



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia – FACET
Programa de Pós-Graduação em Química
Grupo de Eletrocatalise e Tecnologia Eletroquímica – GETE

**AVALIAÇÃO DA PROPRIEDADE FOTOCATALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS DE
HIDROXIAPATITA DOPADAS COM $\text{Fe}_3\text{O}_4@W^{6+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@W^{6+}$ APLICADAS NA
DEGRADAÇÃO DE CORANTES**

Fausto Eduardo Bimbi Junior

Dourados - MS
2021

Fausto Eduardo Bimbi Junior

**AVALIAÇÃO DA PROPRIEDADE FOTOCATALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS DE
HIDROXIAPATITA DOPADAS COM $\text{Fe}_3\text{O}_4@W^{6+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@W^{6+}$ APLICADAS NA
DEGRADAÇÃO DE CORANTES**

Defesa de mestrado, apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Grande Dourados, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Willyam Róger Padilha Barros

Agradecimentos

Primeiramente agradeço ao meu orientador Willyam Róger Padilha Barros, pelo empenho dedicado à elaboração deste trabalho, sempre se esforçando ao máximo para que o projeto alcançasse seu máximo potencial, abdicando seu tempo e demonstrando extrema paciência para que minha jornada acadêmica sempre estivesse em evolução.

Agradeço aos meus pais pelo amor, incentivo e apoio incondicional. Levo a frase: “mais importante do que o amor que meus pais me transmitiram é a inspiração que sempre me deram para realizar meus sonhos e alcançar a felicidade” como um lema da minha vida.

Agradeço às minhas avós, principalmente minha avó materna. Imensa gratidão por seu apoio, amor e conselhos vó Luzia, sei que não está mais presente fisicamente, mas seu propósito sempre estará comigo, me motivando e inspirando a ser uma pessoa melhor. Não há nenhuma pessoa que merece mais esta dedicação que a senhora!

Agradeço a todos os meus amigos Marcos Bernazzoli de Assis, José Tavares Junior, Luis Gustavo Mendes, Thais Melissa Santos, Beatriz Anjos, Michele B. dos Santos Pereira, Pâmela Caires, Eduarda Perrud, Alexia Fortunato, Jeniffer Meyer, Beth Martorelli, Thiago Santos Almeida, Leticia Alves, Amanda Caroline Pinheiro Nava, Estefane Isis, Mayara Ferreira, Douglas Emanuel, Kamilly Fagundes, Matheus Benites e João Vitor Rocha que acompanharam esta etapa na minha vida, sem vocês o caminho seria mais longo e tortuoso, afinal quem tem um amigo, tem tudo!

Agradeço aos meus amigos do meu grupo de pesquisa (GETE), em especial a Camila Garcia Neves e Maria Lobato por terem me ajudado tanto nessa etapa que está sendo concluída.

Agradeço aos meus primos Guilherme A. O. A. Silva, Mariana Guimarães, Beatriz R. Gon, Gabriel Berti, Victor Hugo Assunção, a minha amiga Jéssica Marques e ao meu irmão Fabrício C. O. Bimbi, que mesmo estando a mais de 700 km de distância (Araçatuba-SP), conseguiram me manter sempre próximo deles!

Agradeço a CAPES pela bolsa concedida.

Por fim eu agradeço a Deus por ter me guiado neste percurso da minha vida acadêmica pois, em tempos sombrios para a ciência é necessário que a luz da educação e do conhecimento direcione a humanidade para um futuro melhor.

“Para viver a vida, você precisa de problemas. Se você tiver tudo o que deseja no minuto em que deseja, qual é o sentido de viver?”

(Autor desconhecido)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

B611a Bimbi Junior, Fausto Eduardo

AVALIAÇÃO DA PROPRIEDADE FOTOCATALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS DE HIDROXIAPATITA DOPADAS COM $\text{Fe}_3\text{O}_4@W_6+/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@W_6+$ APLICADAS NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES AVALIAÇÃO DA PROPRIEDADE FOTOCATALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS DE HIDROXIAPATITA DOPADAS COM $\text{Fe}_3\text{O}_4@W_6+/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@W_6+$ APLICADAS NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES [recurso eletrônico] / Fausto Eduardo Bimbi Junior. -- 2021.

Arquivo em formato pdf.

Orientador: Willyam Róger Padilha Barros.

Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal da Grande Dourados, 2021.

Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:

<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

1. magnetita. 2. maghemita. 3. foto-Fenton. 4. fotocatalise. I. Barros, Willyam Róger Padilha. II. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA / FACET

Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: **“AVALIAÇÃO DA PROPRIEDADE FOTOCATALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS DE HIDROXIAPATITA DOPADAS COM $\text{Fe}_3\text{O}_4@W^{6+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@W^{6+}$ APLICADAS NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES”**, de autoria de **Fausto Eduardo Bimbi Junior**, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.

Prof. Dr. Willyam Róger Padilha Barros (Orientador-UFGD)
Presidente da Banca Examinadora

Prof. Dr. Thiago Sequinel
Membro Examinador (UFGD)

Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza
Membro Examinador (USP)

Dourados/MS, 12 de julho de 2021

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizadas nanopartículas (NPs) de hidroxiapatita (HAP) dopadas com $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e íons W^{6+} , as quais foram aplicadas como catalisadores heterogêneos a fim de potencializar a cinética de degradação dos corantes azul de metileno (AM) e verde rápido FCF (VR) 100 mg L⁻¹ em pH 2,5; 7,0 e 9,0. Todas as NPs foram caracterizadas por DRX, SEM/EDS, FTIR, Espectroscopia Raman, Análise Termogravimétrica, Espectrometria de Fluorescência e Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}). Quando as NPs de HAP não modificadas foram usadas no processo com 1,33 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30% (v/v) e radiação UVC 125 W na degradação do corante AM foi obtida a remoção de cor de 88,44; 44,81 e 58,14% em meio ácido, neutro e alcalino, respectivamente. Ao modificar as NPs de HAP com $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ usando a proporção 25, 50 e 25% de Fe^{2+} , Fe^{3+} e Ca^{2+} , respectivamente ($\text{Ca}_{2.5}\text{Fe}^{\text{II}}_{2.5}\text{Fe}^{\text{III}}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), no processo baseado em foto-Fenton, foi obtido 100% de remoção de cor no meio ácido e neutro e 95,2% para o meio alcalino após 120 min de reação. Para a modificação na proporção 21% (Fe^{2+}), 4% (W^{6+}), 50% (Fe^{3+}) e 25% (Ca^{2+}) ($\text{Ca}_4\text{Fe}^{\text{II}}_{1.92}\text{W}_{0.08}\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) foram obtidos os melhores resultados, alcançando ~ 100% de remoção de cor em pH 2,5 e 9,0 em 90 min, e para o meio neutro em 120 min. Para o estudo de degradação do VR, foram obtidos resultados de remoção de cor de 36,4; 69,8 e 95,5% quando utilizadas as NPs de HAP não modificadas e 100; 45,9 e 89,4% quando utilizadas a NP $\text{Ca}_4\text{Fe}^{\text{II}}_{1.92}\text{W}_{0.08}\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ em pH 2,5; 7,0 e 9,0 respectivamente. Este aumento na remoção de cor pela utilização das NPs de HAP modificadas em relação as NPs não modificadas se deve à inserção do processo foto-Fenton e ao efeito co-catalítico dos íons W^{6+} , ou seja, ocorre um aumento na produção de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e, conseqüentemente, um ataque ao grupo cromóforo. Para confirmar a eficácia das NPs $\text{Ca}_{2.5}\text{Fe}^{\text{II}}_{2.5}\text{Fe}^{\text{III}}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ e $\text{Ca}_4\text{Fe}^{\text{II}}_{1.92}\text{W}_{0.08}\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ no processo de degradação do corante AM, foram realizados teste de carbono orgânico total (COT), efeito de toxicidade usando *Lactuca Sativa* L. e teste de reprodutibilidade das NPs em pH 2,5. Houve remoção de ~90% de COT para ambas NPs, e nos experimentos de toxicidade houve uma redução total na toxicidade do corante após 120 min de reação. No teste de reprodutibilidade dos catalisadores, foi possível reciclar as NPs do tipo $\text{Ca}_{2.5}\text{Fe}^{\text{II}}_{2.5}\text{Fe}^{\text{III}}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ por 11 experimentos consecutivos de degradação, estando ao final do processo fisicamente estáveis diante dos testes realizados.

Palavras-chave: magnetita; maghemita; foto-Fenton, fotocatalise.

ABSTRACT

In this work, the synthesis of hydroxyapatite (HA) nanoparticles (NPs) doped with $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and/or W^{6+} ions was carried out, in order to potentiate the kinetics of the unmodified HA NPs for the degradation of 100 mg L^{-1} methylene blue (MB) and fast green FCF (FG) dye at pH 2.5, 7.0 and 9.0. All NPs were characterized by XRD, SEM/EDS, FTIR, Raman Spectroscopy, Thermogravimetry analysis, Fluorescence spectrometry and Point of Zero Charge (pH_{PZC}). When the unmodified HAP NPs were used in the process with 1.33 mL of hydrogen peroxide (H_2O_2) 30% (v/v) and UVC radiation of 125 W, the discoloration value of 88.44, 44.81 and 58.14% was observed in the acid, neutral and alkaline media, respectively. By modifying HAP NPs with $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ using the proportion of 25, 50 and 25% of Fe^{2+} , Fe^{3+} and Ca^{2+} ($\text{Ca}_{2.5}\text{Fe}^{\text{II}}_{2.5}\text{Fe}^{\text{III}}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), respectively in the photo-Fenton based process, showed 100% of discoloration for acid and neutral pH and 95.2% for alkaline pH after 120 min. For the change in proportion of 21% (Fe^{2+}), 4% (W^{6+}), 50% (Fe^{3+}) and 25% of (Ca^{2+}) ($\text{Ca}_4\text{Fe}^{\text{II}}_{1.92}\text{W}_{0.08}\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), was obtained the best results, with $\sim 100\%$ of discoloration at pH 2.5 and 9.0 in 90 min. For the study of FG dye degradation, the results of discoloration of 36.4; 69.8 and 95.5% when used unmodified HAP NPs and 100; 45.9 and 89.4% when used NPs $\text{Ca}_4\text{Fe}^{\text{II}}_{1.92}\text{W}_{0.08}\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ was obtained at pH 2.5; 7.0 and 9.0, respectively. This increase in discoloration for unmodified against modified HA NPs, is due to the insertion of the photo-Fenton process and the co-catalytic effect of tungsten ions, i.e., occurs an increase in the production of hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) and, consequently, an attack on the chromophore group. In order to confirm the effectiveness of $\text{Ca}_{2.5}\text{Fe}^{\text{II}}_{2.5}\text{Fe}^{\text{III}}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ and $\text{Ca}_4\text{Fe}^{\text{II}}_{1.92}\text{W}_{0.08}\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ NPs in the degradation process, total organic carbon (TOC), toxicity effect using *Lactuca Sativa* L. and reproducibility test at pH 2.5 were performed. Study of TOC obtained $\sim 90\%$ of removal, and in the toxicity experiments there was a total reduction in the toxicity of the MB dye after 120 min. of reaction for the both NPs. In the reproducibility test of the catalyst using $\text{Ca}_{2.5}\text{Fe}^{\text{II}}_{2.5}\text{Fe}^{\text{III}}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, NP, it was possible to reuse the NPs for 11 consecutive degradation experiments, being physically stable in the face of the tests carried out.

