CH<sub>3</sub>COONa/CH<sub>3</sub>COOH. As soluções foram lidas em triplicatas, em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 510 nm.

Para a solução extratora BC500, em um balão de 5 mL foi adicionado 400 µL da mesma, 200 µL de solução de ácido ascórbico 1%, 200 µL de solução de 1-10 fenantrolina e 1,0 mL do tampão CH<sub>3</sub>COONa/CH<sub>3</sub>COOH. As soluções foram lidas em triplicatas, em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 510 nm.

Para a solução extratora BC500trat, em um balão de 5 mL foi adicionado 400 µL da mesma, 200 µL de solução de ácido ascórbico 1%, 200 µL de solução de 1-10 fenantrolina e 1,0 mL do tampão CH<sub>3</sub>COONa/CH<sub>3</sub>COOH. As soluções foram lidas em triplicatas, em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 510 nm.

Para a solução extratora BC500trat@Fe, em um balão de 5 mL foi adicionado 50 µL da mesma, 200 µL de solução de ácido ascórbico 1%, 200 µL de solução de 1-10 fenantrolina e 1,0 mL do tampão CH<sub>3</sub>COONa/CH<sub>3</sub>COOH. As soluções foram lidas em triplicatas, em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 510 nm.

Uma curva de calibração foi construída a partir da diluição de solução estoque (100,0 mg L<sup>-1</sup>), realizada em triplicata, nas concentrações 0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25; 1,50; 1,75 e 2,00,0 mg L<sup>-1</sup>.

## **4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS**

### **4.3.1 Ponto de Carga Zero (pHPCZ)**

A avaliação do pHPCZ foi realizada em triplicata adicionando 20 mg do material em 20,0 mL de água deionizada em diferentes valores de pH ajustados de 1 a 12, com solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> ou NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. O pH inicial de cada solução foi medido e as soluções contendo o catalisador permaneceram em repouso por um período de 24h. Após o período, foram filtradas e medido o pH final.

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

A espectroscopia na região do infravermelho foi realizada para os materiais tratados com ácido nítrico 0,1 mol L<sup>-1</sup>, impregnados com ferro e *in natura*, 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).

#### 4.3.3 Difratometria de Raio X (DRX)

A caracterização pela técnica de difração por raio x nos materiais tratados com ácido nítrico 0,1 mol L<sup>-1</sup>, impregnados com ferro e *in natura*, foi realizada em espectrômetro da marca Shimadzu, modelo XRD 6100, com radiação de CuK $\alpha$  e  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , com  $2\Theta$  variando de 10 a 80°. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente. Análise foi realizada no Laboratório de Caracterização por Raios X, no Instituto de Química da Universidade Federal de Catalão (UFCAT).

#### 4.3.4 Análise química por energia dispersiva de Raio X (EDX)

A análise dos elementos presentes que compõe os materiais foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raio x por energia dispersiva, modelo Shimadzu 7000, com energia variando de 0 a 40 KeV e canal de leitura alumínio-urânio. A amostra foi analisada em na forma de pastilha. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização por Raios X, no Instituto de Química da Universidade Federal de Catalão (UFCAT).

#### 4.3.5 Análise de Área Superficial e Porosidade (ASAP)

A caracterização da área superficial específica e da porosidade do melhor catalisador foi realizada utilizando um analisador de área superficial e distribuição de tamanho de poros do tipo BET (Brunauer, Emmett e Teller). O equipamento utilizado foi o ASAP 2020 Plus operando com a técnica de adsorção de nitrogênio a 77,3 K. A análise foi realizada na Rede de Laboratórios Multiusuários da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

### 4.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia superficial e as características estruturais dos materiais *in natura*, BC500, BC500trat e BC500trat@Fe foram analisadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura. As análises foram realizadas com um modelo VEJA 3 LMU, marca Tescan. A análise foi realizada na Rede de Laboratórios Multiusuários da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

## 4.4 ENSAIOS CATALÍTICOS PRELIMINARES

As condições experimentais foram adaptadas da literatura (WANG; SUN; HUANG, 2021), onde a faixa de pH ácido maximiza a geração de radicais hidroxila, assim como a quantidade de catalisador necessária para demonstrar atividade catalítica. Previamente foi realizado ensaio em triplicata para avaliar a eficiência dos catalisadores (Tabela 3) frente ao corante azul de metileno; nas condições experimentais: pH = 3,00; massa de catalisador 2,0 mg, volume de solução azul de metileno de 2,0 mL na concentração 10,0 mg L<sup>-1</sup> e volume de 25 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na concentração de 1,0 mmol L<sup>-1</sup> (MM=34,01 g mol<sup>-1</sup>, 200 Vol, Teor min. 50%).

**Tabela 3-** Catalisadores avaliados.

Nº	Código do catalisador	Descrição
3	IN@Fe	Material <i>in natura</i> , impregnado com ferro
4	INtrat@Fe	Material <i>in natura</i> tratado com ácido e impregnado com ferro
7	BC300@Fe	Material pirolisado à 300 °C e impregnado com ferro
8	BC300trat@Fe	Material pirolisado à 300 °C, tratado com ácido e impregnado com ferro
11	BC500@Fe	Material pirolisado à 500 °C e impregnado com ferro
12	BC500trat@Fe	Material pirolisado à 500 °C, tratado com ácido e impregnado com ferro
15	BC700@Fe	Material pirolisado à 700 °C e impregnado com ferro
16	BC700trat@Fe	Material pirolisado à 700 °C, tratado com ácido e impregnado com ferro

Condições experimentais: pH= 3,00; 1,0 mmol/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; [catalisador] = 1,0 g/L; [Azul de metileno]<sub>inicial</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup>; tempo de catálise: 5 min; temperatura: ambiente.

Fonte: Autora (2024)

O ensaio de degradação catalítico foi realizado sob agitação em mesa agitadora à 150 RPM, por um período de 5 min. Após esse tempo, os materiais foram filtrados com ponteira de 5,0 mL com lã de vidro acoplada na ponta da ponteira. Em seguida, foi realizada a leitura da absorbância 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 absorbância das soluções padrões foram obtidos em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 665 nm. A equação do modelo matemático (Equação 6) foi utilizada para calcular a concentração inicial (C<sub>0</sub>) e final (C<sub>f</sub>) após tempo de catálise.

$$Abs = m[Azul\ de\ metileno] + n \quad \text{Equação (6)}$$

Onde: Abs= absorbância 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<sub>calculado</sub> foi comparado ao valor do F<sub>tabelado</sub> 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<sup>2</sup>) ter sido também observado, como critério de qualidade da curva analítica obtida.

A degradação do catalisador heterogêneo, foi avaliada pela porcentagem de degradação do corante azul de metileno, calculado conforme equação (7).

$$D(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100\% \quad \text{Equação (7)}$$

Onde: D = porcentagem de degradação provocada pelo catalisador do tipo Fenton (%); 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 do tempo de catálise (mg L<sup>-1</sup>).

#### 4.5 PLANEJAMENTO FATORIAL (2<sup>3</sup>) COM UM PONTO CENTRAL

Com o catalisador, BC500trat@Fe, que apresentou o melhor desempenho catalítico nos ensaios preliminares, ou seja, maior porcentagem e degradação do azul de metileno catalisador,

foram otimizados, com ensaios em batelada, as variáveis pH, concentração do catalisador e concentração de peróxido de hidrogênio, utilizando planejamento fatorial a dois níveis, com triplica no ponto central (Tabela 4 e Tabela 5). A elaboração de *design* experimental e tratamento estatístico dos resultados foram realizados utilizando os *softwares* R (TEAM, 2023) e OCTAVE 4.2.1 (JOHN W. EATON, 2023).

**Tabela 4-** Variáveis e níveis do planejamento  $2^3$  para investigar o processo de fotocatalise heterogêneo.

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	1,75	3,0
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: Autora (2024)

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

Experimento	Variáveis independentes (codificadas)			Variáveis independentes (Reais)		
		[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	[BC500trat@Fe]		[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	[BC500trat@Fe]
	pH	(mmol L <sup>-1</sup> )	(g L <sup>-1</sup> )	pH	(mmol L <sup>-1</sup> )	(g L <sup>-1</sup> )
1	-1	-1	-1	3,0	1,0	0,5
2	-1	-1	-1	3,0	1,0	0,5
3	-1	-1	-1	3,0	1,0	0,5
4	+1	-1	-1	8,0	1,0	0,5
5	+1	-1	-1	8,0	1,0	0,5
6	+1	-1	-1	8,0	1,0	0,5
7	-1	+1	-1	3,0	10,0	0,5
8	-1	+1	-1	3,0	10,0	0,5
9	-1	+1	-1	3,0	10,0	0,5
10	+1	+1	-1	8,0	10,0	0,5
11	+1	+1	-1	8,0	10,0	0,5
12	+1	+1	-1	8,0	10,0	0,5
13	-1	-1	+1	3,0	1,0	3,0
14	-1	-1	+1	3,0	1,0	3,0
15	-1	-1	+1	3,0	1,0	3,0
16	+1	-1	+1	8,0	1,0	3,0
17	+1	-1	+1	8,0	1,0	3,0
18	+1	-1	+1	8,0	1,0	3,0
19	-1	+1	+1	3,0	10,0	3,0
20	-1	+1	+1	3,0	10,0	3,0
21	-1	+1	+1	3,0	10,0	3,0
22	+1	+1	-1	8,0	10,0	3,0
23	+1	+1	-1	8,0	10,0	3,0
24	+1	+1	-1	8,0	10,0	3,0
25	0	0	0	5,5	5,5	1,75
26	0	0	0	5,5	5,5	1,75
27	0	0	0	5,5	5,5	1,75

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

Fonte: Autora (2024)

#### 4.6 ENSAIO DE ADSORÇÃO

Para o ensaio de adsorção foram utilizados 6,0 mg dos materiais: in natura (IN), *biochar* pirolisado a 500 °C (BC500) e *biochar* pirolisado a 500 °C e tratado com HNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> (BC500trat) foram adicionadas, em cada, 2,00 mL de solução de azul de metileno 10 mg L<sup>-1</sup> em pH = 5,5. Nas condições otimizadas pelo planejamento fatorial 2<sup>3</sup> com um ponto central, frascos plásticos e mesa agitadora a 150 RPM, durante 10 min. Em seguida as soluções foram filtradas e utilizando ponteira de pipeta com lâ de vidro na ponta. A absorbância dos filtrados foi lida em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 665 nm. Os ensaios de adsorção foram realizados em quadruplicada e em temperatura ambiente. 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 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 (8).

$$\text{Adsorção (\%)} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100\% \quad \text{Equação (8)}$$

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 do tempo de contato (mg L<sup>-1</sup>).

#### 4.7 ESTUDO CINÉTICO

Neste ensaio, foram avaliados os tempos de contato do catalisador BC500trat@Fe em 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 110, 160 e 220 min (cada tempo em triplicata), na solução de azul de metileno 10 mg L<sup>-1</sup> (preparada a partir da solução estoque). As condições do ensaio otimizadas pelo planejamento fatorial 2<sup>3</sup> com um ponto central, 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 lâ de vidro, e em seguida, medido 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 ( $1000,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), nas concentrações 0,0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ . As soluções padrões foram preparadas em triplicada. 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 foi utilizada para calcular a concentração inicial ( $C_0$ ) e final ( $C_f$ ) após tempo de catálise.

#### **4.8 INVESTIGAÇÃO DO REUSO**

Neste ensaio, foi avaliado o reuso do catalisador BC500trat@Fe da solução catalítica (descrita na seção 4.4) por filtração utilizando o esquema de ponteira com lã vidro acoplada na ponta. O catalisador foi reutilizado em ciclos subsequentes ( $n = 10$ ) de degradação, nas mesmas condições experimentais descritas na seção 4.4, para avaliar sua eficiência ao longo de múltiplos ciclos de uso. Após cada ciclo de uso, o catalisador foi novamente caracterizado por UV-vis no comprimento de onda de 665 nm, foi avaliada pela porcentagem de degradação do corante azul de metileno, calculado conforme equação (8).

A eficiência do catalisador ao longo dos ciclos de reuso foi determinada pela redução na taxa de degradação do contaminante alvo, azul de metileno.

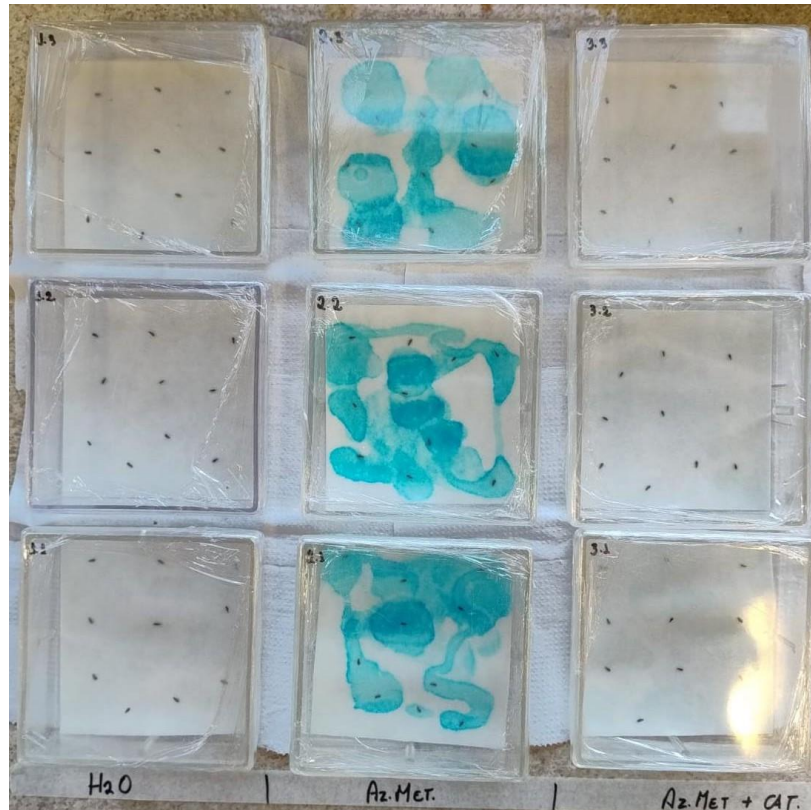
#### **4.9 ENSAIO DE FITOTOXICIDADE USANDO SEMENTE DE ALFACE**

Na condução do bioensaio, foi utilizado o catalisador BC500trat@Fe. As condições de trabalho foram ajustadas, onde o catalisador sob concentração de  $\text{g L}^{-1}$  foi adicionado a uma solução de azul de metileno  $30 \text{ mg L}^{-1}$ , solução de peróxido de hidrogênio  $3 \text{ mmol L}^{-1}$ . O pH da solução foi ajustado para 5,5. A solução ficou sob agitação em mesa agitadora à 150 RPM, por 10 min. Após o material foi filtrado em esquema de ponteira com lã de vidro acoplada na ponta.

O bioensaio foi conduzido utilizando 9 caixas de germinação (gerbox) de  $10 \times 10 \text{ cm}$ , conforme Figura 5. No fundo de cada gerbox, foram colocadas uma folha de papel filtro previamente esterilizadas. Foram distribuídas 10 sementes de alface (*Lactuca sativa*) uniformemente sobre o papel filtro em cada gerbox. O ensaio foi subdividido em três categorias: 3 caixas gerbox foram empregadas com solução teste contendo somente 6,6 mL de água deionizada; 3 caixas gerbox foram adicionadas 6,6 mL da solução de azul de metileno não degradada (sem o catalisador) e as demais 3 caixas gerbox foram adicionadas 6,6 mL de solução de azul de metileno degradada (com catalisador).