Keywords: magnetite; maghemite; photo-Fenton based process, tungsten.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo da fotocatalise de um semicondutor.....	9
Figura 2. Estrutura molecular do corante azul de metileno.....	13
Figura 3. Estrutura molecular do corante verde rápido FCF.....	13
Figura 4. Padrões de difração de raios-X das (A) HAP NPs não modificadas, HAP NPs modificados com $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (HAF60, HAF70, HAF75, HAF100) e (B) HAP NPs modificados com $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e íons W^{6+} (HAW60, HAW70, HAW75 e HAW100).....	22
Figura 5. Imagens de MEV-FEG das (A) NPs de HAP não modificadas e NPs de HAP modificadas ((B) HAF60, (C) HAF70, (D) HAF75, (E) HAF100).....	25
Figura 6. Imagens de MEV-FEG das NPs de HAP modificadas: (A) HAW60, (B) HAW70, (C)HAW75 e (D) HAW100).....	26
Figura 7. Espectro de FTIR das NPs de HAP modificadas com $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e íons W^{6+}	28
Figura 8. Espectro Raman da NP HAF75.....	29
Figura 9. (A) Análises TG e DTG das NPs de HAP não modificadas e (B) análises TG para NPs de HAP modificadas.....	31
Figura 10. Espectro de fluorescência para as (A) NPs de HAP não modificadas e (B) Ampliação focando as NPs de HAP modificadas.....	32
Figura 11. Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) de todas as NPs de HAP.....	33
Figura 12. Decaimento da absorbância em função do tempo para o processo de degradação do corante AM em pH (A) 2,5, (B) 7,0 e (C) 9,0 utilizando NPs de HAP não modificadas.....	37
Figura 13. Decaimento da absorbância em função do tempo para o processo de degradação do corante AM em pH (A) 2,5, (B) 7,0 e (C) 9,0 utilizando NPs de HAP modificadas com $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (HAF60, HAF70, HAF75, HAF100).....	40
Figura 14. Decaimento da absorbância em função do tempo para o processo de degradação do corante AM em pH (A) 2,5, (B) 7,0 e (C) 9,0 utilizando NPs de HAP modificadas com $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{W}^{6+}$ (HAW60, HAW70, HAW75, HAW100).....	43

Figura 15. Otimização dos parâmetros do processo de degradação do corante AM usando as NPs HAF75 em pH 2,5: (A) Volume fixo de H ₂ O ₂ (30% v/v) (1,33 mL) em função da massa do catalisador, (B) Massa fixa das NPs HAF75 (0,06 g) em função do volume de H ₂ O ₂ (30% v/v) e (C) Influência de diferentes fontes de radiação.....	46
Figura 16. Descoloração (%) para o processo de degradação do corante VR ao final de 120 min em pH 2,5; 7,0 e 9,0 utilizando (A) NPs de HAP não modificadas, (B) NPs HAF75 e (C) HAW60.....	48
Figura 17. Otimização da fonte de radiação utilizada no processo de degradação do corante VR em pH 2,5.....	50
Figura 18. Teste de reciclabilidade utilizando a NP HAF75 na degradação do corante AM quando aplicado o processo baseado em foto-Fenton em pH 2,5.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Quantidade de massa (g) dos sais precursores utilizados na síntese das NPs de HAP.....	17
Tabela 2. Análise de carbono orgânico total (COT) após 120 min de degradação do corante AM pelo processo baseado em foto-Fenton.....	44
Tabela 3. Concentração de Fe ²⁺ residual (mg L ⁻¹) obtida pelo método da orto-fenantrolina após a degradação do corante AM quando aplicado o processo baseado em foto-Fenton utilizando 0,13 g de NPs de HAP.....	52
Tabela 4. Germinação de sementes de <i>Lactuca Sativa L.</i> na presença de água gerada pelo processo de degradação do corante AM em pH 2,5: germinação relativa da semente (GRS), crescimento relativo da radícula (CRR), índice de germinação (IG). Os experimentos foram realizados em triplicata usando 10 sementes.....	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

•OH: Radical hidroxila

Abs: Absorbância

AM: Azul de metileno

BET: Método de Brunauer, Emmett, Teller utilizado para fisisorção por N₂(g)

Ca²⁺: Íons Calcio

CaO: Óxido de Calcio

CO₂: Gás Carbônico

CO₃²⁻: Íons Carbonato

COT: Carbono Orgânico Total

CRR: Crescimento Relativo da Raiz

DRX: Difração de raios X

DTG: Derivada da Análise Termogravimétrica

EDX: Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva

Fe²⁺/Fe³⁺: Íons Ferro

Fe²⁺: Íons Ferroso

Fe³⁺: Íons Férrico

Fe₃O₄: Magnetita

FTIR: Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier

GRS: Germinação Relativa de Sementes

H⁺: Íons Hidrogênio

H₂O₂: Peróxido de Hidrogênio

H₃PO₄: Ácido Fosfórico

HAP: Hidroxiapatita

HCl: Ácido Clorídrico

Hg: Mercúrio

IG: Índice de Germinação

KBr: Brometo de Potássio

MEV-FEG: Microscopia Eletrônica de Varredura

NaBH₄: Borohidreto de Sódio

NaCl: Cloreto de Sódio

NaOH: Hidróxido de Sódio

NH₄OH: Hidróxido de Amônio

NPs: Nanopartículas

O₂: Gás Oxigênio

O₃: Gás Ozônio

⁻OH: Íons Hidroxila

PDF: Powder diffraction file

pH: Potencial Hidrogeniônico

pH_{PCZ}: Ponto de Carga Zero

PO₄³⁻: Íons Fosfato

POAs: Processos Oxidativos Avançados

TGA: Análise Termogravimétrica

TiO₂: óxido de titânio

UV: Ultra Violeta

UVA: Radiação de 315 – 400 nm

UVC: Radiação de 100 – 280 nm

UV-Vis: Espectrofotômetro UV-Visível

VR: Verde rápido FCF

W⁶⁺: Íons Tungstênio (VI)

ZnSO₄: Sulfato de Zinco

α-Fe₂O₃: Hematita

γ-Fe₂O₃: Maghemita

λ: Comprimento de onda

SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
2. Revisão de Literatura	4
2.1. Processos de oxidação avançada (POAs)	4
2.1.1. Processos fotolíticos	4
2.1.2. Processos químicos.....	5
2.1.3. Processos fotoquímicos	7
2.1.4. Processos fotocatalíticos.....	8
2.2. Nanomateriais baseados em óxidos de ferro como catalisadores heterogêneos.....	10
2.3. Hidroxiapatita	11
2.4. Corantes Azul de metileno e Verde rápido FCF.....	12
3. Objetivos.....	15
3.1. Objetivo geral	15
3.2. Objetivos específicos	15
4. Procedimento experimental	16
4.1. Síntese das NPs de HAP	16
5. Resultados e Discussão.....	22
5.1. Caracterização das NPs de HAP.....	22
6. Conclusões.....	56
7. Referências	57
Apêndice.....	74

1. Introdução

Diferentes tipos de efluentes oriundos de redes pluviais, esgotos e indústrias vêm apresentando um aumento na diversidade dos fármacos, pesticidas e corantes, e isto se dá pelo elevado volume liberado, muitas das vezes no meio ambiente, gerando diversos resíduos tóxicos que não são oxidados por processos de tratamentos convencionais (AHMED et al., 2009).

Assim, como tratamento alternativo de águas residuais, os processos de oxidação avançada (POAs) usam uma quantidade adicional de energia e/ou produtos químicos para produzir espécies oxidantes, mais comumente os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) são radicais altamente reativos e não seletivos responsáveis pela oxidação completa ou parcial de uma ampla variedade de espécies orgânicas (HASSANI et al., 2018; MARUTHUPANDY et al., 2020).

Dos diferentes tipos dos POAs, algumas metodologias utilizam nanomateriais como nanopartículas (NPs) de magnetita (Fe_3O_4) (BARROS et al., 2016; PINHEIRO et al., 2020), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (ARAUJO et al., 2011), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (IKE; DUKE, 2018) e óxido de titânio (TiO_2) como catalisadores da reação de geração de radicais $\bullet\text{OH}$.

Com o objetivo de potencializar o efeito catalítico desses nanomateriais, diversos tipos de materiais suporte são amplamente estudados, agregando sítios ácido/base, aumentando a seletividade e facilitando assim a interação entre o meio e as NPs. Existem vários modelos de materiais suporte, tais como, coque (REID; MAHONEY; MONAGHAN, 2014), alumina (YIN et al., 2017) e a hidroxiapatita (HAP) ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). As NPs de HAP podem ser utilizadas como nanomateriais heterogêneos e apresentam propriedades fotocatalíticas eficientes e podem ser aplicadas no processo de degradação de poluentes emergentes (MÁRQUEZ BRAZÓN et al., 2016; MURGOLO et al., 2018; REDDY; VENUGOPAL; SUBRAHMANYAM, 2007).

Várias rotas sintéticas são utilizadas para produzir tais NPs de HAP, e com a variação da temperatura, torna-se possível obter dois tipos específicos destes nanomateriais. Sob alta temperatura há boa cristalinidade e formação de cristais maiores, e quando sintetizado em baixa temperatura ocorre baixa cristalinidade e o tamanho dos cristais torna-se pequeno (BAKHTIARI et al., 2016; FULMER; MARTIN; BROWN, 1992; SHAFIE; AHMAD; AHMAD, 2019).

As NPs de HAP permitem substituir parcialmente os íons presentes em sua estrutura por meio da substituição isomórfica (MA; LOGAN; TRAINA, 1995). Metais, como Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} entre outros podem substituir os íons Ca^{2+} da estrutura. Por outro lado, os grupos PO_4^{2-} e OH^- podem ser substituídos por CO_3^{2-} , F^- e/ou Cl^- , respectivamente. É importante mencionar que os íons substituintes possuem diferentes tamanhos de raio iônico e forças intermoleculares. Essas substituições podem alterar a estrutura cristalográfica, as dimensões e forma dos cristais, a estabilidade e a solubilidade destas NPs (CACCIOTTI, 2016).

Ao modificar a composição das NPs de HAP com íons Fe^{2+} e/ou Fe^{3+} (DEEPAK et al., 2015; GAMAL; AL-MUFADI; SAID, 2013), ocorre maior formação de $\bullet OH$ devido aos mesmos mecanismos envolvidos no processo Fenton, que utiliza sais de ferro como catalisador nas reações de degradação, favorecendo maior remoção de carga orgânica dos poluentes emergentes (BEHROUZEH et al., 2020; VERMA; HARITASH, 2019; VILARDI et al., 2020). Vale ressaltar que a modificação das NPs de HAP oferece aumento na estabilidade catalítica devido à possibilidade desse tipo de material ser reciclado várias vezes sem provocar alteração em sua estrutura e propriedade físico-química após os ciclos catalíticos, além de facilitar sua reutilização devido ao magnetismo presente (MAHASTI; SHIH; HUANG, 2020; VEISI et al., 2019).

Por sua vez, os íons Fe^{2+} presentes nos sítios octaédricos da estrutura da Fe_3O_4 também pode ser substituído por metais de transição, como por exemplo, os íons W^{6+} , V^{5+} , Ti^{2+} , Au^{2+} , Mn^{2+} , para produzir um efeito co-catalítico, provocando um aumento na cinética de degradação à medida que tendem a diminuir a energia de ativação, resultando em subprodutos menos estáveis, com o objetivo de uma mineralização total dos compostos orgânicos em H_2O e CO_2 (BARROS et al., 2016; COSTA et al., 2006; LAI; ZHOU; LAI, 2018; MAGALHÃES et al., 2007; TAVARES et al., 1999; ZHANG et al., 2010)..

Para agregar as propriedades citadas anteriormente, este trabalho descreve a síntese e dopagem das NPs de HAP com $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e/ou W^{6+} , investigando a influência dessas modificações em relação ao processo de fotodegradação dos corantes azul de metileno (AM) e verde rápido FCF (VR) baseado no processo Fenton. Para este estudo, buscam-se resultados eficientes de remoção de cor, redução do carbono orgânico total (COT), menor tempo de reação e mínima toxicidade dos subprodutos formados.

2. Revisão de Literatura

2.1. Processos de oxidação avançada (POAs)

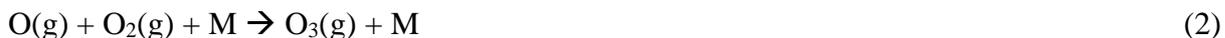
Na busca por tratamentos alternativos de efluentes, os POAs são usados para o tratamento de águas residuais contaminadas por diversas classes de compostos orgânicos tóxicos. Os POAs visam a produção dos $\bullet\text{OH}$, que é um radical altamente reativo e não seletivo, sendo responsável pelo ataque (oxidação) de compostos orgânicos, o que pode resultar na formação de subprodutos ou mineralização completa destes compostos em CO_2 e H_2O (LOUHICHI; BENSALAH, 2014).

Os radicais $\bullet\text{OH}$ são utilizados quando compostos oxidantes clássicos como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3), oxigênio (O_2) e cloro (Cl_2) não conseguem oxidar completa ou parcialmente os compostos orgânicos (SAHARAN et al., 2014). Os ataques dos $\bullet\text{OH}$ ocorrem basicamente de quatro modos: transferência de elétrons, abstração de hidrogênio, combinação de radicais e adição de radical e, por não possuírem estabilidade, possuem um baixo tempo vida, só podendo ser produzido *in situ* (HUANG; DONG; TANG, 1993).

Como a eficiência da produção e combinação de radicais $\bullet\text{OH}$ é uma etapa importante para a viabilidade da aplicação de POAs, há diversos estudos sobre os fatores que influenciam nesta cinética reacional. Por esta razão, buscando melhorar as técnicas de POAs tradicionais, métodos de degradação de compostos por meio de processos combinados foram desenvolvidos (KUMAR; SINGH; SHAH, 2021), sendo destacados os seguintes processos:

2.1.1. Processos fotolíticos

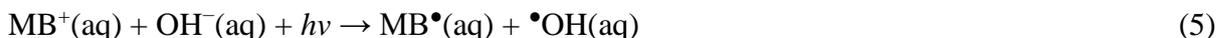
Utilizam fontes de radiação como lâmpadas UVA, de mercúrio, incandescente, fluorescentes ou mesmo a luz solar para degradar compostos por meio da redução do gás ozônio gerado pela excitação do gás oxigênio presente na atmosfera, formando $\bullet\text{OH}$ como demonstram as Eq. 1-4 (SILLANPÄÄ; KURNIAWAN; LO, 2011).