As caixas foram fechadas e mantidas em uma câmara de crescimento sob condições controladas de temperatura 29 °C, fotoperíodo 36 h de luz e 36 h de escuro. Cada tratamento foi realizado em triplicata para assegurar a reprodutibilidade dos resultados.

**Figura 5**-Bioensaio de fitotoxicidade utilizando sementes de alface (*Lactuca sativa*). As caixas contêm diferentes soluções: água deionizada (H<sub>2</sub>O), azul de metileno não degradado (Az. Met.), e azul de metileno degradado com catalisador (Az. Met. + Cat.).



Fonte: Autora (2024)

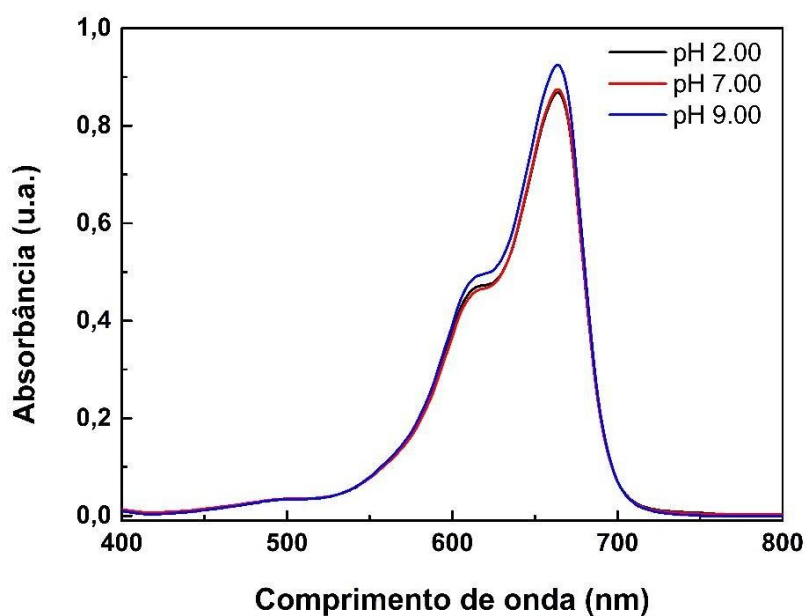
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

A partir de uma solução estoque de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de concentração do azul de metileno em diferentes valores de pH (2,0; 7,0 e 9,0), realizou-se o estudo espectrofotométrico da varredura do comprimento de onda em função da absorbância obtida (Figura 6).

Observa-se que o espectro na região visível do azul de metileno apresenta uma banda bem definida em 665 nm. A cor do azul de metileno depende de seus grupos cromóforos e auxocromos (KAZEMI et al., 2016). O grupo cromóforo do azul de metileno é o sistema conjugado N-S no heterociclo aromático central, enquanto o grupo auxocromo é N contendo pares de elétrons livres no anel de benzeno (YANG et al., 2017).

**Figura 6-** Espectro de varredura de solução de Azul de metileno  $10 \text{ mg L}^{-1}$ .



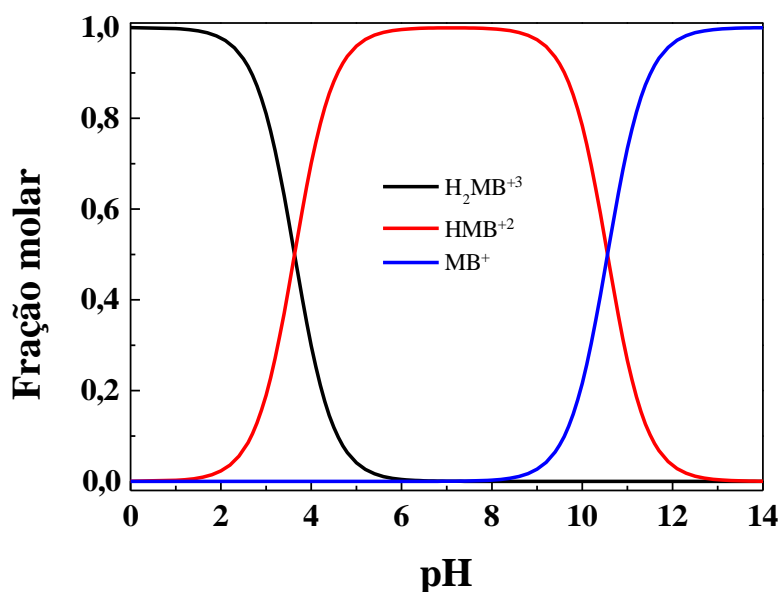
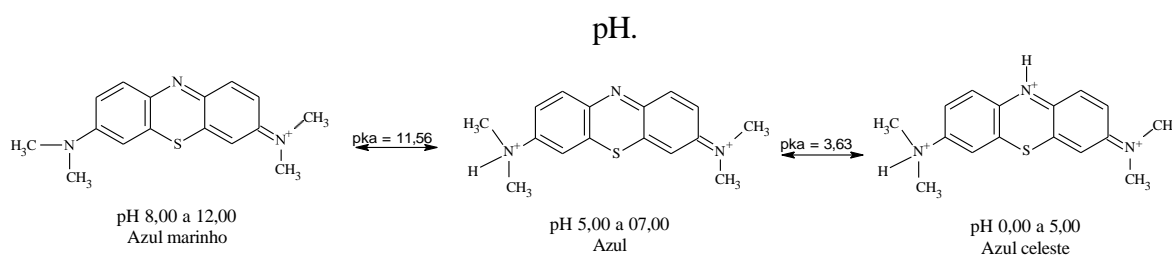
Fonte: Autora (2024)

Os espectros de absorção do azul de metileno revelam banda de absorção mais intenso em torno de 665 nm associado ao monômero de azul de metileno, com um “ombro” cerca de 612 nm atribuído ao dímero do azul de metileno (FERNANDEZ-PEREZ; MARBAN, 2020). Estes picos de absorção diminuem gradualmente à medida que a reação de degradação catalítica

ocorre, sendo, portanto, a avaliação da absorvância no comprimento de onda de 665 nm corresponde a resposta analítica que foi utilizada para avaliar a degradação do azul de metileno em solução (FU et al., 2023; KHAN et al., 2022).

O azul de metileno é um corante que apresenta coloração azul-celeste em pH 2,00 e 4,00 e muda para azul em pH entre 5,00 e 7,00 e apresenta uma coloração azul-marinho em 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 7) que pode explicar a mudança de intensidade ocorrida em 665 nm entre o espectro obtido em pH = 2,00 e o espectro obtido em pH = 9,00 (HEMDAN, 2023).

**Figura 7-** Esquema de distribuição de espécies química para o azul de metileno em função do

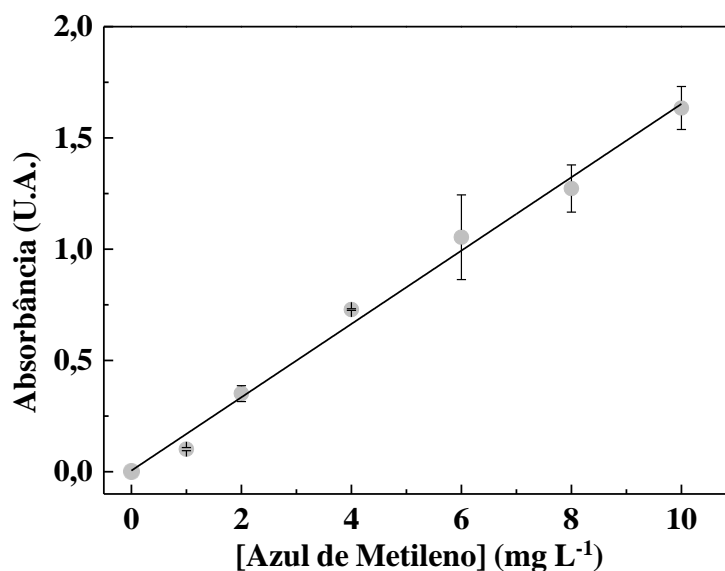


Fonte: adaptado de HEMDAN, (2023).

Essas pequenas mudanças na intensidade da absorvância do azul de metileno não alteraram o comprimento de onda máximo da banda em 665 nm, portanto, não comprometeram a avaliação da degradação catalítica pelo monitoramento dessa banda nesse comprimento de onda 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 8.

**Figura 8-** Curva de calibração para diferentes concentrações de azul de metileno.



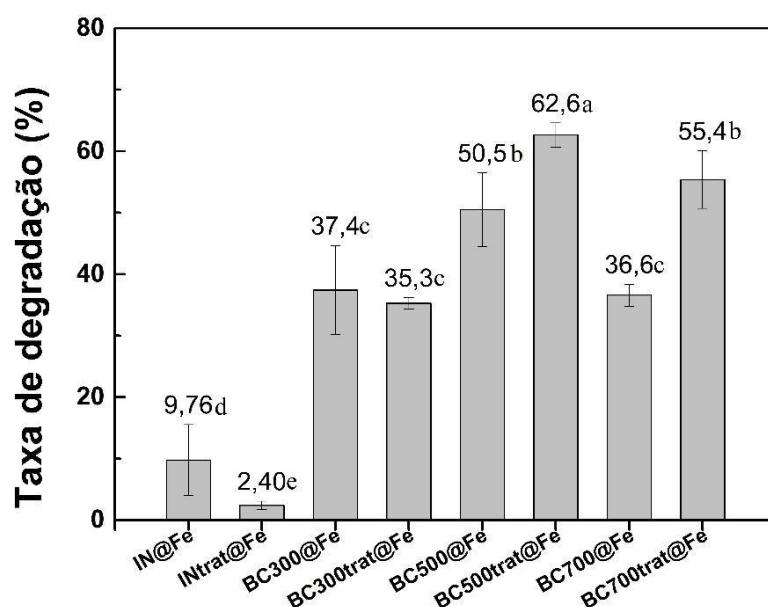
Abs = 0,165[Azul de metileno] + 0,00478; coeficiente de determinação do modelo ( $R^2$ ) = 0,992;  
 $F_{\text{calculado}} = 726,48$ ;  $F_{\text{tabelado}}$  (95%;  $\alpha=0,05$ ) = 4,28; Como o  $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ , o modelo conseguiu explicar  
 perfeitamente o comportamento das variáveis

Fonte: Autora (2024)

## 5.2 ENSAIOS CATALÍTICOS PRELIMINARES

Os resultados de absorbância, no comprimento de onda 665 nm da solução inicial, antes do processo de degradação catalítica e após o processo de degradação catalítica foram utilizados para calcular a concentração inicial ( $C_0$ ) e ( $C_f$ ). Esses valores de concentração foram utilizados para calcular a degradação do corante azul de metileno, conforme Equação 8 e os resultados para cada catalisador são apresentados na figura 9.

**Figura 9-** Degradação do corante azul de metileno pelos catalisadores: IN@Fe, INtrat@Fe, BC300@Fe, BC300trat@Fe, BC500@Fe, BC500trat@Fe, BC700@Fe e BC700trat@Fe.



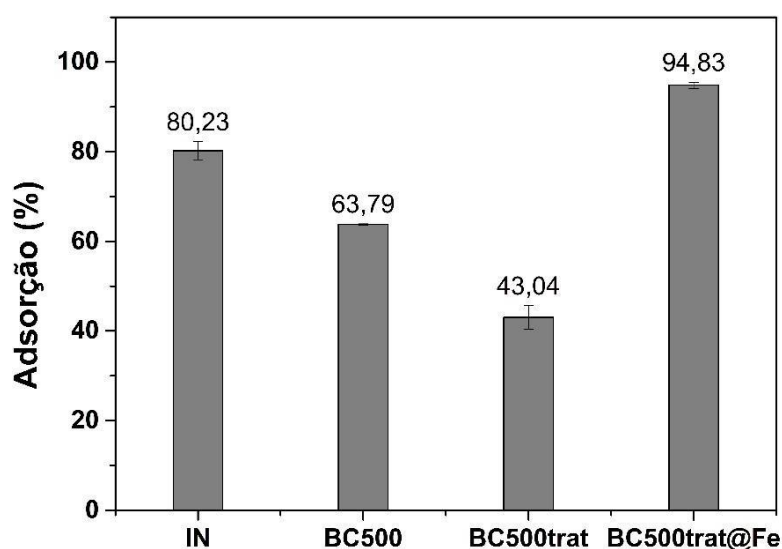
Fonte: Autora (2024)

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 BC500trat@Fe. Este catalisador foi utilizado nos ensaios de otimização das condições experimentais de degradação e nos demais ensaios.

Considerando os benefícios do uso do *biochar* como material suporte para melhorar a dispersão do ferro e minimizar a sua agregação, área superficial relativamente grande e, portanto, maior adsorção do corante e a presença de grupos funcionais contendo oxigênio e Fe que favorecem a formação de radicais  $\text{OH}\cdot$  e a facilitação da transferência proporcionada pelo material suporte é possível discutir as diferenças observadas na degradação do corante azul de metileno para os catalisadores avaliados. Verifica-se que para os catalisadores com a material suporte *in natura*, a degradação catalítica foi menor, apesar do material suporte apresentar maior adsorção em relação ao BC500 e BC500trat (Figura 9). Provavelmente pelo fato do material suporte, casca do fruto do cafeeiro, apresentar uma resistência a transferência de carga maior que os materiais pirolisados (MENDONÇA et al., 2023), 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*, onde observa-se uma degradação catalítica do corante maior em relação aos catalisadores fabricados com material suporte *in natura*.

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 BC500 apresentou maior degradação do corante, provavelmente pelo fato apresentar maior capacidade de transferência de elétrons para ciclo redox  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$  (LI et al., 2021a; XIAO et al., 2020), e mantendo alguns grupos funcionais que favoreceram ainda a adsorção do azul de metileno (Figura 10) o que já não ocorreu com o catalisador BC700@Fe, que apresentou menor degradação catalítica comparado ao BC500@Fe, pois a temperatura de pirólise mais elevada pode ter degradado grupos funcionais de oxigênio que diminuiu a geração de  $OH\bullet$ , diminuindo a eficiência da degradação catalítica (FANG et al., 2014, 2017; YANG et al., 2016).

**Figura 10-** Adsorção do corante azul de metileno nos materiais suporte (IN, BC500 e BC500trat), utilizados na fabricação do catalisador BC500trat@Fe.



Fonte: Autora (2024)

Quando se observa os valores de degradação catalítica para os catalisadores BC500@Fe e BC700@Fe comparados aos catalisadores BC500trat@Fe e BC700trat@Fe (Figura 10), verifica-se que os catalisadores fabricados com o suporte BCtrat apresentaram maiores valores de degradação do corante azul de metileno em relação ao respectivo catalisador fabricado com *biochar* sem tratamento ácido. O tratamento ácido pode ter favorecido a formação de grupos funcionais que melhoraram a fixação/adsorção do ferro para preparo do catalisador, no entanto

a adsorção do corante azul de metileno foi menor em relação ao material sem tratamento, conforme observado para o BC500 e BC500trat (Figura 10).

A amostra BC500trat@Fe apresentou uma notável eficiência na adsorção do corante azul de metileno, atingindo uma taxa de 94,83% (Figura 10). Este desempenho superior pode ser atribuído à impregnação do biocarvão com ferro, que potencializa suas propriedades adsorptivas. A literatura corrobora essa observação, demonstrando que a modificação de biocarvões com metais de transição, como o ferro, aumenta significativamente a capacidade de remoção de corantes de soluções aquosas (SILVA et al., 2024).

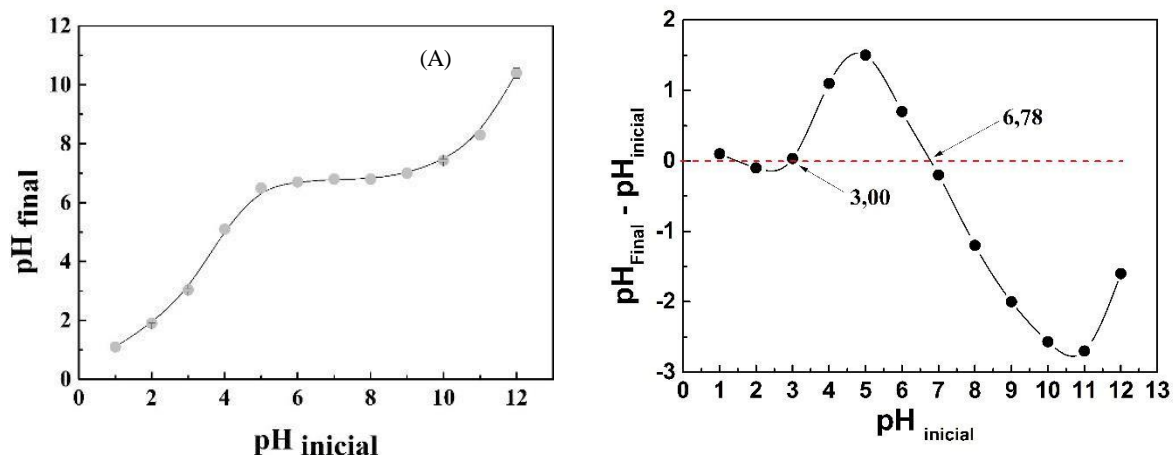
### **5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS**

#### **5.3.1 Ponto de Carga Zero (PCZ)**

O PCZ indica o valor do pH do meio em que o material se encontra, onde a quantidade de cargas negativas e positivas na superfície de um material, são iguais, ou seja, é o valor do pH do meio em que o material se encontra onde a carga total líquida é igual a zero. Quando o pH do meio em que o material se encontra for menor que o valor do pHPCZ do material, a carga superficial líquida na superfície do material é predominantemente positiva, podendo favorecer a adsorção de espécies químicas negativas na superfície do catalisador. Em contrapartida, quando o valor do pH do meio em que o material se encontra for maior que o valor do pHPCZ a carga superficial líquida no material é predominantemente negativa, podendo promover a interação do material com espécies químicas com predominância de carga positiva (KOSMULSKI, 2009).

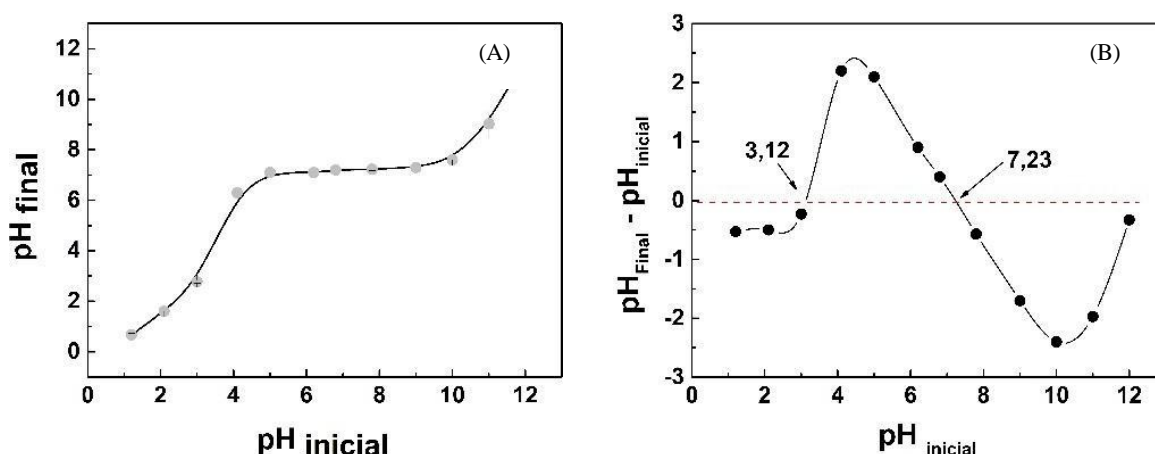
A figura 11, apresenta os resultados para avaliação do pHPCZ do material BC500trat@Fe. Também foi avaliado o pHPCZ para o material de partida tratado com ácido cujos resultados estão apresentados na figura 12.

**Figura 11-** pH do ponto de carga zero para o catalisador: BC500trat@Fe.  $\text{pH}_{\text{final}}$  em função do  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  (A);  $\Delta\text{pH}$  em função do  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  (B).



Fonte: Autora (2024)

**Figura 12-** pH do ponto de carga zero do material: BC500trat.  $\text{pH}_{\text{final}}$  em função do  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  (A);  $\Delta\text{pH}$  em função do  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  (B).



Fonte: Autora (2024)

Verifica-se que os valores de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  para o material utilizado como suporte (BC500trat) e para o catalisador (BC500trat@Fe) foram próximo ao valor de  $\text{pH} = 7,00$ , sendo, respectivamente 7,23 e 6,78, sofrendo pouca alteração após a incorporação do Fe.

Considerando a distribuição de espécies do azul de metileno (Figura 7), e conforme mencionado na literatura científica o processo Fenton apresenta resultados eficientes de degradação em  $\text{pH} = 3,00$ . Verifica-se que ao colocar uma solução de azul de metileno, nesse valor de  $\text{pH}$ , ocorre a predominância da espécie química  $\text{H}_2\text{MB}^{+3}$ , e considerando o valor do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do catalisador e do material suporte, a carga superficial líquida desses materiais é predominantemente positiva, o que pode não favorecer a adsorção do corante azul de metileno, ou a incorporação de Ferro por atração entre espécies com cargas oposta. No entanto, os

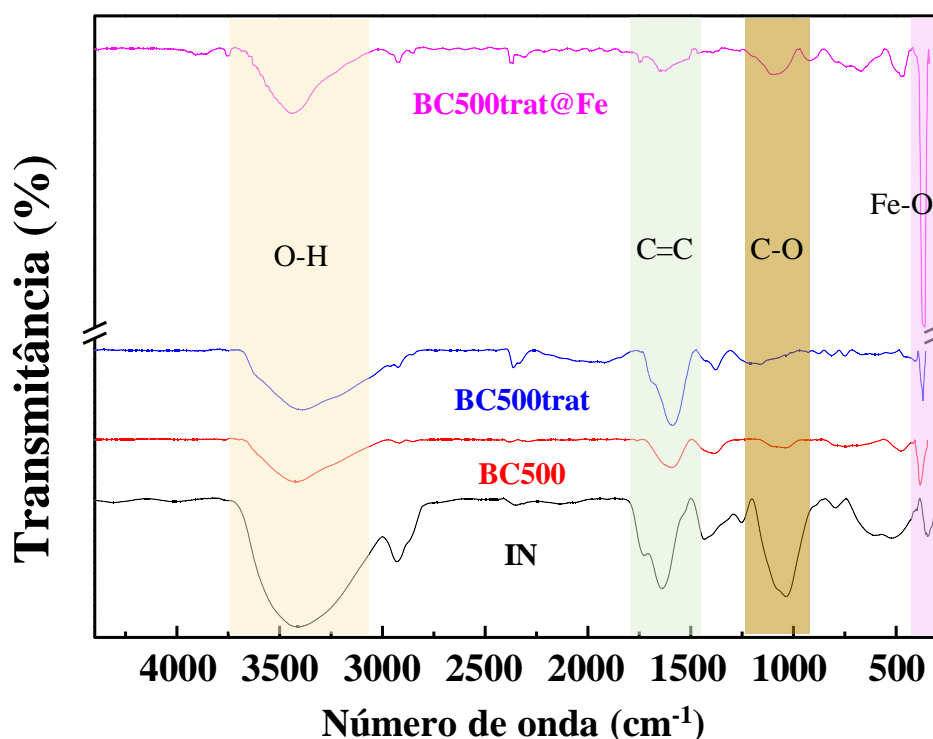
resultados de adsorção (Figura 10), mostram que o material BC500trat utilizado como suporte para fabricação do catalisador apresentou 43% de adsorção do corante azul de metileno, para um pH do meio de 5,50, indicando que mesmo em um pH abaixo do valor do pHPCZ do material ocorre a adsorção de espécies com carga positiva, sugerindo que a adsorção ocorra por mecanismo que utilizem exclusivamente a interação entre espécies químicas e sítios com carga opostas.

Assim, mesmo com menos de 50% do corante adsorvido a superfície do catalisador, o *Biochar* tratado com ácido pode favorecer a formação de espécies ativas, por exemplo, radicais podem reagir com espécies químicas ativas, resultando na quebra de ligações químicas na molécula do corante, conseqüentemente, ocorre sua degradação em produtos menos complexos e potencialmente menos tóxicos (BAYOMIE et al., 2020).

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

A espectroscopia na região do infravermelho é uma importante técnica analítica, fornecendo informações sobre as mudanças estruturais das moléculas de uma substância. A partir desta técnica é possível a identificação de grupos funcionais e análises da composição química de amostras sólidas, líquidas e gasosas. Através dela observamos a ocorrência de mudanças estruturais no material analisado (LI et al., 2021b). Os espectros de infravermelho para os materiais: *in natura* (IN), *biochar* pirolisado a 500 °C (BC500), *biochar* tratado com HNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> (BC500trat) e *biochar* pirolisada à 500 °C, tratada com HNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> e impregnada com FeCl<sub>3</sub> 0,15 mol L<sup>-1</sup> (BC500trat@Fe), estão apresentados na figura 13.

**Figura 13-** Espectros de IV dos materiais (IN, BC500, BC500trat, BC500trat@Fe) produzidos a partir do resíduo do beneficiamento do fruto do cafeeiro (Casca de café)



Fonte: Autora (2024)

Picos em torno de  $3500\text{ cm}^{-1}$  são resultados de estiramentos do grupo hidroxila O-H, podem ser associados à água ou grupos alcoólicos e fenólicos, comuns em materiais lignocelulósicos componentes principais da casca do café (FU et al., 2016). Após a carbonização do material (BC500), é possível notar a redução da intensidade dessa banda, podendo indicar que ocorreu a eliminação de grupos hidroxila e voláteis (SHIN; BAE; CHON, 2021).

Em  $1500\text{ cm}^{-1}$  uma banda intensa relacionado a vibração de estiramento C=C aromático, pode ser atribuída a presença de estruturas lignina polifenóis que compõe a biomassa (COUTO et al., 2015). A persistência dessa banda após o processo de carbonização sugere a presença de grupos aromáticos estáveis, porém, apenas é observado uma sutil mudança na banda que pode indicar uma leve modificação devido ao tratamento ácido. Desse modo, a manutenção da banda confirma a presença de grupos aromáticos resistentes a degradação térmica e ao tratamento químico (PENG et al., 2023).

Em torno de  $1050\text{ cm}^{-1}$  são resultados de vibrações do tipo C-O, que estão relacionados a estrutura da celulose e hemicelulose. No catalisador, é possível observar um aumento na

intensidade da banda, sugerindo uma possível interação entre o ferro e os grupos oxigenados, como carboxilas e hidroxilas (JIN et al., 2024).

Em torno de  $400\text{ cm}^{-1}$  é possível observar uma banda mais pronunciada o que pode ser atribuído a vibrações de estiramento da ligação Fe-O, o pico característico pode ser atribuído a confirmando da impregnação de ferro no material (CHEN et al., 2020; PENG et al., 2023).

Os espectros mostram que a maioria dos grupos funcionais originais do material *in natura* foram preservados e se encontram presentes no catalisador BC500trat@Fe, o que pode explicar a adsorção verificada no catalisador, apresentada na figura 10, favorecendo a transferência de massa do corante para a superfície do catalisador, o que pode favorecer a degradação do corante azul de metileno nas condições otimizadas (BAYOMIE et al., 2020), além desse grupos funcionais 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) e acelerar a transferência de elétrons para íons  $\text{Fe}^{+3}$  favorecendo a formação e a reciclagem de Fe (XIAO et al., 2020).

### 5.3.3 Difração de Raio X (DRX)

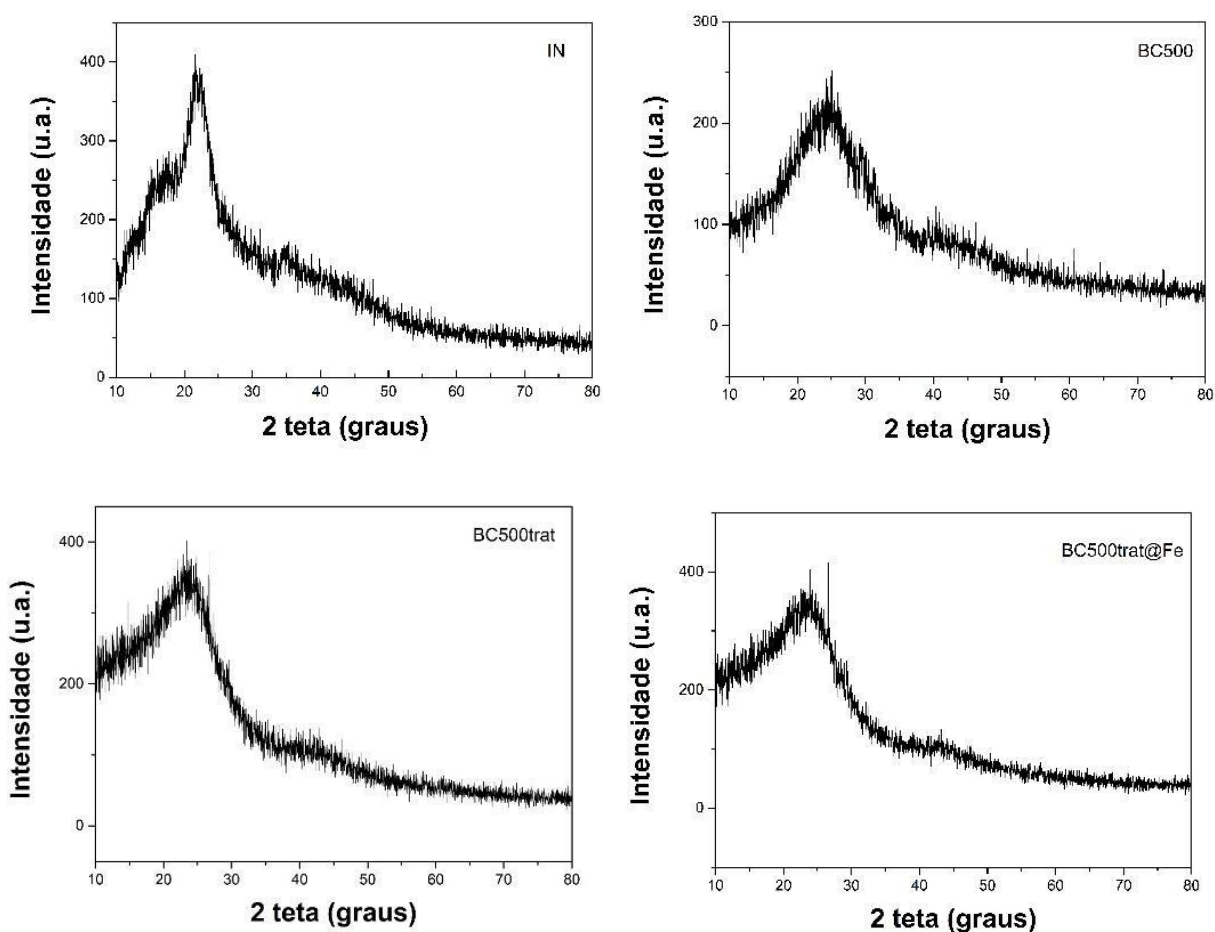
A Difração de Raio X é umas das principais técnicas para determinação da estrutura cristalina de um material. Ela consiste na passagem de um feixe de raio X sob o material, no qual os átomos presentes na estrutura cristalina causam a difração dos raios X, resultando em um padrão característico. Por meio da análise desse padrão é possível a determinação da disposição de átomos no material, possibilitando a identificação de estruturas cristalinas (SAINI; KAUR, 2021).