M é a energia extra absorvida para gerar um composto instável e excitado.

$h\nu$ é a radiação ultravioleta.

Outra possibilidade é interação da radiação com o meio reacional, tal como descreve Soltani e Entezari (2013), que apresenta um processo fotolítico utilizando 100 mL do corante AM (15 mg L^{-1}) e radiação solar ($28 - 32^\circ\text{C}$). Foi demonstrado a influência do pH, no qual conforme aumentou-se o pH de 2,5 para 12 há um aumento de remoção de cor de 0 para 100% após 90 min de reação, indicando que ocorre a formação de radicais devido à redução monoelétrica do corante AM pelos íons $\bullet\text{OH}$ como demonstra a Eq. 5.



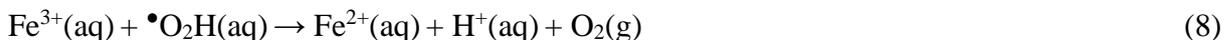
2.1.2. Processos químicos

Utilizam reagente químicos como o H_2O_2 , flúor (F), O_3 , dióxido de cloro (ClO_2) e hipoclorito (ClO^-) como agente oxidante precursor para formação de $\bullet\text{OH}$. Quando utiliza H_2O_2 catalisado por íons ferro ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) recebe o nome de processo Fenton. No processo Fenton o íon Fe^{2+} é oxidado pelo H_2O_2 em íon férrico (Fe^{3+}), gerando $\bullet\text{OH}$ e o ânion hidroxila. Com isso, o Fe^{3+} é reduzido de volta a Fe^{2+} formando um radical peróxido ($\bullet\text{O}_2\text{H}$) e um próton como demonstram as Eq. 6 e 7 (MASOMBOON; RATANATAMSKUL; LU, 2009; RODRIGUEZ et al., 2003).



Quando em excesso, o $\bullet\text{O}_2\text{H}$ pode facilitar a formação de aqua complexos com íons Fe^{3+} , resultando na quebra do ciclo catalítico $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, e consequentemente uma redução

significativa na cinética reacional (Eq. 8) (AN et al., 2010; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).



O processo Fenton clássico utiliza sais de íons ferro como o sulfato de ferro II (FeSO_4), sulfato de ferro III ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), nitrato de ferro II ($\text{Fe}(\text{NO})_2$), nitrato de ferro III ($\text{Fe}(\text{NO})_3$), cloreto de ferro II (FeCl_2) e cloreto de ferro III (FeCl_3) como catalisadores da reação, e por serem sais solúveis em água o processo é comumente chamado de Fenton homogêneo. Apesar de possuir uma maior cinética, este processo possui a necessidade de pH inferior a 3, pois em pHs superiores ocorre a interação do Fe^{3+} com as OH^- presentes no meio, gerando o hidróxido de ferro III ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Este por ser insolúvel, precipita rompendo o ciclo catalítico como mostra a Eq. 9 (MARTINS et al., 2011; PUPO NOGUEIRA et al., 2007; LIN; LO, 1997).



Com o intuito de suprir essa desvantagem do processo Fenton clássico, o processo Fenton heterogêneo utiliza NPs de óxidos ou hidróxidos de ferro como catalisadores da reação, permitindo trabalhar em uma maior escala de pH e possibilitando a reutilização destas NPs por meio de uma separação por imã ou filtração, já que estas possuem estabilidade estrutural mesmo após serem utilizadas como catalisadores no processo de produção de $\bullet\text{OH}$ (BARROS et al., 2016).

Assim que é formado, o $\bullet\text{OH}$ ataca os compostos orgânicos (RH) ocasionando a decomposição química (Eq. 10-12) (AGUIAR et al., 2007; BARBUSIŃSKI, 2009), e por ser uma reação descontrolada, ocorre diversos ataques subsequentes ocasionados pelos radicais gerados, ocasionando a geração de uma maior diversidade de subprodutos, sendo estes de menor massa molecular, buscando-se no fim a mineralização completa em CO_2 e H_2O (NEYENS; BAEYENS, 2003).



Testes de degradação do corante alaranjado de metila (40 mg L⁻¹) foram realizados utilizando 30 mM de H₂O₂ (30% v/v) e catalisador proveniente de efluentes de indústrias de aço contendo ferro predominantemente na fase Fe₃O₄ (ALI; GAD-ALLAH; BADAWY, 2013). Avaliou-se a atividade catalítica utilizando os processos Fenton heterogêneo – Fe₃O₄ (200 mg L⁻¹) e Fenton homogêneo – sal de Fe³⁺ (1,9 mg L⁻¹). Observou-se que após 2 h de degradação foi obtida a descoloração de 98 e 8% para os processos Fenton heterogêneo e homogêneo, respectivamente. Este resultado indica que os efluentes de indústrias de aço podem ser utilizados como catalisadores no processo Fenton e que apenas Fe³⁺ combinado com H₂O₂ não é um processo eficiente devido a formação de radicais que retardam a reação como vistos anteriormente pela Eq. 8. Vale ressaltar que experimentos utilizando apenas H₂O₂ também foram realizados, mas apresentaram resultados de degradação desprezíveis, demonstrando a diferença do poder de oxidação entre o H₂O₂ e o $\bullet\text{OH}$.

2.1.3. Processos fotoquímicos

Como forma de aumentar a eficácia dos processos químicos, nos processos fotoquímicos acopla-se o processo fotocatalítico ao processo químico, gerando uma nova rota de obtenção de $\bullet\text{OH}$ como demonstra a Eq. 12 quando se utiliza H₂O₂, e as Eq. 13-14 quando se utiliza o O₃(g) como reagente químico.



O Fenton pode ser combinado com uma fonte de radiação UV (Eq. 16-18), sendo conhecido como processo foto-Fenton (GROMBONI et al., 2007). Para este tipo de sistema, a

oxidação dos compostos orgânicos geralmente ocorre numa cinética de degradação mais elevada, uma vez que altas taxas de mineralização podem ser alcançadas, sendo até os produtos de degradação muita das vezes oxidados.



A aplicação do processo foto-Fenton foi descrita por Masalvad e Sakare (2020) ao degradar 1 L do corante vermelho congo (VC) (50 mg L⁻¹) utilizando como fonte de radiação uma lâmpada UV 11 W e como catalisador sais de Fe²⁺ (10 mg L⁻¹). Para o procedimento variou-se a concentração de H₂O₂ (30% v/v) em 10, 20, 30, 40, 50 e 60 mg L⁻¹ obtendo-se remoção de carbono orgânico total (COT) entre 45,6 e 79,9% conforme aumentou-se a concentração de H₂O₂, indicando a importância da catalise exercida pela radiação presente na Eq.13.

2.1.4. Processos fotocatalíticos

A fotocatalise se trata de um processo de fotólise catalisada na superfície de semicondutores minerais que possuem baixa energia de gap como, por exemplo, TiO₂, ZnO, WO₃, ZnS, BiO₃ e Fe₂O₃ (HOU; HU; ZHU, 2018). Esses catalisadores produzem reações redox induzidas pela radiação gerando pares elétron-buraco, que favorecem a formação radicais livres, tais como o $\bullet\text{OH}$ que funcionam como agente oxidante no processo como demonstra o esquema presente na Fig. 1.

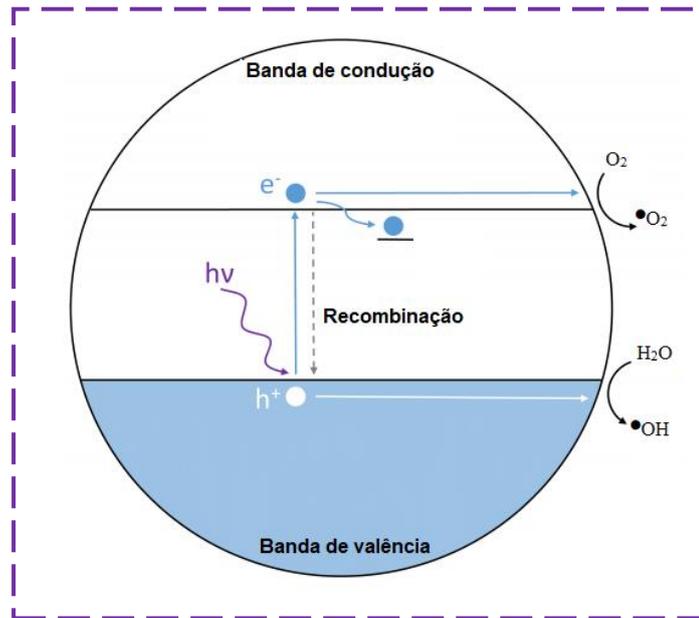


Figura 1: Mecanismo da fotocatalise de um semicondutor. Fonte: Adaptado de (ADEWUYI, 2001).

No trabalho realizado por Ayesha et al., (2020), foi realizada a degradação do corante AM em pH 3,5 por meio do processo de fotocatalise utilizando NPs de estanato de zinco (Zn_2SnO_4) sob radiação UV. Foi observada descoloração de 62% após 1h de reação. Ressalta-se que, previamente foi realizado um teste apenas com o corante AM utilizando o mesmo sistema e não houve um decréscimo significativo da coloração, indicando que esta NP possui efeito fotocatalítico.

Assim como o zinco, o titânio também possui muitos trabalhos que estudam suas propriedades fotocatalíticas, visando diminuir a energia de recombinação necessária para a formação dos $\bullet OH$. Xu, Zhang e Zhang (2020) realizaram a síntese de NPs de catalisador FCC (SF) com TiO_2 e Fe_2O_3 e as utilizou na degradação do corante AM (10 mg L^{-1}) por meio de processos fotocatalíticos utilizando uma lâmpada de xenônio 300 W por 120 min de reação. Com esse experimento foi observado que as NPs que possuem TiO_2 com o SF (Ti/SF) e Fe_2O_3 com o SF (Fe/SF) separadamente em sua estrutura, houve 22,3% e 54,0% de remoção de cor, respectivamente e, quando utilizou-se da NP que possuía a combinação de TiO_2 , Fe_2O_3

e SF (Fe-Ti/SF) houve descoloração de 94,2%, indicando que, quando agregados (os óxidos e o SF) ocorre um efeito sinérgico, aumentando a eficácia do processo fotocatalítico.

Dessa forma, diante do exposto, observa-se que há uma variedade de processos envolvendo os POAs, nos quais cada um possui maior eficiência catalítica de acordo com o meio reacional. Deve-se considerar também, a molécula alvo, o pH, atmosfera, íons presentes e os possíveis interferentes que podem beneficiar ou retardar as reações, onde podem ser formados complexos mais recalcitrantes ou tóxicos que os materiais de partida ao invés de realizar sua mineralização.

2.2. Nanomateriais baseados em óxidos de ferro como catalisadores heterogêneos

Diversos tipos de óxidos metálicos, podem ser utilizados como catalisadores heterogêneos para aplicação na remediação de compostos orgânicos. Destaca-se o uso de NPs a base de óxidos de ferro, que são amplamente estudadas em POAs devido à alta eficiência na produção de radicais $\bullet\text{OH}$ pelo processo Fenton e foto-Fenton. Dentre as fases destes óxidos, a literatura mostra que a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ABDELRAHMAN et al., 2019), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (FERROUDJ et al., 2013), Fe_3O_4 (RADÓN et al., 2019; SALEH; TAUFIK, 2019) são catalisadores promissores quando aplicadas no processo de degradação de corantes alcançando altos níveis de remoção de cor.

Estas NPs de óxidos de ferro possuem também alta estabilidade física, apresentando elevada reciclabilidade devido a suas propriedades magnéticas, facilitando o seu reuso e consequentemente, tornando mais barato e sustentável o seu uso em processos de remediação de poluentes (GAWANDE; BRANCO; VARMA, 2013; MUFTI et al., 2020; ZHOU; SU; SHIH, 2017).

Com o objetivo de aumentar a eficiência catalítica das NPs de óxidos de ferro, a substituição parcial dos íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ por íons de metais de transição pode ocorrer, desde que não haja a modificação estrutural/cristalográfica, mantendo a mesma morfologia do óxido

inicial, ocasionando a inserção de novas propriedades a estas NPs. Dopagens de Fe₂O₃ com íons Ti²⁺ ampliaram as propriedades fotocatalíticas do material (JIANG; ZHU, 2021), íons Ce³⁺ e Cr³⁺ (SADEGHI RAD et al., 2021) agregaram propriedades antibacterianas e íons Co²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺ (TAN et al., 2021; TECHALERTMANEE et al., 2015; XIE; WANG; YIN, 2017) entre outros apresentaram efeito co-catalítico no processo foto-Fenton, aumentando a cinética de degradação de compostos como a cefotaxima, paracetamol, fenacetina, corante AM e 1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)etano (DDT).