Os difratogramas de raios X dos materiais utilizados no preparo do catalisador (casca do fruto do cafeeiro *in natura*-IN; *Biochar* obtido a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  – BC500; *Biochar* obtido a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e tratado com ácido nítrico- BC500trat) e o catalisador BC500trat@Fe estão apresentados na figura 14.

Verifica-se que os materiais apresentam características predominantemente amorfa, com picos típicos de um halo amorfo ( $2\Theta$  em  $22,3^\circ$ ) e para o material *in natura* verifica-se um outro halo amorfo ( $2\Theta$  em  $15^\circ$ ). Padrões de DRX são caracterizados por halo amorfo intenso com valores máximos entre  $20$  e  $23^\circ$ , indicando principalmente a presença de celulose e mínimos entre  $13$  e  $17^\circ$ , relacionados com a ocorrência de lignina, característicos das fases relacionados aos planos cristalográficos (110), (200) (BARUAH; DEKA; KALITA, 2020; FETHIZA TEDJANI; BEN MYA; REBIAI, 2020; HAPANI; HIGHLAND; GEORGE, 2020;

LOULIDI et al., 2021). Esse halo amorfo ( $2\theta$  em  $15^\circ$ ) não é evidenciado nos difratogramas do BC500, BC500trat e BC500trat@Fe. No entanto, a presença do halo amorfo ( $2\theta$  em  $22,3^\circ$ ) no catalisador indica que a pirólise a  $500^\circ\text{C}$  e o tratamento ácido não promoveram alterações na estrutura do material, alterando pouco a estrutura do material de origem no que se refere as distancias interplanares em  $2\theta$  de  $22,5^\circ$  da celulose presente na casca do fruto do cafeeiro.

**Figura 14-** Difratogramas dos materiais *In natura* (IN), pirolisada à  $500^\circ\text{C}$  (BC500), pirolisada à  $500^\circ\text{C}$  e tratada com  $\text{HNO}_3$   $0,1\text{ mol L}^{-1}$  (BC500trat) e pirolisada à  $500^\circ\text{C}$ , tratada com  $\text{HNO}_3$   $0,1\text{ mol L}^{-1}$  e impregnada com  $\text{FeCl}_3$   $0,15\text{ mol L}^{-1}$  (BC500trat@Fe) a partir do resíduo do beneficiamento do fruto do cafeeiro (Casca de café)



Fonte: Autora (2024)

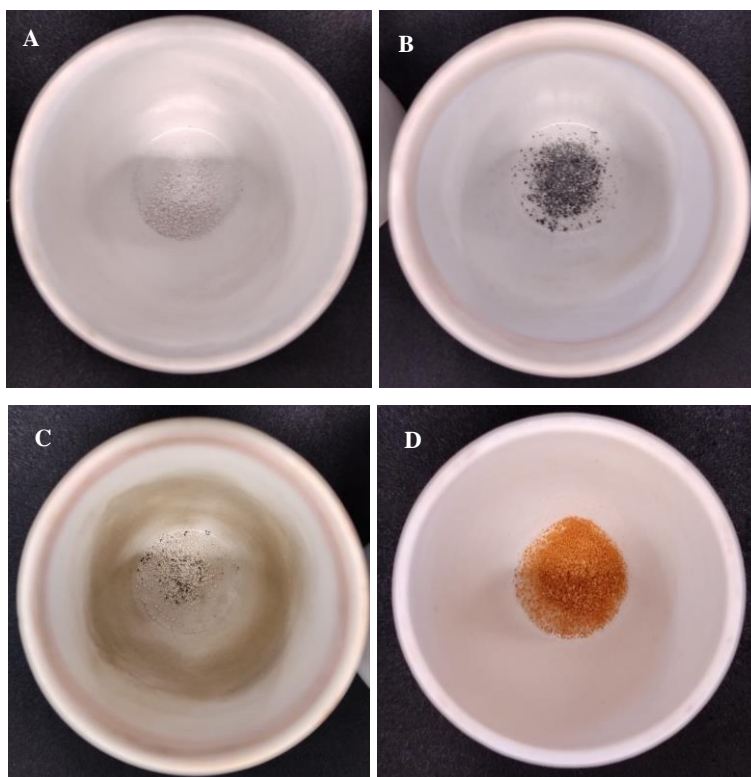
### 5.3.4 Ensaio de quantificação de ferro total

A quantidade de ferro presente no catalisador está diretamente relacionada à sua capacidade de geração de radicais hidroxila, influenciando diretamente na eficiência de

degradação ou remoção do contaminante, azul de metileno. Além disso, este ensaio teve como fundamental importância permitir a avaliação da eficiência do processo de impregnação assegurando que o ferro foi incorporado ao material suporte (BC).

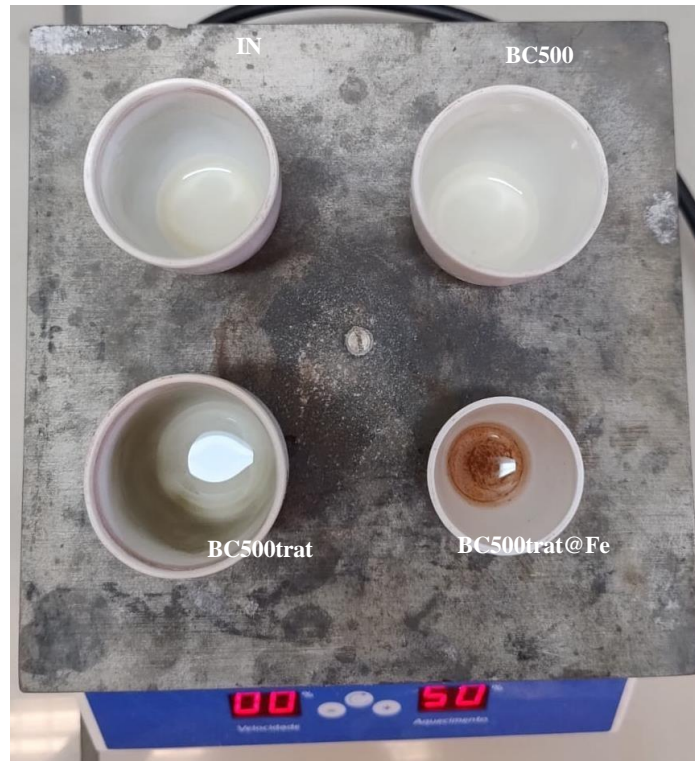
A Difractometria de Raio X (DRX), é uma técnica essencial no processo de caracterização de materiais catalíticos, pois permitir a identificação de fases cristalinas presentes no material (SAINI; KAUR, 2021). Neste contexto, a implementação dessa técnica associada ao processo de calcinação dos materiais IN, BC500, BC500trat e BC500trat@Fe, foi fundamental para verificar mudanças estruturais após processo de pirolise, acidificação e impregnação por ferro. Além de, fundamental para correlacionar a performance do catalisador na degradação ou remoção do contaminante estudado. Complementarmente, a determinação do teor de ferro total nos catalisadores foi realizada por espectrofotometria UV-Vis, auxiliando na avaliação da impregnação e disponibilidade do metal no material, como demonstrado na Tabela 6.

**Figura 15-** Materiais calcinados: IN (A), BC500 (B), BC500trat (C) e BC500trat@Fe (D).



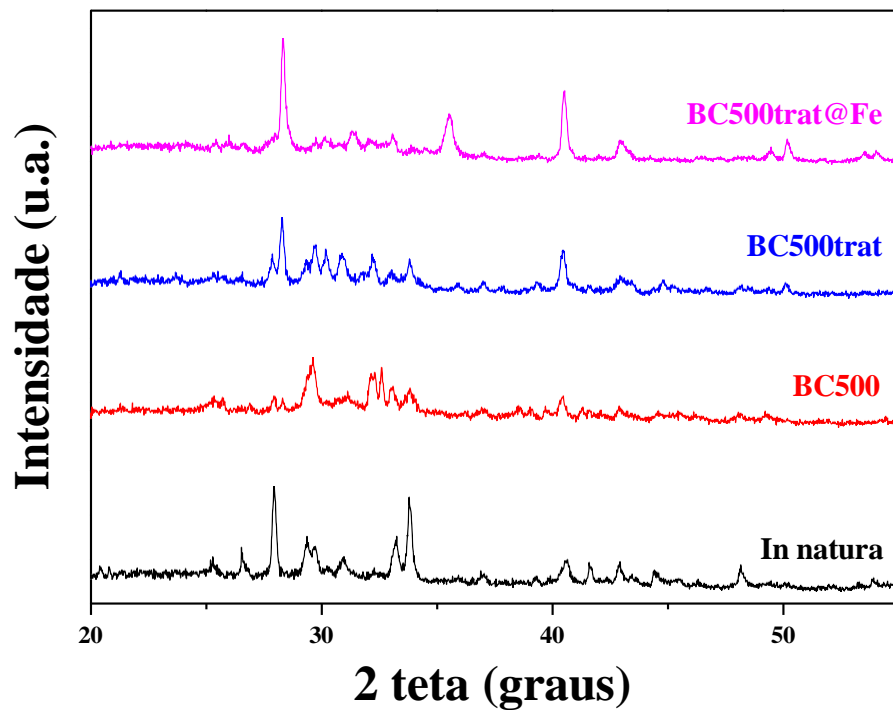
Fonte: Autora (2024)

**Figura 16-** Materiais calcinados com adição de HCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>.



Fonte: Autora (2024)

**Figura 17-** Difratogramas das cinzas dos materiais: *in natura* (IN); *biochar* pirolisado à 500 °C (BC500); *biochar* pirolisado à 500 °C e tratado com ácido (BC500trat); *biochar* pirolisado à 500 °C, tratado com ácido e impregnado com ferro (BC500trat@Fe).



Fonte: Autora (2024)

**Tabela 6-** Avaliação da concentração de Ferro II nos materiais após a calcinação.

Material	Massa inicial (mg)	Abs (nm)	[Fe II] no balão 5 mL (mg/L)	Volume extrato cinza ( $\mu$ L)	[Fe II] no extrato (mg/L)	Massa de Fe II na cinza (mg)	[Fe II] no material (mg/g)
IN	100	0,139	0,7163	500	7,1632	0,07163	0,7148
BC500	100	0,124	0,6343	400	7,9296	0,07929	0,7929
BC500t rat	100	0,052	0,2612	400	3,2651	0,03265	0,3258
BC500t rat@Fe	100	0,117	0,5994	50	59,9497	0,5994	5,9592

Os valores representam as concentrações de ferro extraídas e incorporadas nos materiais após tratamento térmico e químico. "[Fe II] no material" indica a quantidade total de ferro II por grama de catalisador, e a absorvância (abs) foi medida para caracterização das soluções de Fe II.

Os difratogramas obtidos revelam informações importantes sobre as fases cristalinas dos materiais estudados. No material IN, foram identificados picos de baixa intensidade em torno de  $28^\circ$  e  $33^\circ$ , os quais podem ser atribuídos à presença de  $K_2Ca(CO_3)_2$ , indicando uma estrutura predominantemente amorfa com poucos componentes cristalinos. Esse comportamento é típico de materiais que não passaram por tratamentos térmicos ou químicos que promovem maior organização estrutural (NOTTROT; KLEISSL; WASHOM, 2013)

No BC500, os picos se tornam mais nítidos, sugerindo um aumento na cristalinidade do material devido à reorganização estrutural do carbono durante o processo de pirólise. Esse aumento na cristalinidade pode estar relacionado à eliminação de compostos voláteis e rearranjo da matriz carbonosa (ZHANG et al., 2022)

Por outro lado, o BC500trat, que foi tratado com ácido, apresenta padrões de difração semelhantes ao BC500, porém com uma leve diminuição na intensidade dos picos. Isso pode ser explicado pela remoção de impurezas inorgânicas durante o tratamento ácido, o que altera parcialmente a estrutura cristalina e, ao mesmo tempo, aumenta a exposição de superfícies ativas, crucial para processos catalíticos (HUGGINS et al., 2016)

O catalisador BC500trat@Fe, impregnado com ferro, apresenta novos picos em torno de  $40^\circ$ , característicos de óxidos de ferro, como hematita ou magnetita. Esses novos picos não estão presentes nos materiais anteriores, o que confirma a modificação estrutural resultante da impregnação com ferro. A presença desses óxidos é essencial para o aumento da atividade catalítica no processo Fenton heterogêneo, uma vez que eles desempenham um papel central na geração de radicais livres para a degradação de contaminantes (ZHANG et al., 2018).

### 5.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

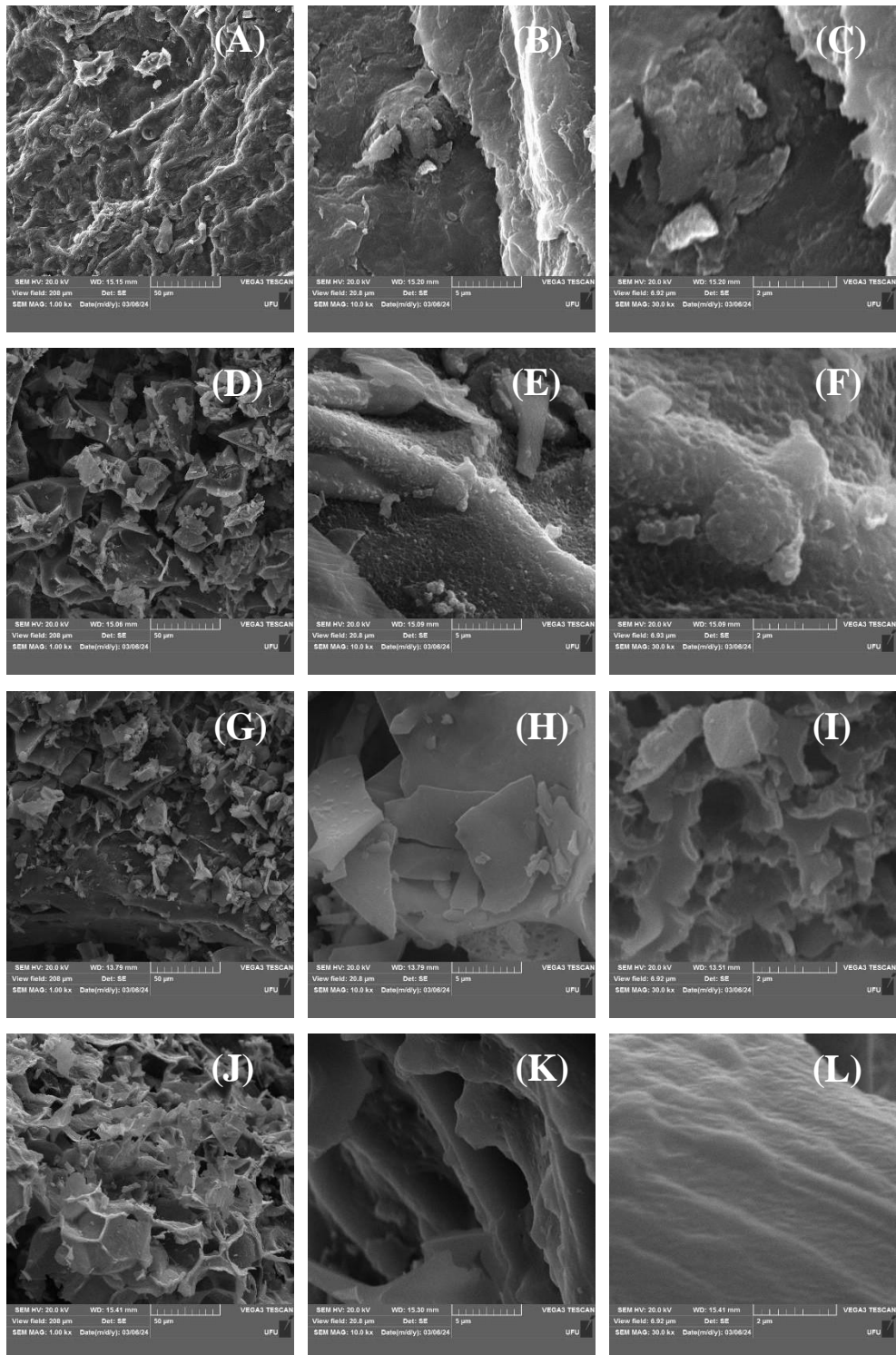
As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é fundamental para investigação da estrutura e composição de materiais catalíticos, como o *biochar* impregnado com ferro utilizado em processos de remoção de contaminantes. A MEV permite observar a morfologia das partículas, revelando detalhes sobre a forma, o tamanho e a organização das superfícies do material, proporcionando uma compreensão mais profunda sobre as características físicas que podem influenciar sua eficiência catalítica. Além disso, a topografia analisada pelo MEV expõe variações tridimensionais da superfície, como rugosidade e porosidade, aspectos cruciais para processos de adsorção e reatividade superficial (BARTOLI; GIORCELLI; TAGLIAFERRO, 2023).

As microimagens obtidas estão com ampliações de 15x, 1000x e 10.000x, permitindo uma análise detalhada das características físicas dos materiais e catalisador com o equipamento utilizado. Evidenciadas na Figura 18, as microimagens revelam detalhadamente a estrutura morfológica.

A Figura 18 mostra as micrografias obtidas em diferentes ampliações de amostras de *biochar* da casca de café tratado (BC500 e BC500trat) e impregnado com ferro (BC500trat@Fe). As imagens (A-C) representam o material *in natura*, onde é possível observar presença de fibras, típica de materiais carbonáceos. As imagens (D-F) mostram o *biochar* pirolisado a 500°C (BC500), evidenciando a formação de poros. Nas imagens (G-I) do BC500trat, nota-se maior organização estrutural e poros mais definidos, enquanto as imagens (J-L) do BC500trat@Fe indicam superfícies com maior uniformidade e possíveis depósitos de ferro, sugerindo sucesso na impregnação metálica (EL-AZAZY; EL-SHAFIE; MORSY, 2021; FERNÁNDEZ et al., 2023; ISLAM et al., 2022)

Essas características são fundamentais para explicar a eficiência catalítica, já que a presença de porosidade e a deposição de ferro impactam diretamente a reatividade no processo Fenton.

**Figura 18-** Imagens MEV obtidas com ampliação de 15, 1000, 10.000 vezes: material *in natura* (A, B, C); BC500 (D, E, F); BC500trat (G, H, I) e BC500trat@Fe (J, K, L).



### 5.3.6 Análise de Área Superficial e Porosidade (ASAP)

Os resultados demonstram que o catalisador obtido a partir do biocarvão da casca de café, BC500trat@Fe apresentou uma área superficial específica de 342,6746 m<sup>2</sup>/g, o que é comparável a outros materiais à base de carbono previamente descritos na literatura. A análise da distribuição de poros revelou um diâmetro médio de poros de 2,2653 nm, caracterizando a estrutura porosa como predominantemente mesoporosa. O volume total de microporo foi de 0,156718 cm<sup>3</sup>/g, o que sugere uma alta capacidade de adsorção, importante para processos de degradação heterogênea como o Fenton.

### 5.3.7 Energia Dispersiva por Raio X (EDX)

A energia dispersiva por raio x é uma ferramenta aplicada na caracterização de materiais, a fim de conhecer a sua composição elementar. Sua operação consiste na detecção de raio X emitido de um material, este submetido a um bombeamento de feixe de elétrons. Os elétrons do material excitado pelos elétrons do material incidente retornam ao seu estado fundamental emitindo raios x no comprimento de onda característico do elemento químico (NEWBURY; RITCHIE, 2019). Os resultados obtidos para os materiais *in natura*, BC500trat e catalisador BC500trat@Fe estão apresentados na tabela 7.

**Tabela 7-** Análise quantitativa do fruto da casca do cafeeiro. Materiais: IN, BC500trat e BC500trat@Fe.

Elemento	Composição (%)		
	<i>In natura</i>	BC500trat	BC500trat@Fe
K	54,893	29,450	7,374
Ca	34,918	57,310	19,523
Fe	4,519	5,356	54,295
S	2,476	2,442	1,347
Cu	1,204	1,263	0,878
Zn	1,110	1,715	0,808
Mn	0,479	1,094	0,497
Sr	0,401	0,241	0,174
Ti	-	0,751	0,459
P	-	0,225	0,117
Pt	-	0,153	-
Cl	-	-	13,607
Er	-	-	0,430
Pb	-	-	0,320
Zr	-	-	0,170

Fonte: Autora (2024)

A análise quantitativa por EDX do resíduo da casca do fruto do cafeeiro *in natura* são determinados os elementos presentes, normalmente carbono, oxigênio e hidrogênio são predominantes, porém não são discriminados devido a limitação do equipamento que foi utilizado. Observa-se para o material *in natura* uma quantidade expressiva de potássio e cálcio, o que corrobora com a fisiologia do cafeeiro em acumular esses elementos no grão e consequentemente no resíduo do beneficiamento desse grão a casca. Também são encontrados no grão concentrações menores de micronutrientes como Fe, Mn, Zn e Cu (ADLER; NĘDZAREK; TÓRZ, 2019; NGUGI; ALUKA; MAINA, 2016; ZULHIPRI; ERDAWATI; PURWANTO, 2021).

Verifica-se uma diminuição nas concentrações de potássio após o tratamento com ácido nítrico e maior redução na quantidade de potássio é observada com a incorporação de ferro no BC500trat para fabricação do catalisador BC500trat@Fe, o que pode indicar que a incorporação do Fe pode estar ocorrendo por reação de troca entre o potássio presente no BC500trat e os íons

Fe da solução. O aumento na concentração de Fe do material BC500trat para o catalisador BC500trat@Fe, confirma a incorporação do Fe no material suporte, pois a concentração de Fe no catalisador apresentou um aumento de 914% em relação ao material suporte (BC500trat).

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

No planejamento fatorial completo 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 interações (PEREIRA; PEREIRA-FILHO, 2018).

Os ensaios foram realizados com o catalisador BC500trat@Fe que apresentou melhor desempenho catalítico para degradação do corante azul de metileno nos ensaios preliminares (Figura 9). 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 remoção do corante azul de metileno dos ensaios do planejamento fatorial  $2^3$  com um ponto central.

Experimento	Variáveis independentes (Reais)			Remoção (%)
	pH	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mmol L <sup>-1</sup> )	[BC500trat@Fe] (g L <sup>-1</sup> )	
1	3,0	1,0	0,5	61,58
2	3,0	1,0	0,5	47,46
3	3,0	1,0	0,5	76,07
4	8,0	1,0	0,5	45,50
5	8,0	1,0	0,5	63,22
6	8,0	1,0	0,5	53,66
7	3,0	10,0	0,5	37,56
8	3,0	10,0	0,5	58,47
9	3,0	10,0	0,5	30,38
10	8,0	10,0	0,5	68,37
11	8,0	10,0	0,5	98,52
12	8,0	10,0	0,5	97,57
13	3,0	1,0	3,0	98,86
14	3,0	1,0	3,0	98,72
15	3,0	1,0	3,0	96,12
16	8,0	1,0	3,0	98,28
17	8,0	1,0	3,0	97,96
18	8,0	1,0	3,0	97,64
19	3,0	10,0	3,0	99,68
20	3,0	10,0	3,0	99,77
21	3,0	10,0	3,0	98,87
22	8,0	10,0	3,0	97,44
23	8,0	10,0	3,0	49,42
24	8,0	10,0	3,0	73,15
25	5,5	5,5	1,75	96,01
26	5,5	5,5	1,75	90,25
27	5,5	5,5	1,75	93,13

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

Fonte: Autora (2024)

Na tabela 9, são apresentados todos os efeitos calculados para o planejamento fatorial realizado para o catalisador BC500trat@Fe, onde são discriminados e identificados os efeitos assim como as variáveis e suas respectivas interações.

**Tabela 9-** Efeitos, variáveis e interações para planejamento fatorial 2<sup>3</sup> realizado para o catalisador BC500trat@Fe.

Efeito	Variáveis	Descrição	Variável:interação
Principais (primeira ordem)	1	1	pH
	2	2	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]
	3	3	[BC500trat@Fe]
Secundários (segunda ordem)	4	12	pH:[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]
	5	13	pH:[BC500trat@Fe]
	6	23	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]:[BC500trat@Fe]
Terciários (terceira ordem)	7	123	pH:[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]:[BC500trat@Fe]

Fonte: Autora (2024)

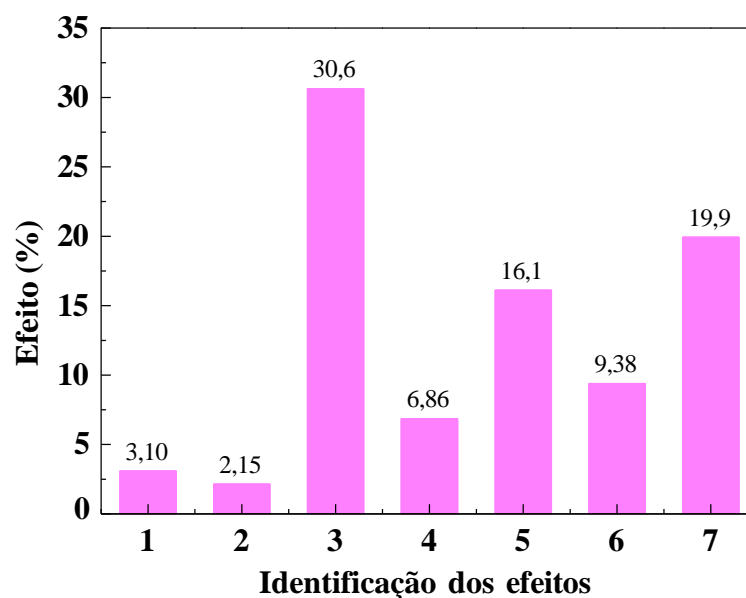
A figura 19 mostra a porcentagem que cada efeito exerce sobre o total de efeitos e foi calculado utilizando a equação (9).

$$\text{Porcentagem do efeito} = \frac{\text{Efeito}_1}{\Sigma(\text{Efeitos}^2)} 100 \quad \text{Equação (9)}$$

É possível observar que três efeitos representam grande importância relativa quando comparado aos demais. Esses efeitos são aqueles identificados com os números 3 (variável 3), 7 (interação 123) e 5 (interação 13), 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 nos efeitos totais, positivo de 30,6 %, no sentido de aumentar a degradação do corante, já os efeitos 5 e 7 possui contribuições negativas os efeitos totais.

A figura 19 apresenta o gráfico de probabilidade, onde é possível confirmar que os 3 efeitos (3, 5 e 7) são realmente os mais relevantes pois estão posicionados a certa distância do valor 0 do eixo x (Efeitos). A linha Azul vertical mostra a posição do zero no eixo x as duas linhas verticais vermelhas indicam o intervalo de confiança dos efeitos.

**Figura 19-** Porcentagem de efeitos para planejamento fatorial  $2^3$  realizado para material BC500trat@Fe.

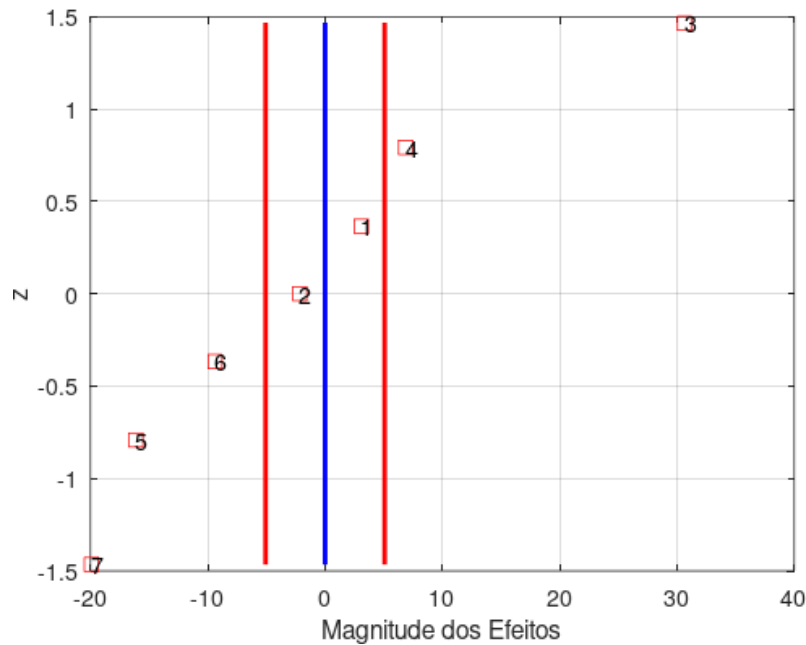


Fonte: Autora (2024)

Na figura 19, probabilidade dos efeitos observa-se que o efeito 3 (relativo à variável 3), 5 (relativo à interação 13) e 7 (relativo à interação 123) estão distantes do intervalo de confiança dos efeitos, delimitado pelas duas linhas verticais vermelhas, confirmando sua importância na degradação catalítica. Além disso, nota-se também que o efeito 1 (variável 1), efeito 2 (variável 2), efeito 4 (interação 12) e o efeito 6 (interação 23) não são importantes, estando localizadas próximas ao zero no eixo x.

Assim é possível verificar que para melhorar a degradação do corante azul de metileno pelo processo Fenton heterogêneo utilizando o catalisador BC500trat@Fe é necessário, idealmente, aumentar a concentração do catalisador, já as variáveis 1 e 2, pH do meio e concentração de peróxido, não apresentaram efeitos significativos para os níveis avaliados, podendo ser fixadas em qualquer condição dentro do intervalo de níveis avaliados.