2.3. Hidroxiapatita

Outra classe de compostos que podem ser utilizados como catalisadores são as apatitas. A HAP é um constituinte mineral natural encontrado no corpo humano representando cerca de 30 a 70% da composição total presente nos ossos e dentes, e pode ser encontrada em diversas fontes naturais, tais como em ossos humanos, ossos bovinos, espinha de peixes, corais, cascas de ovos, entre diversas outras fontes (VON EUW et al., 2019). A razão Ca/P = 1.67 da HAP é o fosfato de cálcio mais estável e menos solúvel entre os demais (GOMES et al., 2019).

Por possuir propriedades semelhantes às de um coloide, as NPs de HAP possuem ampla variedade de aplicação como material adsorvente de compostos orgânicos, podendo ser utilizadas em corantes (SWAMIAPPAN et al., 2020), íons metálicos (KADOUCHE et al., 2012), fármacos (HARJA; CIOBANU, 2018), pesticidas (ROUDANI et al., 2014), entre outros poluentes orgânicos emergentes.

Sua aplicação em processos fotocatalíticos vem sendo estudado, devido ao alto desempenho na degradação de poluentes emergentes, apresentando estabilidade físico-química em solução (MÁRQUEZ BRAZÓN et al., 2016; MURGOLO et al., 2018; REDDY; VENUGOPAL; SUBRAHMANYAM, 2007).

Nesse sentido, a modificação da estrutura cristalográfica das NPs de HAP com óxidos de ferro ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é muito interessante, uma vez que íons de ferro podem ser usados como catalisadores no processo de Fenton, e há uma maior formação de radicais $\bullet\text{OH}$ devido aos mecanismos envolvidos na reação (DEEPAK et al., 2015; GAMAL; AL-MUFADI; SAID, 2013).

A substituição isomórfica parcial dos íons Fe^{2+} presentes nos sítios octaédricos deste óxido de ferro vista anteriormente também pode ser realizada, agregando íons W^{6+} a estas NPs. Nesse caso, ocorre o efeito co-catalítico, proporcionando um aumento na cinética de degradação dos poluentes e diminuindo a energia de ativação e formação de subprodutos menos estáveis, resultando na mineralização total dos compostos orgânicos em H_2O , CO_2 e sais inorgânicos (BARROS et al., 2016; COSTA et al., 2006; LAI; ZHOU; LAI, 2018; MAGALHÃES et al., 2007; TAVARES et al., 1999; ZHANG et al., 2010).

O estudo da utilização de NPs de HAP sintetizadas a partir de espinhas de peixes realizado por Sathiyavimal et al., (2020) descreve o processo de degradação dos corantes violeta de metila (VM) e VC (50 mg L^{-1}) sob radiação solar, agitação de 250 rpm e utilizando 10 mg de NPs de HAP. Após 75 min de reação obtiveram-se 87 e 77% de descoloração para os corantes VM e VC, respectivamente, demonstrando as propriedades fotocatalíticas exercidas por estas NPs.

2.4. Corantes Azul de metileno e Verde rápido FCF

Sendo uma das classes de poluentes emergentes, os corantes são utilizados em indústrias têxteis, alimentícias, farmacêuticas e automotivas em ampla escala e possuem como característica marcante sua forte coloração mesmo em baixas concentrações. Podem ser classificados como sintéticos e naturais, e possuem diversas estruturas químicas, o que muitas vezes dificulta a escolha de um tratamento de mineralização que englobe estes compostos.

O corante AM ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) é um composto químico heterocíclico aromático (Fig.2) de peso molecular $319,85 \text{ g mol}^{-1}$ pertencente ao grupo das fenotiazinas. É amplamente utilizado como corante têxtil, em medicamento e como indicador redox. Por possuir tonalidade forte mesmo em baixas concentrações, sua coloração pode dificultar a passagem da luz sob a água comprometendo a fotossíntese da biota aquática (PATEL; VASHI, 2015).

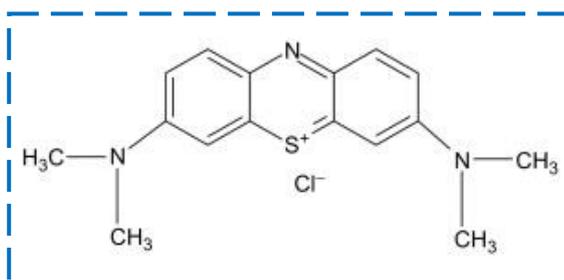


Figura 2: Estrutura molecular do corante azul de metileno.

O corante VR ($C_{37}H_{34}N_2O_{10}S_3$) (Fig. 3) é um corante alimentício de massa molecular $808,86 \text{ g mol}^{-1}$ pertencente ao grupo dos corantes azo. Este corante funciona como indicador de pH e é utilizado para colorir tecidos animais e vegetais em testes biológicos. O descarte inadequado deste corante pode desencadear reações alérgicas ao corpo humano (SHARMA et al., 2019).

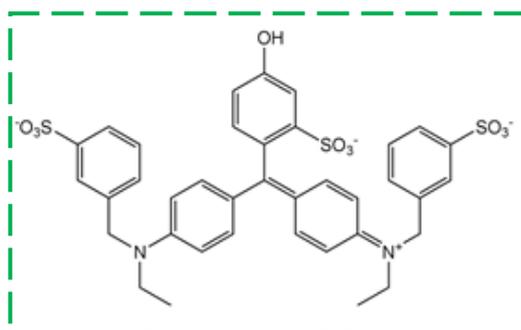


Figura 3: Estrutura molecular do corante verde rápido.

Para que não haja contaminação ambiental dos efluentes pelos corantes AM e VR, a aplicação de POAs em efluentes contaminados por estes corantes vem sendo amplamente estudada, visando a obtenção de um método com menor tempo reacional, menor volume de

reagentes necessários e maior mineralização, tornando assim o procedimento mais barato, limpo e eficaz. Para isto, diversas classes de catalisadores são empregadas nestes estudos, demonstrando resultados promissores.

Segundo CHAHAR et al., (2021) experimentos de degradação utilizando 100 mL do corante AM (10 mg L^{-1}) com 5 mg de NPs de ferrita de zinco dopada com cobalto ($\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $x = 0 - 0,5$) e 0,1 mL de H_2O_2 (30% v/v) sob radiação de uma lâmpada de tungstênio 300 W apresentaram descoloração máxima de 77% quando utilizada as NPs $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ durante 1h. Já no experimento realizado por DHAR et al., (2021) foram utilizados 10 mL do corante AM (30 mg L^{-1}) com NPs de Fe_3O_4 ($0,2 \text{ g L}^{-1}$) e NaBH_4 ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) obtendo descoloração de 100% em apenas 32 min de reação.

Estudos com o corante VR realizados por TANG; WU; LIN (2019) apresentou descoloração de 96% ao se realizar o procedimento com 50 mL de solução de corante VR (20 mg L^{-1}), 200 mg de NPs de óxido de titânio com ácido salicílico adsorvido (SA-TiO_2) e lâmpada de radiação UV 10W.

3. Objetivos

3.1. Objetivo geral

Estudar a atividade catalítica de NPs de HAP dopadas com $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e/ou íons W^{6+} para aplicação na degradação dos corantes AM (C.I. 52015) e VR (C.I. 42053) pelo processo foto-Fenton.

3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar as NPs de HAP dopadas com $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e/ou íons W^{6+} pelo método da co-precipitação;
- Caracterizar as NPs por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX), espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de fluorescência e ponto de carga zero (pH_{PCZ});
- Avaliar a degradação dos corantes em pH 2,5; 7,0 e 9,0 pelo processo baseado em foto-Fenton utilizando as NPs de HAP não modificadas e modificadas;
- Estudar a remoção de carbono orgânico total (COT);
- Avaliar a toxicidade dos corantes após o processo de degradação utilizando sementes de *Lactuca Sativa* L.
- Propor um mecanismo reacional para as NPs de HAP.

4. Procedimento experimental

4.1. Síntese das NPs de HAP

As NPs de HAP não modificadas foram sintetizadas pelo método de co-precipitação (GUESMI et al., 2018) usando óxido de cálcio (CaO), ácido fosfórico (H₃PO₄) e hidróxido de amônio (NH₄OH). Para esta síntese, 2,78 g de CaO foram homogeneizados em 200 mL de H₂O ultrapura (Millipore Milli-Q 18,2 MΩ cm) (Eq. 19) sob agitação mecânica por 20 min à temperatura ambiente (± 25 °C). Após este período, a temperatura foi elevada para 80 °C. Em seguida, 1,5 mL de H₃PO₄ concentrado foi adicionado gota a gota à solução (Eq. 20), e NH₄OH concentrado foi usado para manter o pH superior a 8,0. Neste ponto de reação, a solução foi agitada por mais 40 min. A solução foi filtrada, lavada várias vezes com H₂O ultrapura e seca a 70 °C por 24 h.



*(NPs de HAP)

Para a síntese das NPs de HAP dopados com Fe²⁺/ Fe³⁺, foram utilizados cloreto de ferro (II) (FeCl₂.4H₂O) e cloreto de ferro (III) (FeCl₃.6H₂O) como precursor e 1 mL de tetraborohidreto de sódio (NaBH₄) 0,5 mol L⁻¹ solução como agente redutor.

Para as NPs de HAP modificadas, os íons Ca²⁺ foram parcialmente substituídos por íons Fe²⁺/Fe³⁺ (1:2), sendo denominadas por HAF60, HAF70, HAF75 e HAF100, respectivamente. Para a modificação destas NPs com íons W⁶⁺, os íons Fe²⁺ foram parcialmente substituídos (4%) por W⁶⁺, sendo denominadas de HAW60, HAW70, HAW75 e HAW100. Vale ressaltar que os números que seguem a sigla HAF e HAW demonstram a porcentagem teórica de substituição dos íons Ca²⁺ por íons Fe²⁺/ Fe³⁺ na estrutura das NPs de HAP.

No processo de síntese, os sais precursores dos íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e/ou W^{6+} foram adicionados após a hidratação do cálcio à temperatura ambiente ($\pm 25\text{ }^\circ\text{C}$). Em seguida, 2 mL de uma solução de NaBH_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ e 100 mL de NaOH 2 mol L^{-1} foram adicionados, e a solução foi agitada a $80\text{ }^\circ\text{C}$. Após esta etapa, os experimentos foram os mesmos realizados nos procedimentos das NPs de HAP não modificadas.

A [Tabela.1](#) mostra a composição de todas as NPs sintetizadas, sendo baseada nos cálculos estequiométricos dos íons precursores.

Tabela 1: Quantidade de massa (g) dos sais precursores utilizados na síntese das NPs de HAP.

NPs	Sigla	Ca^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	W^{6+}
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HAP	2,78	-	-	-
$\text{Ca}_4\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HAF60	1,12	2,78	3,99	-
$\text{Ca}_4\text{Fe}^{\text{II}}_{1,92}\text{W}_{0,08}\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HAW60	1,12	2,67	3,99	0,09
$\text{Ca}_3\text{Fe}^{\text{II}}_{2,33}\text{Fe}^{\text{III}}_{4,66}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HAF70	0,84	3,34	4,80	-
$\text{Ca}_3\text{Fe}^{\text{II}}_{2,24}\text{W}_{0,09}\text{Fe}^{\text{III}}_{4,66}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HAW70	0,84	3,20	4,80	0,11
$\text{Ca}_{2,5}\text{Fe}^{\text{II}}_{2,5}\text{Fe}^{\text{III}}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HAF75	0,70	3,48	5,00	-
$\text{Ca}_{2,5}\text{Fe}^{\text{II}}_{2,4}\text{W}_{0,1}\text{Fe}^{\text{III}}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HAW75	0,70	3,34	5,00	0,12
$\text{Fe}^{\text{II}}_{3,33}\text{Fe}^{\text{III}}_{6,66}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HAF100	-	4,59	6,60	-
$\text{Fe}^{\text{II}}_{3,2}\text{W}_{0,13}\text{Fe}^{\text{III}}_{6,66}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HAW100	-	4,40	6,60	0,15

Ca^{2+} : CaO (MM= 56 g mol^{-1}), Fe^{2+} : $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (MM= $278,02\text{ g mol}^{-1}$), Fe^{3+} : $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (MM= $399,98\text{ g mol}^{-1}$), W^{6+} : WO_3 (MM= $231,84\text{ g mol}^{-1}$).

4.2. Caracterização das NPs de HAP

A análise de DRX das NPs de HAP foi realizada usando um difratômetro Bruker do modelo D8 Advance equipado com fonte $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406\text{ \AA}$) operando a 40 kV e 30 mA. Os padrões foram obtidos por varredura contínua entre 20° e 60° (2θ), e o step utilizado foi de $0,01^\circ$ com tempo de varredura de 60 s.

A morfologia das NPs foi avaliada por MEV-FEG utilizando um MIRA-TESCAN modelo VEGA3 operado a 10 kV, e foi combinada com espectroscopia dispersiva de energia (EDS) para a análise semiquantitativa elementar.