**Figura 20-** Probabilidade de efeitos para planejamento fatorial  $2^3$  realizado para material BC500trat@Fe

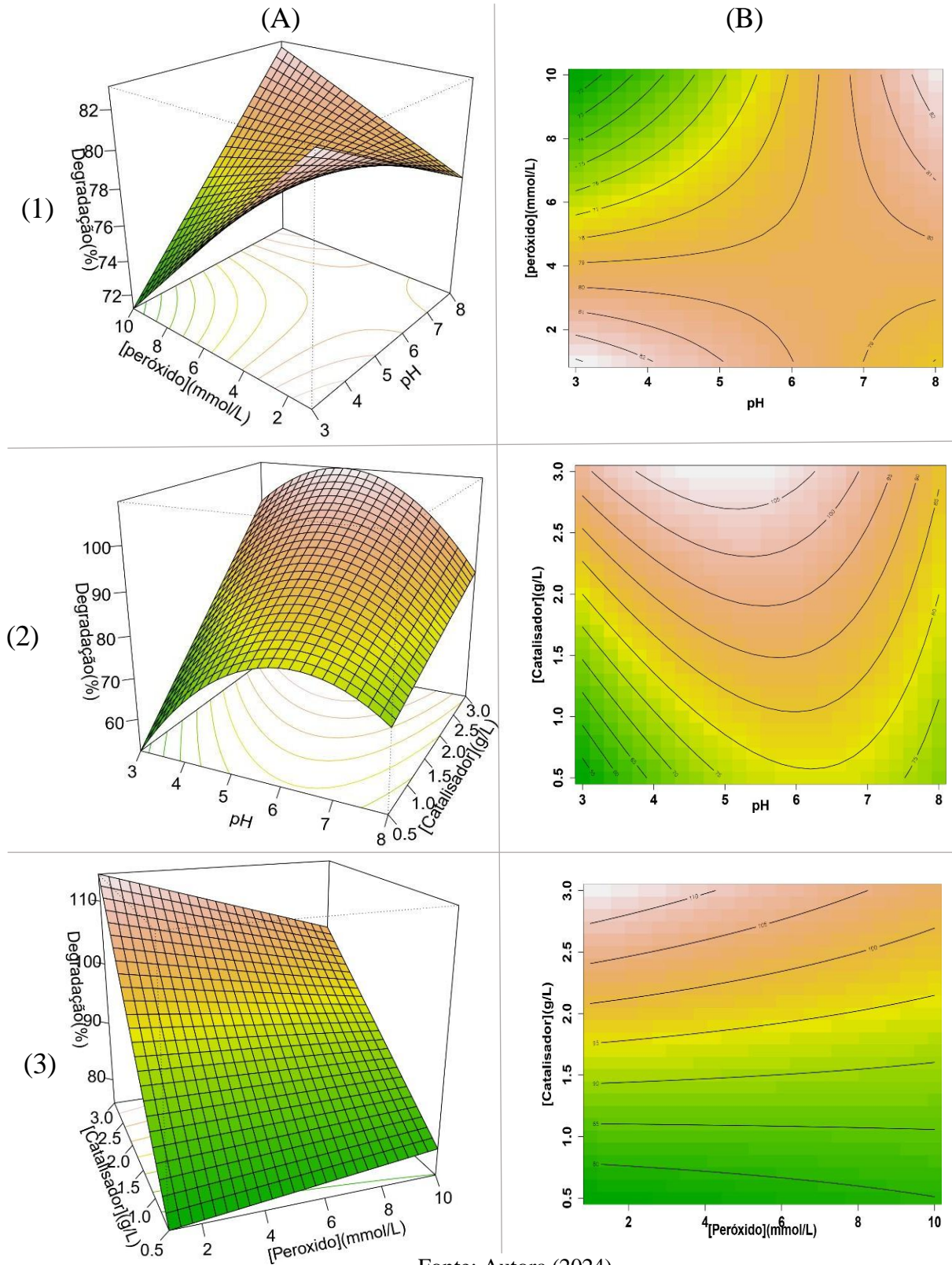


Fonte: Autora (2024)

A Figura 20 apresenta as superfícies de resposta e gráficos de contorno correspondentes para cada par de fatores. Na figura 21 A1 (superfície de resposta) e 21 B2 (gráfico de contorno), que apresenta o efeito das interações da concentração de  $H_2O_2$  e pH na degradação catalítica, nota-se que essas variáveis mantidas em níveis baixos, proporcionam maior degradação do corante. Contudo, avaliando a superfície de resposta (Figura 21 A2) e gráfico de contorno (Figura 21 B2) que retratam o efeito da interação entre as variáveis concentração do catalisador BC500tat@Fe nota-se a predominância do efeito da concentração de BC500trat@Fe no sistema, e que para um valor de pH igual a 5,50 e a concentração mais elevada do catalisador proporcionam maiores valores de degradação do corante azul de metileno.

Avaliando a superfície de resposta (Figura 21 A3) e o gráfico de contorno (Figura 21 B3) que retrata a interação dos efeitos da concentração do catalisador BC500tat@Fe com a concentração de  $H_2O_2$ , nota-se novamente a predominância do efeito da concentração de do catalisador na degradação do corante, onde mantida a concentração do catalisador em níveis mais altos e a concentração de peróxido em níveis mais baixos ocorre maior degradação do corante azul de metileno.

**Figura 21-** Superfície de resposta (A) e gráficos de contorno (B) para degradação do corante azul de metileno pelo catalisador BC500trat@Fe em função das interações: pH:[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>](1); pH: [BC500trat@Fe (2) e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: [BC500trat@Fe (3)

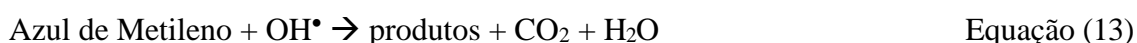
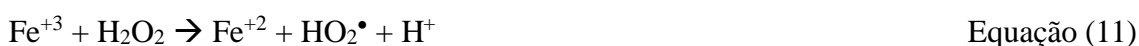


Assim, com base nos resultados do planejamento experimental, a degradação do corante azul de metileno utilizando o catalisador BC500trat@Fe apresentou condições experimentais otimizadas, pH= 5,50 (ponto central), concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1,0 mmol L<sup>-1</sup> (nível baixo) e concentração de catalisador 3,0 g L<sup>-1</sup> (nível alto). Essas condições foram utilizadas nos próximos experimentos.

## 5.5 ESTUDO CINÉTICO

O estudo da cinética de uma reação é fundamental para a investigação do mecanismo de funcionamento de um catalisador, para determinação da 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.

O processo Fenton heterogêneo, utilizando o catalisador BC500trat@Fe, destaca-se os íons ferrosos e o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para geração de radicais hidroxila OH•, é considerado rápido e não seletivo na degradação de contaminantes. O processo de geração de radicais livres OH• e degradação do corante azul de metileno, pode ser descrito pelas seguintes equações:



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. Alguns desses modelos são apresentados na tabela 10 (ERTUGAY; ACAR, 2017; SANTANA et al., 2019b).

**Tabela 10-** Equações das leis de velocidades integradas

Ordem zero	$[C] = [C]_0 - k_1t$
Pseudo-primeira ordem	$[C] = [C]_0 e^{-k_2t}$
Pseudo-segunda ordem	$\frac{1}{[C]} = \frac{1}{[C]_0} + k_3t$
BMG	$\frac{t}{[1 - (c_0)]} = m + bt$

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 ERTUGAY; ACAR (2017)

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 (BENKAYBA et al., 2023; KAICHOUH et al., 2008; SANTANA et al., 2023; WANG et al., 2022). 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 (14).

$$\frac{d[X]}{dt} = -k [X][OH^*] \quad \text{Equação (14)}$$

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

Esta equação (14) descreve uma reação de segunda ordem, dependente das concentrações de X e de  $\bullet\text{OH}$ . Porém, como é admitido um excesso de radicais  $\bullet\text{OH}$ , os termos  $k$  e  $[\bullet\text{OH}]$  tornam-se uma única constante, então chamada constante de velocidade de degradação aparente ( $k_{\text{app}}$ ), que descreve uma lei de velocidade de pseudo-primeira ordem (Equação 15).

$$[X] = [X_0]e^{-k_{\text{app}}t} \quad \text{Equação (15)}$$

Um outro modelo de múltiplo estágio utilizado 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, 2022a).

$$\frac{t}{[1 - (\frac{C}{C_0})]} = m + bt \quad \text{Equação (16)}$$

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, 2022b; 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 17 e 18, respectivamente:

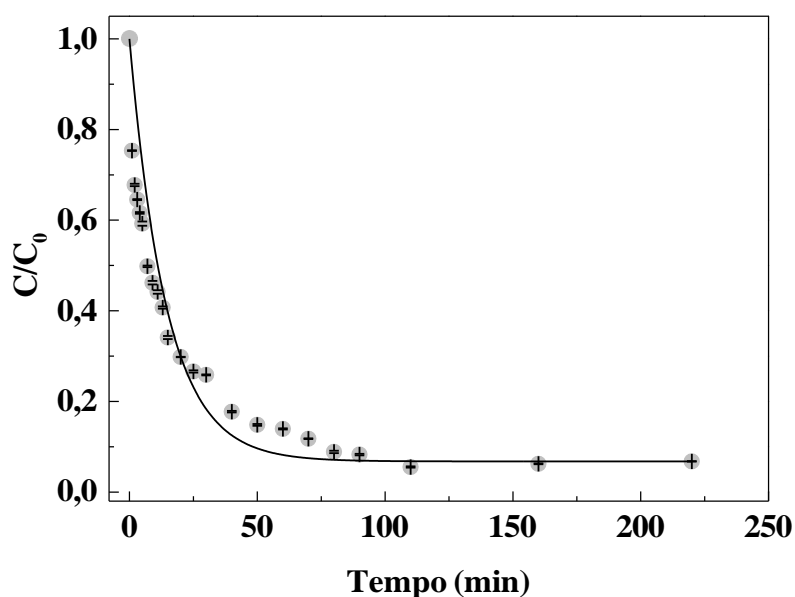
$$\frac{dC}{dt} = -C_0 \left(\frac{1}{m}\right) \quad \text{em } t \rightarrow 0 \quad \text{Equação (17)}$$

$$C = C_0 \left(1 - \frac{1}{b}\right) \quad \text{em } t \rightarrow \text{valores maiores} \quad \text{Equação (18)}$$

A partir das Equações (15) e (16) 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 BC500trat@Fe, nas condições otimizadas em função do tempo.

**Figura 22-** Degradação do azul de metileno pelo catalisador BC500tat@Fe em função do tempo. Condições experimentais:  $\text{pH} = 5,50$ ;  $[\text{BC500trat@Fe}] = 3 \text{ g L}^{-1}$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$



Fonte: Autora (2024)

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, pseudo-segunda ordem e pelo modelo de múltiplo estágio (BEHNAJADY; MODIRSHAHLA; GHANBARY, 2007). Nesse sentido, foram aplicados os modelos aos dados experimentais e os resultados para modelagem estão apresentados na figura 23 e tabela 11.

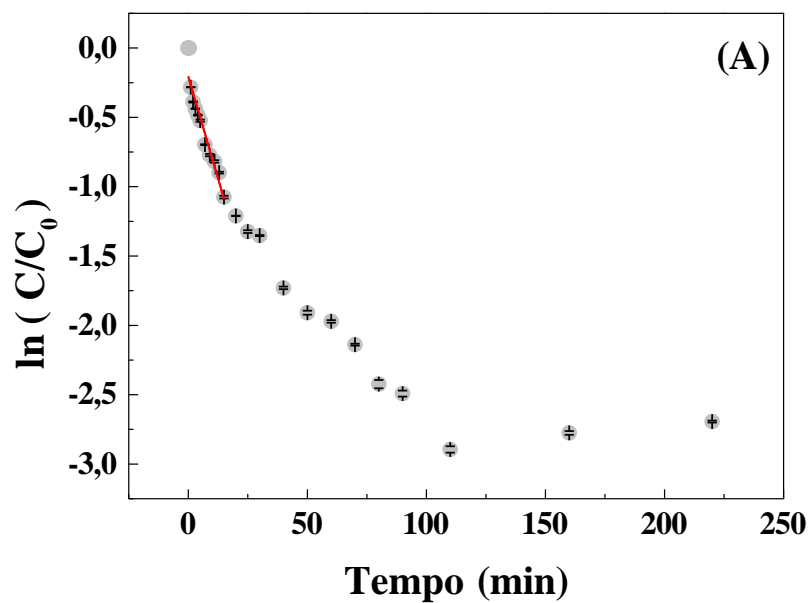
**Tabela 11-** Parâmetros da modelagem matemática para os dados experimentais da degradação do corante azul de metileno pelo catalisador BC500trat@Fe em função do tempo.

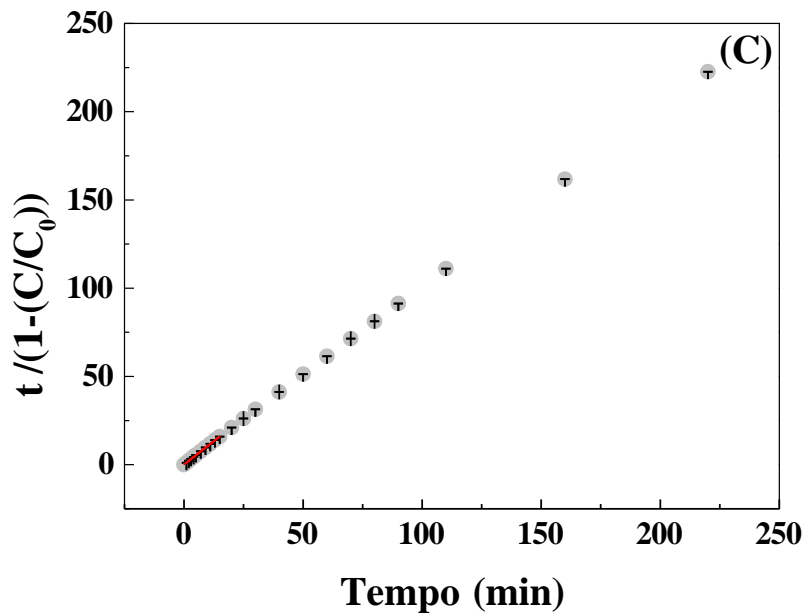
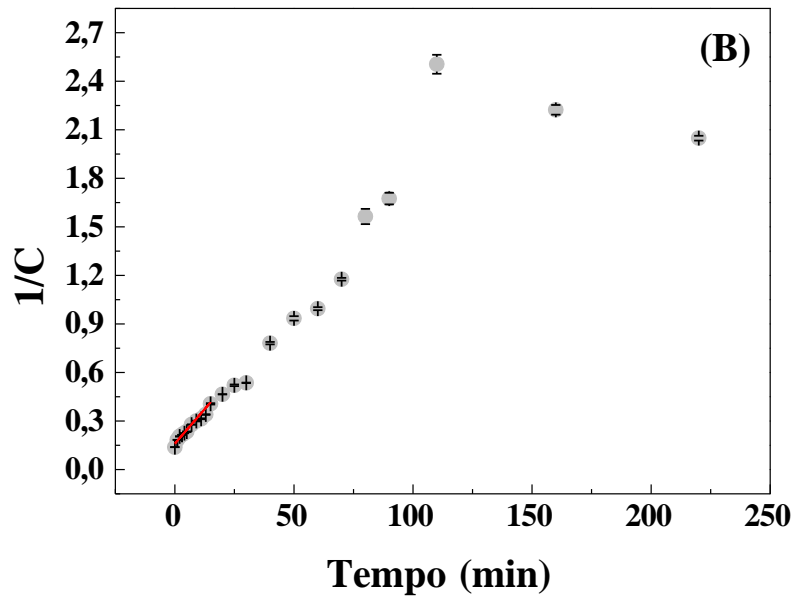
Modelo	$R^2$	$F_{\text{Calculado}}$	a	b
Pseudo-primeira ordem	0,92163	211,62	-0,0588	-0,2056
Pseudo-segunda ordem	0,88171	141,57	0,01701	0,16007
BMG	0,9997	62059	1,06138	0,14259

$R^2$ = coeficiente de determinação do modelo;  $F_{\text{calculado}}$  = valor do parâmetro F da análise de variância referente a modelagem matemática;  $F_{\text{tabelado}}$  ( $\alpha = 0,05$ ; GL para  $n = 20$ ) = 4,35; a = coeficiente angular e b= coeficiente linear do modelo linearizado.