A análise por FTIR foi realizada em um espectrômetro modelo Jasco 4100, sendo os espectros obtidos na região de 400-4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . Os pós das NPs foram diluídos em KBr e macerados em almofariz de ágata (1% da amostra/ 99% de KBr (m/m)). Uma prensa manual foi utilizada para obter uma amostra fina e compactada que foi fixada no suporte do equipamento para facilitar a incisão do laser no centro da amostra.

Utilizou-se a técnica de espectroscopia Raman, com o auxílio do equipamento Tip-Enhanced Raman Scattering (Horiba Jobin-Yvon), com resolução de 500 nm e um microscópio confocal acoplado (mesa automática "XYZ"), sendo utilizado um laser 488 nm com faixa espectral de janela de 40-1000 nm.

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas utilizando um termogravimétrico Netzsch STA449 F3 Jupiter®. A quantidade de amostra utilizada foi de ~5,0 mg e foi utilizado cadinhos de α -alumina, com vazão de gás de purga (ar) de 50 mL min^{-1} até 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} .

As medidas de espectroscopia de fluorescência foram realizadas com espectrofluorímetro portátil composto por laser de diodo operando a 405 nm, monocromador (USB 2000 FL/Ocean Optics), fibra tipo "Y", e o intervalo de medição foi de 400 a 900 nm.

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) descreve o pH no qual a superfície do material adsorvente estará com carga zero em relação aos íons H^+ e OH^- presentes no meio (KOSMULSKI, 2020). Para esta análise, foram utilizados 11 pontos de medição, nos quais 0,1 g de NPs de HAP foram colocados em um erlenmeyer de 250 mL, 100 mL de solução de NaCl 1% (p/v) foram adicionados e aferiu-se o pH com solução 0,1 mol L^{-1} de NaOH ou HCl. Em seguida, as soluções foram agitadas (120 rpm) a 25 °C em uma mesa agitadora e o pH foi medido novamente após 24 h.

4.3. Degradação dos corantes AM e VR por processos fotocatalíticos

O processo de degradação foi realizado em um reator de vidro de compartimento único alocado em uma caixa de madeira para eliminar interferências externas. Neste reator foram adicionados 100 mL da solução corante AM ou VR na concentração de 100 mg L^{-1} em meio ácido (pH 2,5), neutro (pH 7,0) ou alcalino (pH 9,0). O processo de degradação dos corantes ocorreu sob agitação mecânica e a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Um agitador mecânico foi utilizado no processo de degradação e a temperatura da solução do corante ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) foi controlada pela recirculação de H_2O fria ao redor do reator. Os experimentos de degradação foram realizados por 7 tipos diferentes de processos: (i) apenas radiação UVC (fotólise), (ii) apenas H_2O_2 , (iii) UVC + H_2O_2 , (iv) apenas NPs de HAP (adsorção), (v) H_2O_2 + NPs de HAP (processo baseado em Fenton), (vi) NPs de HAP + UVC (processo fotocatalítico) e (vii) NPs de HAP + UVC + H_2O_2 (processo baseado em foto-Fenton). O volume de H_2O_2 (30% v/v) adicionado à solução dos corantes foi de 1,33 mL e a massa das NPs foi 0,13 g. Para os experimentos fotocatalíticos, uma lâmpada de mercúrio de 125 W foi utilizada, posicionada a 9 cm de distância da solução. Nestes experimentos, o tempo total de degradação em todos os processos foi de 2 h.

Em condições otimizadas, os experimentos de degradação foram realizados para substituir a lâmpada UVC pela radiação solar, e nestes estudos foram utilizados espelhos para focar a luz natural ao reator. Os experimentos do processo baseado em solar foto-Fenton, foram realizados em dias ensolarados a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 5,0 \text{ }^\circ\text{C}$) nas dependências da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), Dourados-MS, Brasil ($22^\circ 11'41,6 \text{ "S } 54^\circ 56'00,0 \text{ " W}$). A radiação UVA (300-400 nm) de $\sim 40 \text{ W}$ foi obtida por um radiômetro. Também foi realizada a variação do volume de H_2O_2 (30% v/v), ou seja, 0,66 e 2,00 mL, respectivamente. A massa de NPs de HAP também foi

otimizada, utilizando 0,066 e 0,2 g a fim de demonstrar a melhor condição de degradação em meio ácido para ambos os corantes.

Para verificar a remoção de cor (Eq. 21), foi utilizado o espectrofotômetro de UV-Vis Varian Cary-50, no qual o decaimento da absorbância foi monitorado em 663 nm.

$$\text{Remoção de cor (\%)} = \left(1 - \frac{\text{Abs}_{(t)} - \text{Abs}_{(0)}}{\text{Abs}_{(0)}} \right) \cdot 100 \quad (21)$$

As medidas de COT foram realizadas usando um modelo Shimadzu TOC-VCPN PC. As análises foram realizadas ao final do processo de degradação, a fim de se estudar a porcentagem de mineralização dos corantes.

Para verificar a estabilidade catalítica e reutilização dos NPs, foram realizados 11 experimentos consecutivos de degradação. Ao final de cada processo, as NPs foram lavadas com H₂O ultrapura, recuperada por um ímã de neodímio e, em seguida, adicionadas de volta à solução do corante.

Para quantificar os íons Fe²⁺ residuais ao final do processo baseado em foto-Fenton, foi utilizado o método colorimétrico da orto-fenantrolina. (KRISHNA MURTI; MOHARIR; SARMA, 1970).

4.4. Estudo da toxicidade do corante AM após o processo de degradação

Sementes de *Lactuca Sativa* L. foram previamente selecionadas manualmente com o auxílio de uma pinça, eliminando sementes menores e maiores, visando padronizar o tamanho. As medições foram realizadas sem e com diluições (100, 50, 25, 12,5 e 6,25%) da água gerada ao final da degradação do corante AM pelo processo baseado em foto-Fenton. Os experimentos foram realizados em triplicata e para evitar a dessecação das sementes, utilizou-se papel Parafilm® em todas as placas de Petri contendo a amostra com as sementes. Para obter uma amostra de controle, H₂O ultrapura foi usada como controle de toxicidade negativo, e solução de ZnSO₄ 1% foi a amostra de controle positivo.

Durante o tempo de ensaio, as amostras foram colocadas em um ambiente escuro com temperatura controlada. Após o tempo de incubação, as sementes germinadas foram contadas e o tamanho de sua raiz foi medido.

De acordo com BAGUR-GONZÁLEZ et al (2011); WALTER; MARTÍNEZ; CALA (2006), para verificar a toxicidade das amostras calcula-se os parâmetros de desenvolvimento das sementes, permitindo uma comparação das amostras nos testes: germinação (número de sementes), comprimento médio da raiz (cm), porcentagem de germinação relativa das sementes (GRS/%) (Eq. 22), crescimento relativo da raiz (CRR/%) (Eq. 23) e índice de germinação (IG/%) (Eq. 24).

$$GRS(\%) = \left(\frac{\text{número de sementes germinadas por amostra}}{\text{número de sementes germinadas E controle negativo}} \right) \quad (22)$$

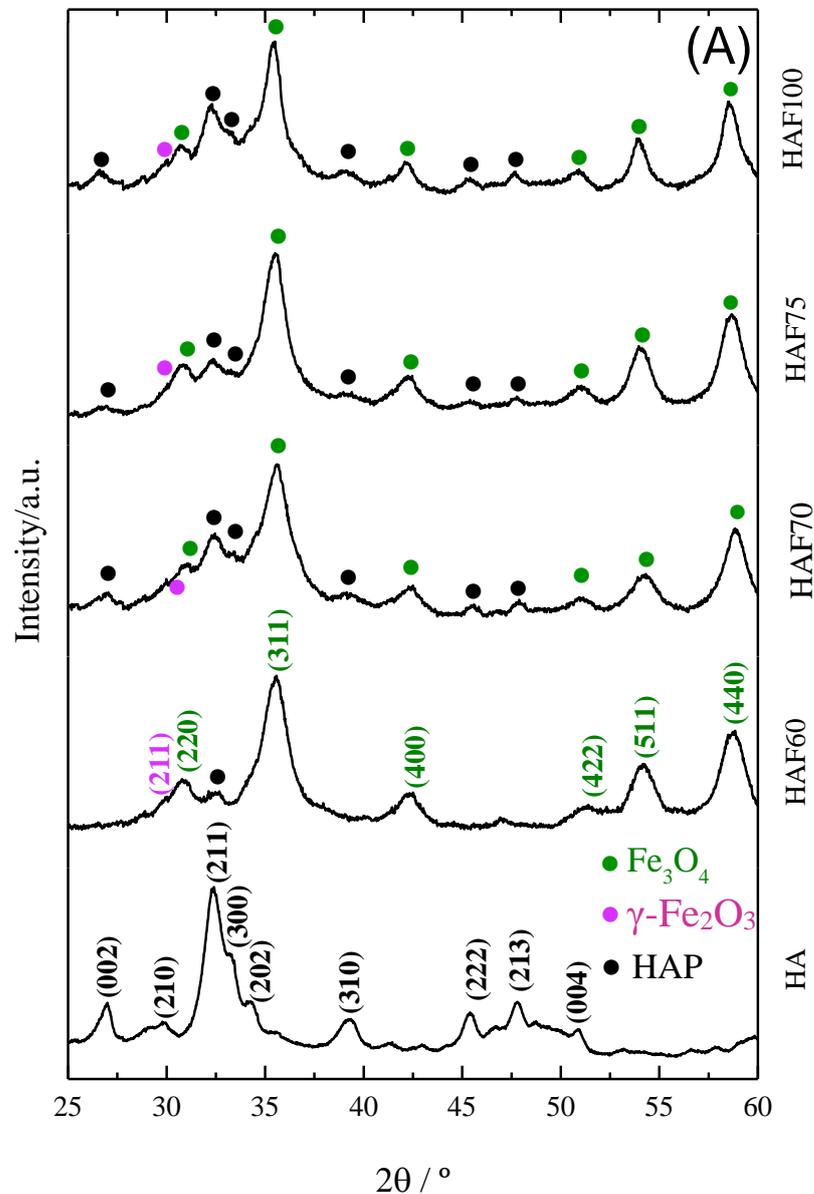
$$CRR(\%) = \left(\frac{\text{média do comprimento da radícula por amostra}}{\text{média do comprimento da radícula E controle negativo}} \right) \quad (23)$$

$$IG(\%) = \left(\frac{GRS.CRR}{100} \right) \quad (24)$$

5. Resultados e Discussão

5.1. Caracterização das NPs de HAP

Os dados de DRX de todas as NPs de HAP são mostrados na Fig. 4. Para as NPs de HAP não modificadas (Fig. 4A), observou-se a formação de uma fase única de HAP de acordo com a ficha catalográfica PDF #09-0432 (SHAHABI et al., 2014), apresentando caráter cristalino como visto pelos planos cristalográficos (002), (210), (211), (300), (202), (310), (222), (213) e (004) (MOHAMED; BAEISSA, 2013).



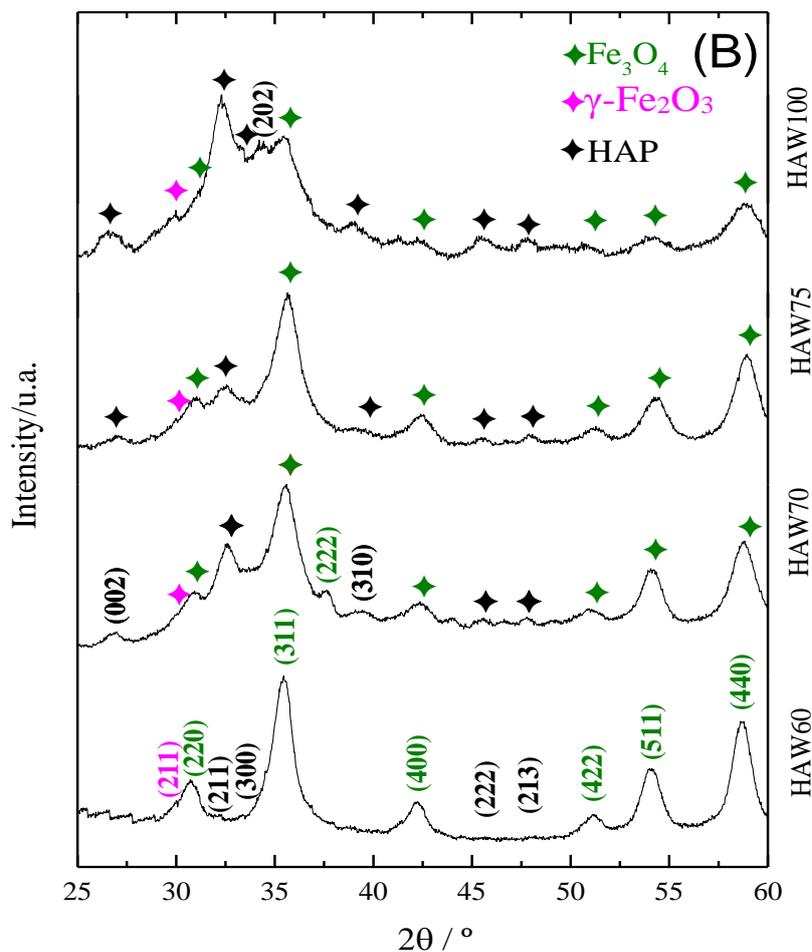


Figura 4: Padrões de difração de raios-X das (A) NPs de HAP não modificadas, NPs de HAP modificados com $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (HAF60, HAF70, HAF75, HAF100) e (B) NPs de HAP modificados com $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e íons W^{6+} (HAW60, HAW70, HAW75 e HAW100).