Fonte: Autora (2024)

**Figura 23-** gráficos dos modelos lineares de pseudo-primeira ordem (A), pseudo-segunda ordem (B) e modelo BMG (C).





Fonte: Autora (2024)

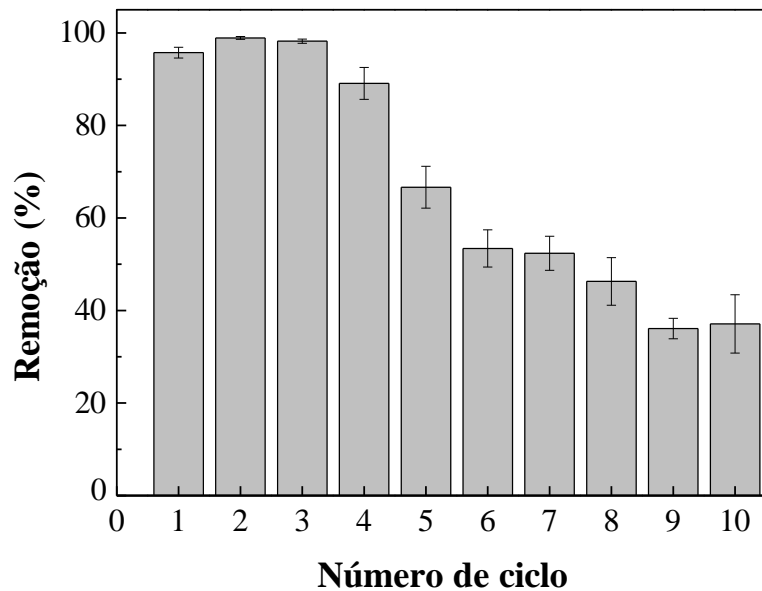
Fundamentado nos valores do coeficiente de determinação do modelo ( $R^2$ ) e no valor do  $F_{\text{calculado}}$  comparado ao  $F_{\text{tabelado}}$ , quanto mais próximo de 1,0 for o  $R^2$  e quanto maior for o  $F_{\text{calculado}}$  em relação ao  $F_{\text{tabelado}}$  mais adequado é o modelo matemático para explicar o comportamento dos dados experimentais, verifica-se que o modelo BMG (Equação 17) é o mais adequado para descrever a cinética de reação da degradação catalítica do azul de metileno pelo catalisador BC500trat@Fe.

## 5.6 REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR

A investigação da viabilidade econômica e ambiental de um material, como um catalisador heterogêneo pode ser investigada através do estudo de reuso. Esta etapa, é de grande importância nos processos químicos sustentáveis. A reutilização de catalisadores do tipo Fenton heterogêneo impregnados com metais, como o ferro, pode reduzir significativamente os custos operacionais de processos industriais, além de minimizar a geração de resíduos, pois, é possível recuperar o catalisador ao final do processo (SHRESTHA et al., 2022)

Na literatura é apontado que, estudos de reuso permitem avaliar a estabilidade estrutural e atividade catalítica do catalisador após múltiplos ciclos de reação, assim como a identificação de possíveis perdas de eficiência ou lixiviação dos componentes, como o ferro. Esses fatores são fundamentais para que o catalisador mantenha seu desempenho ao longo do tempo (ciclo), contribuindo para o desenvolvimento de uma tecnologia mais verde (RAMOS et al., 2022)

**Figura 24-** Eficiência de reusabilidade do catalisador BC500trat@Fe aplicado na descoloração do corante azul de metileno.



Fonte: Autora (2024)

De acordo com a figura 24 é possível observar que inicialmente, a eficiência de remoção é alta, alcançando cerca de 100% nos primeiros três ciclos, o que indica que o catalisador, BC500trat@Fe, tem uma excelente capacidade de degradação ou descoloração frente ao contaminante. No entanto, a partir do quarto ciclo, a eficiência começa a cair

significativamente, caindo para aproximadamente 60% no quinto ciclo e diminuindo gradativamente nos ciclos seguintes, até atingir cerca de 20% no décimo ciclo.

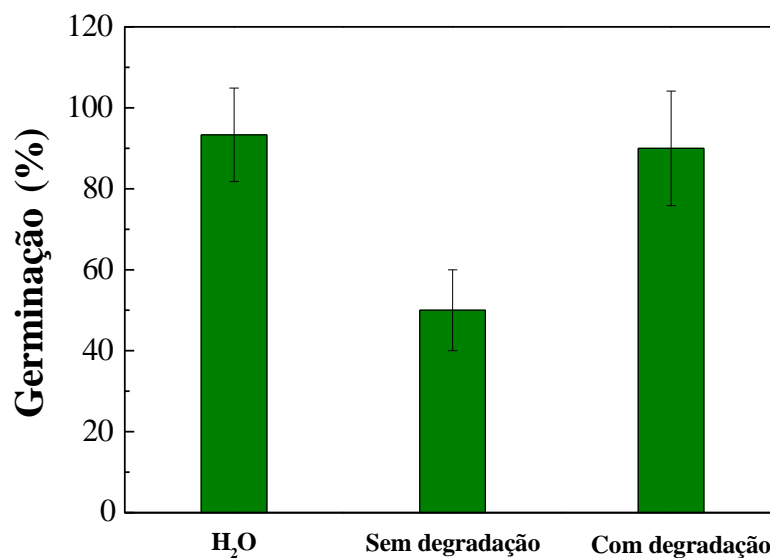
Essa queda na eficiência ao longo dos ciclos sugere uma provável desativação do catalisador, possivelmente devido ao envenenamento da superfície ativa, lixiviação do ferro impregnado ou acúmulo de subprodutos na superfície do catalisador. Esses fatores podem limitar a reatividade do catalisador, impactando sua capacidade de gerar radicais livres necessários para a reação Fenton no processo de degradação de contaminantes (AKINREMI et al., 2020; RASHID; BALE; HUDDERSMAN, 2023)

## **5.7 ENSAIO DE FITOTOXICIDADE USANDO SEMENTE DE ALFACE**

A realização de um ensaio de fitotoxicidade utilizando sementes de alface (*Lactuca sativa*) é essencial para avaliar o impacto ambiental de catalisadores heterogêneos, como o biochar da casca do café impregnado com ferro, empregados em processos de degradação. Esse tipo de teste permite investigar a possível toxicidade residual que o catalisador ou seus subprodutos podem apresentar após múltiplos ciclos de uso. Além disso, as sementes de alface são amplamente reconhecidas como bioindicadores sensíveis devido à sua rápida germinação e alta resposta a contaminantes. Considera-se que durante o processo de germinação ocorrem inúmeros processos fisiológicos, os quais a presença de uma substância com potencial tóxico pode interferir no desenvolvimento ou sobrevivência da planta (BAPTISTTELLA et al., 2021).

Na figura 25, são apresentados os porcentagem de germinação da semente de alface em três ambientes: Em somente água, denominado de controle; em solução com o contaminante sem o processo Fenton e na presença do processo Fenton. É na figura 26, são apresentados o comprimento das radículas nas mesmas condições.

**Figura 25-** Controle da germinação da *Lactuca sativa* no ambiente controle, antes e depois do processo de degradação



Fonte: Autora (2024)

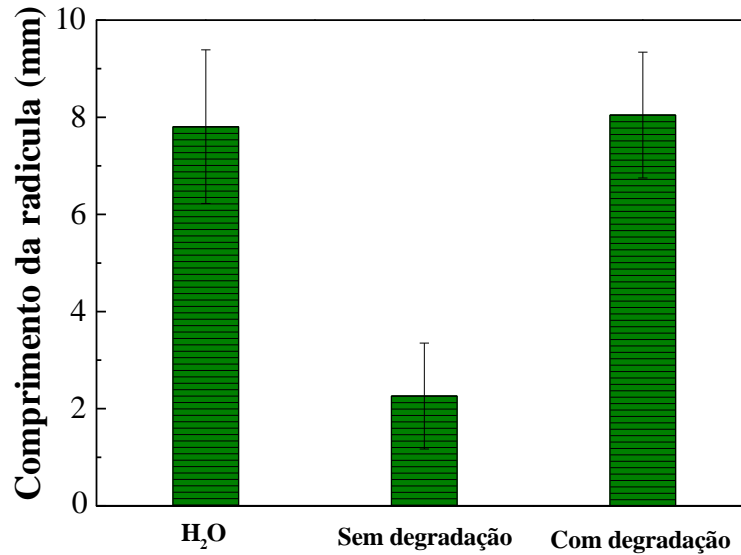
Notem, como no controle as sementes apresentaram a mais alta germinação, sugerindo que o ambiente é ideal para o desenvolvimento das sementes, o que era esperado. Enquanto que, no processo antes da degradação a redução foi significativa em relação ao controle, cerca de 40%, sugerindo que os compostos presentes inicialmente no material possuem efeitos fitotóxicos, inibindo o crescimento das sementes. Após o processo de degradação, é observado que a germinação é recuperada em cerca de 80%, indicando que o processo de degradação do contaminante foi bem sucedido, indicando que o catalisador e seus subprodutos são seguros para o ambiente, e como o tratamento de degradação impacta a toxicidade residual no material tratado.

A coluna referente ao controle com água mostra um comprimento de radícula em torno de 8 mm, o que é esperado em um ambiente ideal para a germinação. Por outro lado, as sementes expostas à amostra sem degradação apresentam um crescimento significativamente reduzido, com a radícula medindo aproximadamente 3 mm, sugerindo a presença de compostos tóxicos ou inibidores de crescimento que não foram decompostos.

Já a condição com degradação, após o processo catalítico, apresenta uma recuperação do crescimento da radícula, aproximando-se dos valores observados no controle (cerca de 8

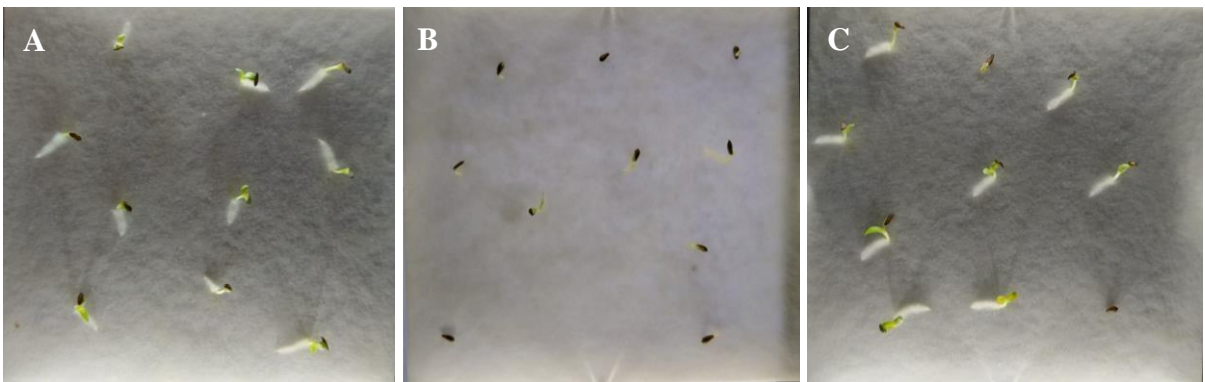
mm). Isso indica que o processo de degradação foi eficiente em reduzir ou eliminar os compostos tóxicos presentes, permitindo um desenvolvimento normal das plantas.

**Figura 26-** Comprimento da radícula da *Lactuca sativa* no ambiente controle, antes e depois do processo de degradação.



Fonte: Autora (2024)

**Figura 27-** Imagens das germinações: Controle (A), antes da degradação (B) e após degradação (C)



Fonte: Autora (2024)

Dessa forma, os resultados obtidos indicam que o processo de degradação foi eficiente na redução da toxicidade residual do material tratado, permitindo a recuperação da germinação e do crescimento das plântulas de *Lactuca sativa*. A comparação entre as condições antes e após a degradação demonstra que os compostos inicialmente presentes no material possuem efeitos

fitotóxicos, inibindo o desenvolvimento das sementes. No entanto, após o tratamento catalítico, observa-se a recuperação significativa desses parâmetros, sugerindo que o processo foi bem-sucedido na remoção ou neutralização dos compostos tóxicos. Esses achados ressaltam a relevância da degradação como estratégia para minimizar impactos ambientais, promovendo um ambiente mais seguro para o crescimento vegetal e contribuindo para o avanço de metodologias sustentáveis de remediação.

## 6 CONCLUSÃO

O material utilizado nesse trabalho como material foi o resíduo do fruto do cafeeiro (casca de café), um material natural que possui vantagens devido ao seu baixo custo, fácil aquisição, contribuição com a química ambiental. A partir deste material, foi possível a obtenção do material pirolisado em condições controladas O *biochar*, teve a sua superfície do material modificada através de tratamento com ácido nítrico e impregnação de ferro a sua estrutura, a fim de promover a síntese do catalisador heterogêneo do tipo Fenton. O ensaio catalítico realizado com o propósito de promover a síntese do catalisador com maior degradação frente ao corante azul de metileno, sendo o BC500trat@Fe que apresentou maior taxa de degradação.

Neste contexto, o catalisador sintetizado foi caracterizado por IV, sendo possível inferir que os grupos funcionais presentes no material *in natura* são preservados após a modificação dos materiais percussores (BC500, BC500trat e BC500trat@Fe), favorecendo a degradação do corante azul de metileno. Também caracterizado por EDX e DRX, é possível identificar que se trata de um material amorfo e picos provenientes da celulose são observados no material *in natura*, quanto aos seus percussores. No qual, foi identificado pico que pode ser atribuído a formação de  $Fe_3O_4$ , evidenciado em BC500trat@Fe, corroborando que a impregnação por ferro foi bem-sucedida.

Analisando o gráfico de distribuição de espécies do azul de metileno é o pHPCZ, indica que tanto do material empregado como suporte, BC500trat, quanto o catalisador, BC500trat@Fe obtiveram resultados próximos ao  $pH = 7,00$ . Conclui-se que a incorporação por ferro, pouco altera o pH do material.

Os parâmetros avaliados (concentração do catalisador, concentração de peróxido de hidrogênio e pH) foram otimizados a partir de um planejamento fatorial  $2^3$ , em que foi possível verificar que para uma melhora na degradação do corante, o aumento na concentração do catalisador é crucial, sendo está o efeito que mais contribuiu. Ao passo que o pH é concentração de peróxido não mostraram efeitos tão significados. Com base nos resultados as condições experimentais otimizadas foram fixadas em  $pH = 5,50$  (ponto central), concentração de  $H_2O_2$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  (nível baixo) e concentração de catalisador  $3,0 \text{ g L}^{-1}$  (nível alto).

No estudo cinético, de acordo com modelos propostos: ordem zero, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e pelo modelo de múltiplo estágio, o que mais se adequou foi

o de múltiplo estágio ou BMG com valor de  $R^2 = 0,999$ , sendo o mais adequado para descrever a cinética de degradação catalítica do corante pelo catalisador BC500trat@Fe.

Portanto, de acordo com os resultados obtidos é possível concluir que o catalisador apresenta as condições necessárias para a degradação do corante azul de metileno, em condições otimizadas, visando o tratamento ambiental.

## 7 ATIVIDADES ACADÊMICAS RELEVANTES REALIZADAS

- ✓ Participação na comissão de organização da SBQ – Centro Oeste (2023);
- ✓ Apresentação de trabalho oral na SBQ – Centro Oeste: Titulação em fluxo-batelada com detecção baseado em filmes digitais para determinação da acidez de solo (2023);
- ✓ Apresentação de pôster na SBQ – Centro Oeste: Titulação em fluxo-batelada com detecção baseado em filmes digitais para determinação da acidez de solo (2023);
- ✓ Apresentação de pôster na SBQ – Centro Oeste: Determinação de fósforo e C-lábil em amostras de solo por imagens digitais obtidas de telefone celular (2023);
- ✓ Participação em curso promovido por ACS Publications: Escrita científica (2023);
- ✓ Participação em curso promovido por PROPESQ – UFCat: Uso de Mendeley para gerenciar referências bibliográficas (2023);
- ✓ Conclusão de disciplinas obrigatórias do PPG – IQ: Química Analítica Avançada (2022), Tópicos especiais em Química Analítica (2023), Seminários em Química (2023) e Estágio em Docência (2024).