Ao se modificar as NPs de HAP com $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ são mostrados picos compatíveis com as fichas PDF #24-0081 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e PDF #19-0629 (Fe_3O_4) vistos pelos planos cristalográficos (220), (311), (400), (422), (511), (440) referentes aos dois óxidos. O plano (211) é característico da NPs de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, além dos demais planos presentes nas NPs de Fe_3O_4 , demonstrando a presença de uma fase mista desses óxidos (KHAN et al., 2015; RABIAS et al., 2007). O mesmo perfil é visto na Fig. 4B na qual são mostrados os dados de DRX para as NPs de HAP modificadas com $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e íons W^{6+} .

Observa-se que os picos característicos dos planos cristalográficos referentes as NPs de HAP não modificadas são vistos no DRX de todas as NPs de HAP modificadas, inclusive ao se analisar as NPs HAF100 e HAW100 que não possuem íons Ca^{2+} na síntese, provavelmente indicando que as NPs de HAP modificadas têm uma estrutura cristalográfica análoga a estrutura das NPs de HAP não modificadas, ou seja, a substituição de íons Ca^{2+} por íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na estrutura cristalográfica provavelmente ocorre.

Com base nesses dados, há uma forte indicação de que houve uma modificação estrutural das NPs de HAP com íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e decoração de superfície com $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

As imagens de MEV-FEG presentes na [Fig. 5A](#), indicam que as NPs de HAP não modificadas têm a forma de agregados ásperos, granulares e densos apresentando um aspecto heterogêneo. Essas descrições são consistentes com os dados obtidos por SANTOS et al., 2004. Para as NPs HAF60 ([Fig. 5B](#)) e as demais NPs de HAP modificadas, que possuem íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ em sua estrutura, são observados em sua superfície partículas esféricas características dos óxidos $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (SAYED; POLSHETTIWAR, 2015).

Ao aumentar a porcentagem de íons de ferro presentes na composição das NPs de HAP, ocorre um aumento nos aglomerados das partículas, assim como provavelmente ocorre uma diminuição no aspecto poroso, devido à formação de uma superfície mais lisa e homogênea, indicando que os óxidos $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ estão decorando a superfície das NPs de HAP como visto por NPs HAF70 ([Fig. 5C](#)), HAF75 ([Fig. 5D](#)) e HAF100 NPs ([Fig. 5E](#)).

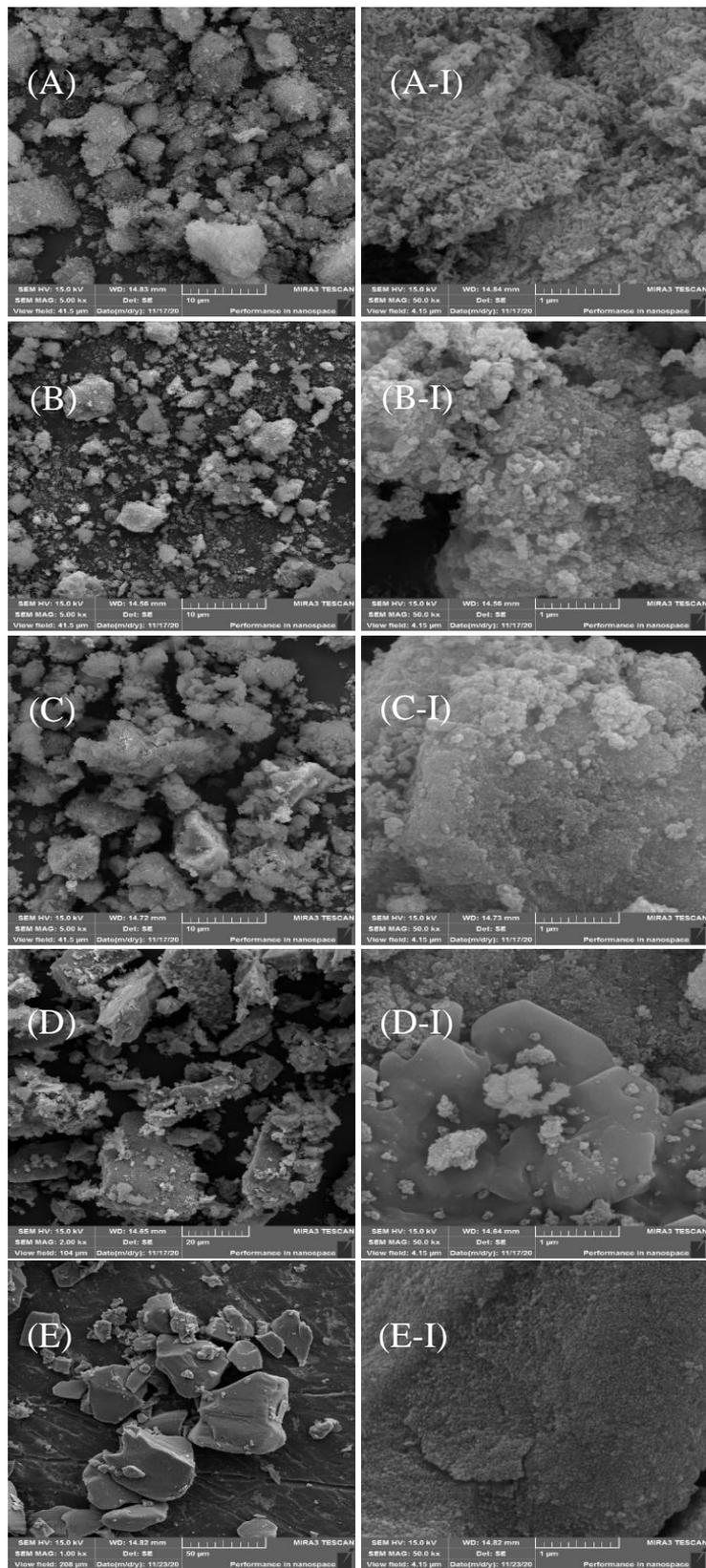


Figura 5: Imagens de MEV-FEG das (A) NPs de HAP não modificadas e NPs de HAP modificadas ((B) HAF60, (C) HAF70, (D) HAF75, (E) HAF100).

Para as NPs HAW60 (Fig. 6A), HAW70 (Fig. 6B), HAW75 (Fig. 6C) e HAW100 (Fig. 6D) modificadas com íons W^{6+} observa-se características similares ao das NPs de HAP modificadas apenas como íons Fe^{2+}/Fe^{3+} vistas na figura anterior.

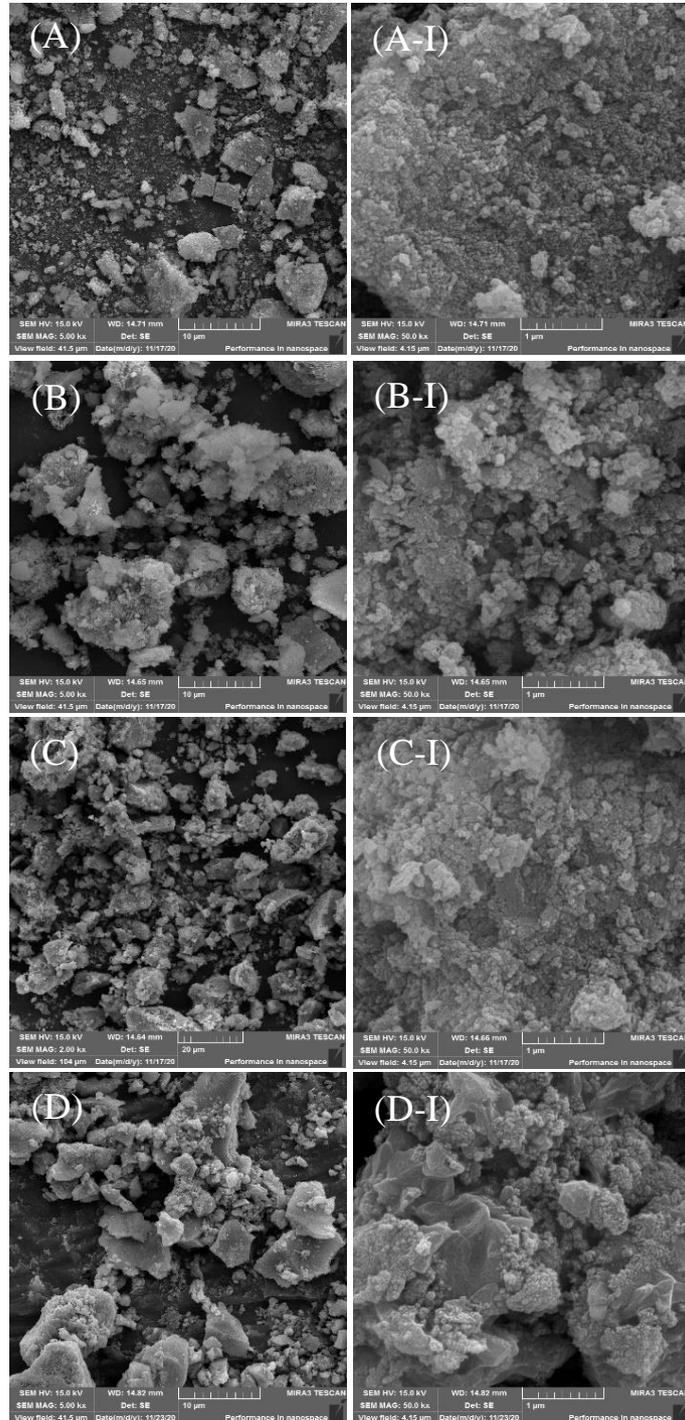


Figura 6: Imagens de MEV-FEG das NPs de HAP modificadas: (A) HAW60, (B) HAW70, (C) HAW75 e (D) HAW100.

As NPs HAF100 e HAW100 que não possuem íons Ca^{2+} em sua estrutura e apresentam uma modificação maior, em que sua superfície fica com uma aparência mais sólida e heterogênea. Vale ressaltar que todos os HA NPs modificados possuem partículas arredondadas em sua superfície, indicando sucesso na substituição dos óxidos de ferro em sua composição.

Nos espectros de FTIR presentes na Fig. 7 foi possível observar todas as bandas que caracterizam a fase das NPs de HAP. Em 569 cm^{-1} , 603 cm^{-1} , 873 cm^{-1} e 1.047 cm^{-1} , observa-se as bandas correspondente as vibrações ν_2 , ν_4 , ν_1 e ν_3 do grupo PO_4^{3-} (TIMCHENKO et al., 2016). Nota-se também, um pico em 3.432 cm^{-1} referente ao grupo OH^- (RIGO; GEHRKE; CARBONARI, 2007), e observa-se que esta banda possui um pico estendido, sendo uma indicação de que existe vibração de OH^- livre. Por outro lado, para as NPs de HAP modificadas, ocorre estreitamento desta banda, possivelmente devido ao maior envolvimento do OH^- pela ligação Fe-OH.

Para as NPs de HAP modificadas é visto uma banda em 444 cm^{-1} característica da ligação Fe-O presente na estrutura de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, confirmando sua modificação. As bandas em 1.491 cm^{-1} , 1.560 cm^{-1} e 1.641 cm^{-1} (KHALIL, 2015) representam vibrações moleculares do grupo carbonato (CO_3^{2-}) (ICONARU; MOTELICA-HEINO; PREDOI, 2013), o que indica a presença deste grupo na fase das NPs, sendo a HAP carbonatada, conforme indicado na Eq. 25, que ocorre espontaneamente na presença de atmosfera não inerte (ESLAMI; SOLATI-HASHJIN; TAHRIRI, 2008).



À medida que a quantidade de íons Ca^{2+} diminui em relação ao aumento de íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ na composição das NPs, nota-se uma deformação no grupo carbonato, indicando que o grupo OH^- fica mais comprometido com a estrutura, ficando menos disponível para carbonatação em presença de CO_2 atmosférico. Esta alteração pode ser explicada devido ao

tamanho do raio iônico dos íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ serem menores que os íons Ca^{2+} , e há uma atração maior pelo OH^- presente na estrutura. (SHANNON, 1975). Não foram observadas bandas referentes às ligações dos íons W^{6+} , pois à medida que o peso molecular aumenta, em comprimentos de onda menores essas bandas seriam observadas, exigindo o uso de técnicas que abrangessem comprimentos de onda em valores inferiores aos analisados.

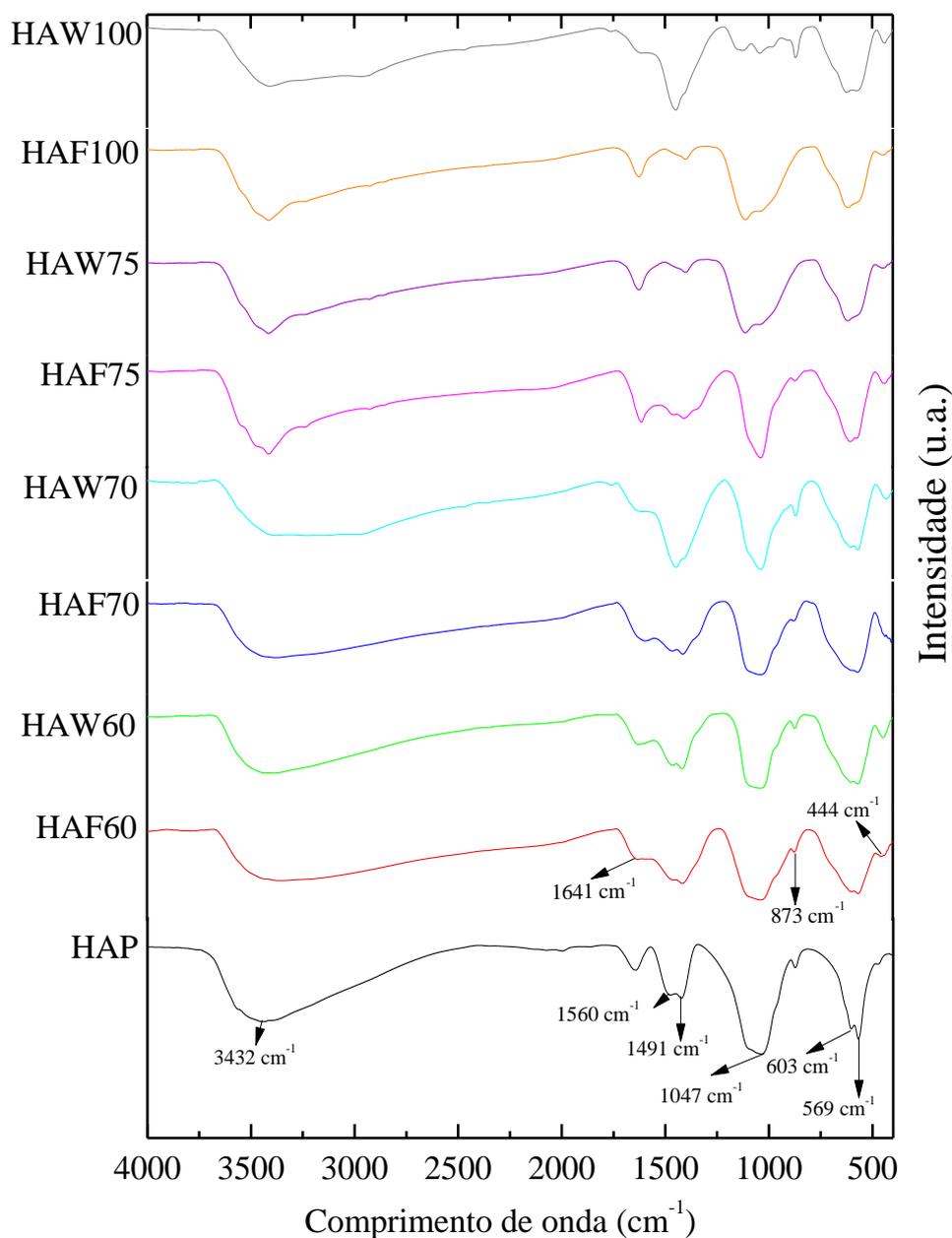


Figura 7: Espectro de FTIR das NPs de HAP modificadas com $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e íons W^{6+} .

Como informação complementar aos resultados obtidos pelo FTIR, foi realizada a análise de espectrometria Raman para a NP HAF75 (Fig. 8). Pode-se observar um pico em 961 cm^{-1} referente ao modo de alongamento totalmente simétrico (ν_1) do grupo tetraédrico PO_4^{3-} (ligação P–O), sendo o pico característico das NPs de HAP (KOUTSOPOULOS, 2002; VASCONCELLOS et al., 2018). Ao analisar os demais picos, observa-se a presença de Fe_3O_4 com picos característicos em 538 cm^{-1} e 669 cm^{-1} , e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (em maior proporção) em 181 cm^{-1} , 347 cm^{-1} , 503 cm^{-1} , 681 cm^{-1} e 1395 cm^{-1} . Esses dados indicam a fase mista dos óxidos de ferro (HANESCH, 2009; JACINTHO; CORIO; RUBIM, 2007; QU et al., 2010).

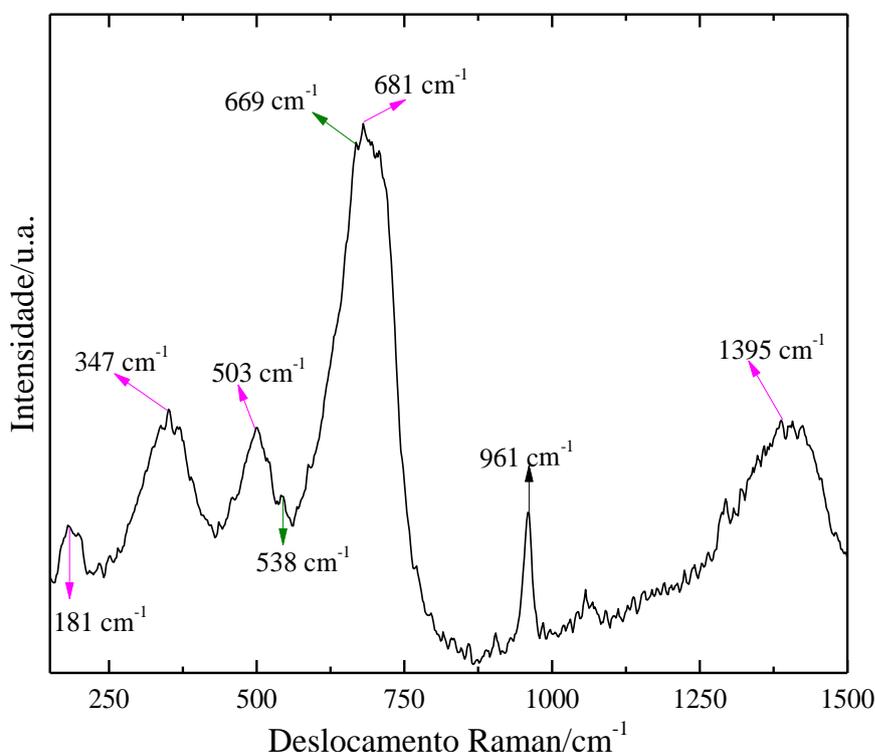
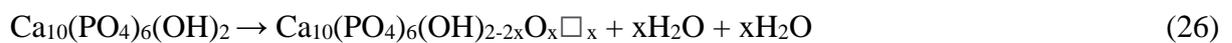


Figura 8: Espectro Raman da NP HAF75.

A decomposição térmica das NPs de HAP foram realizadas por análise termogravimétrica (TG) e é mostrada na Fig.9. Observa-se que na faixa de 25-250 °C há a presença de picos endotérmicos em 100 °C e 190 °C na curva DTG (Fig. 9A), indicando a remoção de água superficial e de poros, respectivamente (SOUZA et al., 2019), enquanto que

em temperaturas entre 250-540 °C, ocorre perda de água reticular (SOFRONIA et al., 2014). Na faixa de 540-695 °C é localizado um forte pico endotérmico atribuído à liberação de CO₂, localizado nas posições tetraédricas do íon PO₄³⁻ na estrutura da apatita (TRINKUNAITE-FELSEN et al., 2014). O processo de descarbonização, ocorre até 700-1000 °C junto com a desidroxilação (Eq. 26) e decomposição das NPs de HAP (TÕNSUAADU et al., 2012). Destaca-se que a decomposição das NPs de HAP é um processo contínuo em temperaturas mais altas ao longo do tempo.



\Box_x (vacância de hidrogênio).

Observa-se na [Fig. 9B](#) que, os valores residuais obtidos ao final do processo de decomposição térmica apresentam uma variação baixa de 82,7 a 93,2% para as NPs HAW70 e HAW100, respectivamente. Porém, ao se analisar cada processo envolvido na decomposição térmica observada pelo DTG, há variação no perfil, apresentando uma diferença na quantidade de água e CO₂, indicando uma possível variação no tamanho dos poros e em suas formas de hidratação. Com base neste alto valor de massa residual ao final do experimento, pode-se dizer que os NPs de HA são termicamente estáveis até uma temperatura de 1000 °C.

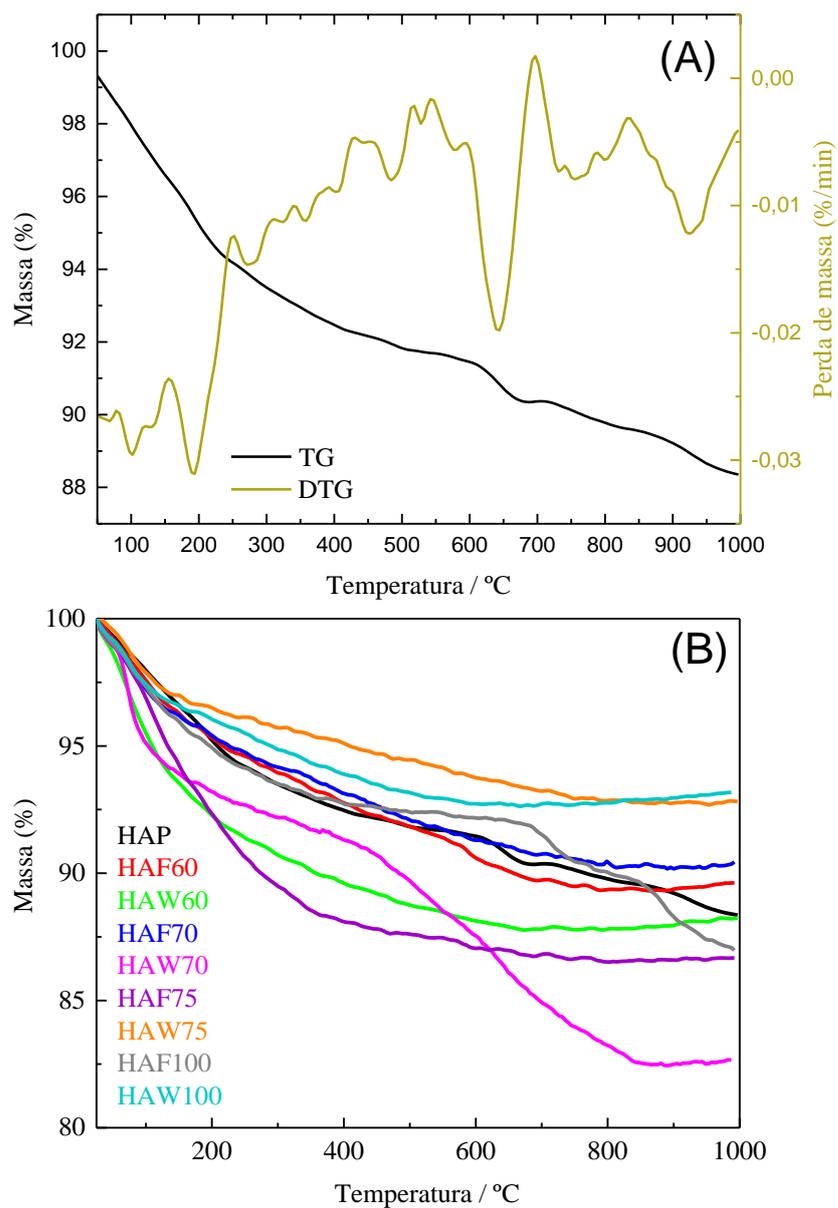


Figura 9: (A) Análises TG e DTG das NPs de HAP não modificadas e (B) análises TG para NPs de HAP modificadas.

Medidas de fluorescência foram realizadas para verificar a influência da substituição dos íons Ca^{2+} por íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ para todas as NPs de HAP. Os espectros obtidos são mostrados na Fig. 10.