## 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.

ADLER, G.; NĘDZAREK, A.; TÓRZ, A. Concentrations of selected metals (NA, K, CA, MG, FE, CU, ZN, AL, NI, PB, CD) in coffee. **Zdravstveno Varstvo**, v. 58, n. 4, 2019.

AKINREMI, C. A. et al. Regeneration of a deactivated surface functionalised polyacrylonitrile supported Fenton catalyst for use in wastewater treatment. **RSC Advances**, v. 10, n. 22, 2020.

AMANIAMPONG, P. N.; JÉRÔME, F. **Catalysis under ultrasonic irradiation: a sound synergy**. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, 2020.

AZANAW, A. et al. Textile effluent treatment methods and eco-friendly resolution of textile wastewater. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 6, 2022.

BABA, Y. et al. Hydroxyl radical generation in the photo-fenton process: Effects of carboxylic acids on iron redox cycling. **Chemical Engineering Journal**, v. 277, 2015.

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.

BAPTISTTELLA, A. M. S. et al. Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-graphene oxide nanocomposite–synthesis and practical application for the heterogeneous photo-Fenton degradation of different dyes in water. **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, v. 56, n. 2, 2021.

BARTOLI, M.; GIORCELLI, M.; TAGLIAFERRO, A. **A Comprehensive Overview on Biochar-Based Materials for Catalytic Applications**. **Catalysts**, 2023.

BARUAH, J.; DEKA, R. C.; KALITA, E. Greener production of microcrystalline cellulose (MCC) from *Saccharum spontaneum* (Kans grass): Statistical optimization. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 154, 2020.

BAYOMIE, O. S. et al. Novel approach for effective removal of methylene blue dye from water using fava bean peel waste. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, 2020.

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.

BENKAYBA, W. et al. Study of tramadol removal from water by the electro-Fenton process coupled with biological post-treatment: kinetics and energetic evaluation. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, 2023.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. **Review of iron-free Fenton-like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in advanced oxidation processes.** **Journal of Hazardous Materials**, 2014.

BRASIL. Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA N° 357, de 17 de Março de 2005. **Diário Oficial da União**, v. 53, 2005.

BRILLAS, E. **A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies.** **Chemosphere**, 2020.

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, L. et al. A Robust Flow-Through Platform for Organic Contaminant Removal. **Cell Reports Physical Science**, v. 2, n. 1, 2021.

CHEN, X. L. et al. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> functionalized biochar as a heterogeneous catalyst for dyes degradation in water under Fenton processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, 2020.

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.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA n° 430, de 13 de Maio de 2011.** *Diário Oficial da União*, 2011.

COUTO, A. M. et al. Qualidade do carvão vegetal de Eucalyptus e Corymbia produzido em diferentes temperaturas finais de carbonização. **Scientia Forestalis**, v. 43, n. 108, 1 dez. 2015.

CRINI, G.; LICHTFOUSE, E. **Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment.** *Environmental Chemistry Letters*, 2019.

DE LUNA, M. D. G. et al. Kinetics of acetaminophen degradation by Fenton oxidation in a fluidized-bed reactor. **Chemosphere**, v. 90, n. 4, 2013.

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, 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.

EL-AZAZY, M.; EL-SHAFIE, A. S.; MORSY, H. Biochar of spent coffee grounds as per se and impregnated with tio<sub>2</sub>: Promising waste-derived adsorbents for balofloxacin. **Molecules**, v. 26, n. 8, 2021.

ERTUGAY, N.; ACAR, F. N. Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, 2017.

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.

FERNÁNDEZ, J. V. et al. Use of Unmodified Coffee Husk Biochar and Ashes as Heterogeneous Catalysts in Biodiesel Synthesis. **Bioenergy Research**, v. 16, n. 3, 2023.

FERNANDEZ-PEREZ, A.; MARBAN, G. Visible light spectroscopic analysis of methylene blue in water; what comes after dimer? **ACS Omega**, v. 5, n. 46, 2020.

FETHIZA TEDJANI, C.; BEN MYA, O.; REBIAI, A. Isolation and characterization of cellulose from date palm tree spathe sheath. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 17, 2020.

FU, B. et al. **Biochar oxytetracycline sorption** *BioResources*. [s.l: s.n.].

FU, C. et al. New insights into the degradation and detoxification of methylene blue using heterogeneous-Fenton catalyzed by sustainable siderite. **Environmental Research**, v. 216, 2023.

GANIYU, S. O.; ZHOU, M.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. **Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment. Applied Catalysis B: Environmental**, 2018.

GARCÍA-ESPINOZA, J. D. et al. Photo-assisted electrochemical advanced oxidation processes for the disinfection of aqueous solutions: A review. **Chemosphere**, v. 274, 2021.

GONZÁLEZ, C. et al. Study of highly furfural-containing refinery wastewater streams using a conventional homogeneous Fenton process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, 2021.

GUIMARÃES, T. et al. Biochars obtained from arabica coffee husks by a pyrolysis process: Characterization and application in Fe(ii) removal in aqueous systems. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 8, 2020.

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.

GUZMÁN-DUQUE, F. L. et al. Relationship between anode material, supporting electrolyte and current density during electrochemical degradation of organic compounds in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 278, 2014.

HAGEMANN, N. et al. **Activated carbon, biochar and charcoal: Linkages and synergies across pyrogenic carbon's ABCs. Water (Switzerland)**, 2018.

HAPANI, U.; HIGHLAND, H.; GEORGE, L. B. Eco-friendly extraction and characterization of cellulose from fenugreek (*Trigonella foenum-gracum* L.) stem. **Journal of Experimental Biology and Agricultural Sciences**, v. 8, n. 4, 2020.

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.

HUANG, Y. F. et al. Heterogeneous Fenton oxidation of trichloroethylene catalyzed by sewage sludge biochar: Experimental study and life cycle assessment. **Chemosphere**, v. 249, 2020.

HUGGINS, T. M. et al. Granular biochar compared with activated carbon for wastewater treatment and resource recovery. **Water Research**, v. 94, 2016.

ISLAM, M. A. et al. Silver adsorption on biochar produced from spent coffee grounds: validation by kinetic and isothermal modelling. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2022.

JIN, R. et al. Heterogeneous catalysis of FeOOH in-situ loaded biochar for reactive red X-3B: Catalytic mechanism based on Fenton-like system. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 1, 2024.

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.

KAICHOUH, G. et al. Mineralization of herbicides imazapyr and imazaquin in aqueous medium by, Fenton, photo-Fenton and electro-Fenton processes. **Environmental Technology**, v. 29, n. 5, 2008.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. **Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review.** **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2018.

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.

KOSMULSKI, M. pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 337, n. 2, p. 439–448, set. 2009.

KUMAR, V. et al. Ag coated CuS core/shell nanoparticles to harness the full Vis-NIR spectrum for photocatalysis. **Chemical Physics Letters**, v. 807, 2022.

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.

LEOVAC MAĆERAK, A. et al. “Green” nZVI-Biochar as Fenton Catalyst: Perspective of Closing-the-Loop in Wastewater Treatment. **Molecules**, v. 28, n. 3, 2023.

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**, 2021a.

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

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, 2023.

LOULIDI, I. et al. Assessment of Untreated Coffee Wastes for the Removal of Chromium (VI) from Aqueous Medium. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2021, p. 1–11, 9 jun. 2021.

LU, Y. et al. **Coupling solar-driven photothermal effect into photocatalysis for sustainable water treatment**. **Journal of Hazardous Materials**, 2022.

LUO, Z. et al. Novel insights into the adsorption of organic contaminants by biochar: A review. **Chemosphere**, v. 287, 2022.

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.

MADHAV, S. et al. A review of textile industry: Wet processing, environmental impacts, and effluent treatment methods. **Environmental Quality Management**, v. 27, n. 3, 2018.

MARTÍNEZ-PACHÓN, D. et al. Photo-electro-Fenton process applied to the degradation of valsartan: Effect of parameters, identification of degradation routes and mineralization in combination with a biological system. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, 2018.

MARTÍNEZ-PACHÓN, D. et al. Treatment of two sartan antihypertensives in water by photo-electro-Fenton using BDD anodes: Degradation kinetics, theoretical analyses, primary transformations and matrix effects. **Chemosphere**, v. 270, 2021.

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.

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

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

NARANJO-TOVAR, D. et al. Procesos Fenton como tratamiento complementario para la remoción de tensoactivos y coliformes de aguas residuales domésticas. **Ingeniare. Revista chilena de ingeniería**, v. 29, n. 2, 2021.

NAVARRO, N. M. et al. Effect of ultrasonic frequency on the mechanism of formic acid sonolysis. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 9, 2011.

NEWBURY, D. E.; RITCHIE, N. W. M. **Electron-Excited X-ray Microanalysis by Energy Dispersive Spectrometry at 50: Analytical Accuracy, Precision, Trace Sensitivity, and Quantitative Compositional Mapping. Microscopy and Microanalysis**, 2019.

NGUGI, K.; ALUKA, P.; MAINA, D. Variation of mineral micronutrient elements in Robusta coffee (*Coffea canephora* Pierre ex A. Froehner) as measured by energy dispersive X-ray fluorescence. **Annual Research and Review in Biology**, v. 9, n. 2, 2016.

NICODEMOS RAMOS, M. D.; SOUSA, L. A.; AGUIAR, A. Effect of cysteine using Fenton processes on decolorizing different dyes: a kinetic study. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 43, n. 1, 2022a.

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. 2022b.

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

NOTTROT, A.; KLEISSL, J.; WASHOM, B. Energy dispatch schedule optimization and cost benefit analysis for grid-connected, photovoltaic-battery storage systems. **Renewable Energy**, v. 55, 2013.

PARK, J. H. et al. Degradation of Orange G by Fenton-like reaction with Fe-impregnated biochar catalyst. **Bioresource Technology**, v. 249, 2018.

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.

PENG, X. et al. Cu/Fe co-modified nitrogen self-doped biochar as a heterogeneous Fenton-like catalyst for degradation of organic pollutants: Synthesis, performance, and mechanistic study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 5, 2023.

PEREIRA, F.; PEREIRA-FILHO, E. APLICAÇÃO DE PROGRAMA COMPUTACIONAL LIVRE EM PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS: UM TUTORIAL. **Química Nova**, v. 2018, 2018.

PREETHI et al. Recent progress in mineralization of emerging contaminants by advanced oxidation process: A review. **Environmental Pollution**, v. 341, p. 122842, 15 jan. 2024.

RAMOS, R. et al. **Metal-Supported Biochar Catalysts for Sustainable Biorefinery, Electrocatalysis and Energy Storage Applications: A Review**. *Catalysts*, 2022.

RASHID, S.; BALE, D.; HUDDERSMAN, K. Application of Supported Fenton and Fenton-Like Catalysts in the Degradation of Pharmaceuticals in Wastewater—A Review of New Technologies in the Last Decade. Em: [s.l: s.n.].

ROTT, E. et al. Removal of emerging contaminants and estrogenic activity from wastewater treatment plant effluent with UV/chlorine and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation treatment at pilot scale. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 5, 2018.

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.

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

SAIANAND, G. et al. **Conducting polymer based visible light photocatalytic composites for pollutant removal: Progress and prospects. Environmental Technology and Innovation**, 2022.

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.

SAINI, B. S.; KAUR, R. X-ray diffraction. Em: **Handbook of Modern Coating Technologies: Advanced Characterization Methods**. [s.l: s.n.].

SAMUEL OLUGBENGA, O. et al. Biomass-derived biochar in wastewater treatment- a circular economy approach. **Waste Management Bulletin**, v. 1, n. 4, 2024.

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, 2019a.

SANTANA, R. M. DA R. et al. Degradation of Textile Dyes Employing Advanced Oxidative Processes: Kinetic, Equilibrium Modeling, and Toxicity Study of Seeds and Bacteria. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 230, n. 6, 2019b.

SANTANA, R. M. DA R. et al. Efficient microbial cellulose/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite for photocatalytic degradation by advanced oxidation process of textile dyes. **Chemosphere**, v. 326, 2023.

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

SHIN, J.; BAE, S.; CHON, K. Fenton oxidation of synthetic food dyes by Fe-embedded coffee biochar catalysts prepared at different pyrolysis temperatures: A mechanism study. **Chemical Engineering Journal**, v. 421, 2021.

SHRESTHA, P. et al. Role of Metals in Biochar Production and Utilization in Catalytic Applications: A Review. **Waste and Biomass Valorization**, v. 13, n. 2, 2022.

SILVA, F. A. et al. ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PREPARADO A PARTIR DA CASCA DO TAMBORIL (*Enterolobium contortisiliquum*). **Quimica Nova**, v. 47, n. 3, 2024.

SINGH, A. K.; CHAUBEY, A. K.; KAUR, I. Remediation of water contaminated with antibiotics using biochar modified with layered double hydroxide: Preparation and performance. **Journal of Hazardous Materials Advances**, v. 10, 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.

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

TEAM, R. C. R Core Team 2023 R: A language and environment for statistical computing. R foundation for statistical computing. <https://www.R-project.org/>. **R Foundation for Statistical Computing**, 2023.

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.

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.

WANG, C.; SUN, R.; HUANG, R. Highly dispersed iron-doped biochar derived from sawdust for Fenton-like degradation of toxic dyes. **Journal of Cleaner Production**, v. 297, 2021.

WANG, J. et al. Coupling-promoted oxidative degradation of organic micropollutants by iron oxychloride (FeOCl) with dual active sites. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 9, 2022.

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

WANG, X. et al. Recent advances in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-based advanced oxidation processes for removal of antibiotics from wastewater. **Chinese Chemical Letters**, v. 34, n. 3, 2023.

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.

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

XIN, S. et al. High efficiency heterogeneous Fenton-like catalyst biochar modified CuFeO<sub>2</sub> for the degradation of tetracycline: Economical synthesis, catalytic performance and mechanism. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 280, 2021.

YANG, C. et al. Highly efficient photocatalytic degradation of methylene blue by P2ABSA-modified TiO<sub>2</sub> nanocomposite due to the photosensitization synergetic effect of TiO<sub>2</sub> and P2ABSA. **RSC Advances**, v. 7, n. 38, 2017.

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

YE, G. et al. Magnetic sludge-based biochar derived from Fenton sludge as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for degrading Methylene blue. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 2, 2022.

YU, S. et al. A review on recent advances of biochar from agricultural and forestry wastes: Preparation, modification and applications in wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 1, p. 111638, 1 fev. 2024.

ZENG, S.; KAN, E. FeCl<sub>3</sub>-activated biochar catalyst for heterogeneous Fenton oxidation of antibiotic sulfamethoxazole in water. **Chemosphere**, v. 306, 2022.

ZHANG, S. et al. Mechanism of Heterogeneous Fenton Reaction Kinetics Enhancement under Nanoscale Spatial Confinement. **Environmental Science and Technology**, v. 54, n. 17, 2020.

ZHANG, X. et al. Effects of pyrolysis temperature on biochar's characteristics and speciation and environmental risks of heavy metals in sewage sludge biochars. **Environmental Technology and Innovation**, v. 26, 2022.

ZHANG, Y. et al. Hierarchically-structured SiO<sub>2</sub>-Ag@TiO<sub>2</sub> hollow spheres with excellent photocatalytic activity and recyclability. **Journal of Hazardous Materials**, v. 354, 2018.

ZHANG, Z. et al. Magnetic biochar pyrolyzed from municipal sludge for Fenton-like degradation of thiamethoxam: Characteristics and mechanism. **Journal of Water Process Engineering**, v. 51, 2023.

ZULHIPRI; ERDAWATI; PURWANTO, A. **Development of technology vermicompost production for the coffee plant Industry**. Journal of Physics: Conference Series. **Anais...**2021.

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.