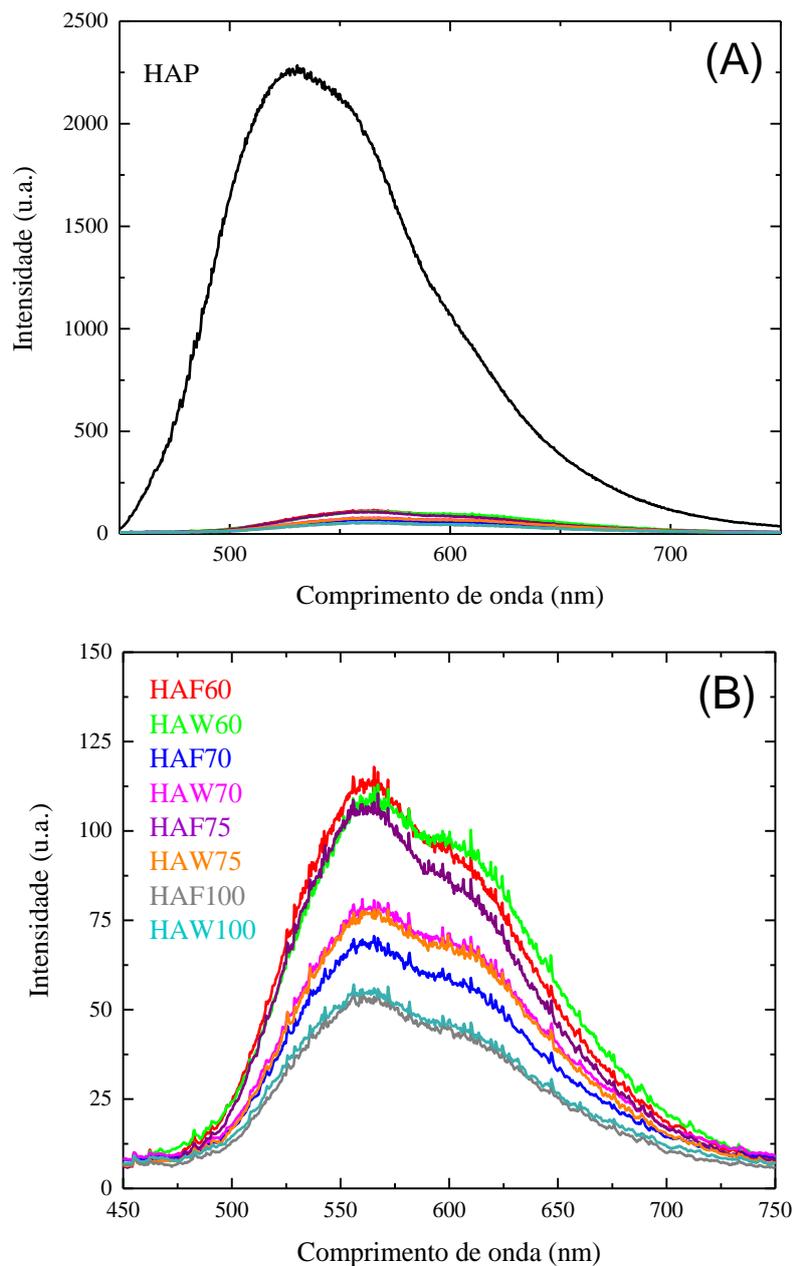


Figura 10: Espectro de fluorescência para as (A) NPs de HAP não modificadas e (B) Ampliação focando as NPs de HAP modificadas.

As NPs de HAP não modificadas mostraram um pico máximo em 530,6 nm (correspondente à luz verde), enquanto as NPs de HAP modificadas mostraram um pico em 567,2 nm (correspondente à luz amarela). Provavelmente isso se deve à presença de íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ fixados na estrutura das NPs, causando uma reemissão da luz absorvida pelos elétrons. Essa reemissão possui menor energia necessária para a fluorescência do Ca^{2+} ,

causando um aumento no comprimento de onda para a fluorescência das NPs de HAP modificadas (THOMAS et al., 1999).

Observa-se uma diminuição significativa na fluorescência das NPs modificadas em comparação às não modificadas, uma vez que os íons Ca^{2+} são responsáveis pela fluorescência deste material, diminuindo assim sua porcentagem, diminui-se a resposta do material (CHENG et al., 2019; LI et al., 2018; ZHANG et al., 2018). Ressalta-se que mesmo com o sinal de fluorescência mais baixo, as NPs de HA modificadas apresentam o efeito de fluorescência, que auxiliam no processo de degradação quando se utiliza uma fonte de radiação compatível com o comprimento de onda obtido por esta técnica.

Devido as NPs de HAP possuírem comportamento semelhante as de um coloide, a técnica de pH_{PCZ} foi utilizada para encontrar o ponto de carga zero. Com base nos dados obtidos, a Fig. 11 mostra a variação do pH em relação ao pH inicial nos 11 pontos utilizados.

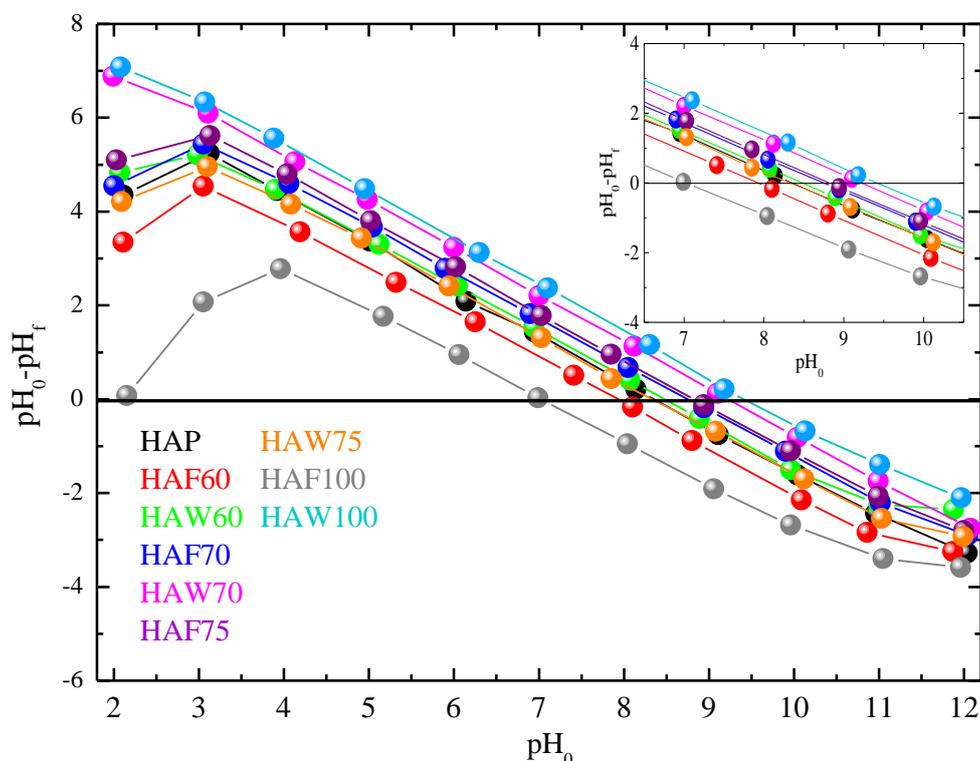


Figura 11: Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) de todas as NPs de HAP.

O pH_{PCZ} é definido como a variação do pH final (pH_f) em relação ao pH inicial (pH_0) conforme mostrado na Eq. 27. Quando um valor de pH for igual a zero, a superfície do material será neutra, maior que zero terá uma superfície negativa e menor que zero, haverá uma superfície positiva (KHAN; SARWAR, 2007; PARKS; DE BRUYN, 1962).

$$\Delta pH = pH_f - pH_0 \quad (27)$$

Com base nos valores obtidos, observa-se que à medida que o Ca^{2+} é substituído por Fe^{2+}/Fe^{3+} na estrutura das NPs, ocorre um aumento nos valores do pH_{PCZ} . Uma possível explicação para esse aumento está relacionada à carga dos íons, em que a ordem crescente de atração com base na carga e no tamanho do átomo é $Ca^{2+} < Fe^{3+} < Fe^{2+}$. No entanto, observa-se que a NP HAF100, que não possuem Ca^{2+} em sua estrutura, apresentam um valor de pH equivalente ao valor de Fe_3O_4 pH_{PCZ} (~7,0).

Para as todas as NPs de HAP o pH_{PCZ} está entre 7,0 – 9,4, no qual em pH abaixo do pH_{PCZ} a superfície das NPs possui carga negativa e, em pH acima desse valor a superfície das NPs tem carga positiva (CARDENAS-PEÑA; IBANEZ; VASQUEZ-MEDRANO, 2012).

Com base nesses resultados foram realizados experimentos de degradação do corante AM (catiônico) em pH 2,5; 7,0 e 9,0 para analisar a eficiência das NPs como catalisadores na degradação. Nestes experimentos buscou-se estudar a influência das interações entre a carga superficial das NPs e o meio, visto que quanto maior a diferença de carga (cargas opostas) entre a superfície e o corante, maior a atração, ou seja, facilita o processo de degradação.

Estudos da degradação do corante VR (aniônico) foram realizados como resultado comparativo ao corante AM, buscando-se comparar os resultados de degradação de dois grupos diferentes de corantes, que possuem cargas opostas.

Os experimentos de degradação dos corantes AM e VR em pHs acima de 9,0, não foram utilizados, pois durante a oxidação deste corante, ocorre uma maior formação de

complexos de ferro com os íons OH^- presentes no meio, tornando a área superficial reativa das NPs menor.

5.2. Estudo da degradação do corante AM por processo fotoassistido

Para realizar o estudo espectrofotométrico em função da absorbância obtida, utilizaram-se soluções dos corantes AM e VR. A absorção máxima do corante AM é em 663 nm (Fig. A1: Apêndice) enquanto para o corante VR é encontrada em 624 nm (Fig. A2: Apêndice) (PANIZZA et al., 2007). O espectro UV-Vis da solução do corante AM possui quatro bandas de absorção características, sendo: duas na região do visível (~ 610 e 663 nm) e duas na região do UV (~ 250 e 300 nm). A banda em 663 nm está associada à remoção de cor (grupo cromóforo), sendo atribuída à ruptura das ligações em relação ao grupo metileno (-RNCH₃), enquanto as bandas na região do UV estão associadas a ligação π - π^* , presente nas transições das unidades aromáticas. No caso do corante VR, o espectro UV-Vis apresenta duas bandas características em 422 e 624 nm referente ao grupo cromóforo presente nas ligações (-N=N-).

Para análise do monitoramento da redução espectral dos corantes, conforme mostrado anteriormente na seção experimental, a Eq. 21 foi utilizada para determinar a porcentagem de descoloração.

A Fig. 12 mostra a descoloração em termos de decaimento da absorbância em função do tempo para o processo de degradação do corante AM realizado a pH 2,5 (Fig. 12A), 7,0 (Fig. 12B) e 9,0 (Fig. 12C) usando as NPs de HAP não modificadas como catalisador.

Observa-se que o processo envolvendo apenas a radiação UVC (fotólise) apresenta um aumento significativo na descoloração do corante quando se utiliza o meio alcalino em relação aos demais pHs, alcançando 53,1% de descoloração. Este aumento é devido à alta presença de íons OH^- presentes no meio, resultando em uma maior quantidade de $\bullet\text{OH}$ por meio da redução monoelétrica do AM^+ , conforme mostrado na Eq. 28 (BUBACZ et al.,

2010; JOSEPH; TAUFIQ-YAP; ELILARASI, 2017; LIU et al., 2014; MONTAZEROZOHORI; NASR-ESFAHANI; JOOHARI, 2012; WU, 2004).



No processo de degradação utilizando apenas H_2O_2 , observa-se uma descoloração muito branda para todos os experimentos nos diferentes pHs, devido à baixa eficácia de apenas o H_2O_2 romper as interações entre a ligação do N e o C, responsável pela coloração do corante AM. Porém, quando a reação é catalisada por uma fonte de radiação UVC, foi demonstrado um aumento na descoloração, atingindo valores de 49,4; 44,6 e 58,1% para os meios ácido, neutro e alcalino, respectivamente. Esse aumento na descoloração, ocorre devido à quebra das ligações entre O-O presente no H_2O_2 pela radiação exercida na faixa de 200-300 nm, conforme descrito pela Eq. 29 (HERNANDEZ et al., 2002; JIANG et al., 2011; KALAM et al., 2018).



Considerando o efeito de adsorção usando os NPs de HAP não modificadas, observou-se que em meio ácido ocorre descoloração de 38,54%. Pelo pH_{PCZ} observa-se que os NPs de HAP apresentam um grande desvio de pH em 2,5, indicando uma alta interação da superfície destas NPs com o H^+ presente no meio, e conseqüentemente o mesmo efeito ocorre com o corante AM por ser um corante catiônico, corroborando os resultados anteriores. No meio neutro (pH 7,0), não ocorre grande variação de carga, conforme demonstrado pelos experimentos de pH_{PCZ} , ou seja, não há uma grande atração do corante AM com as NPs de HAP, resultando em apenas 9,1% de descoloração.

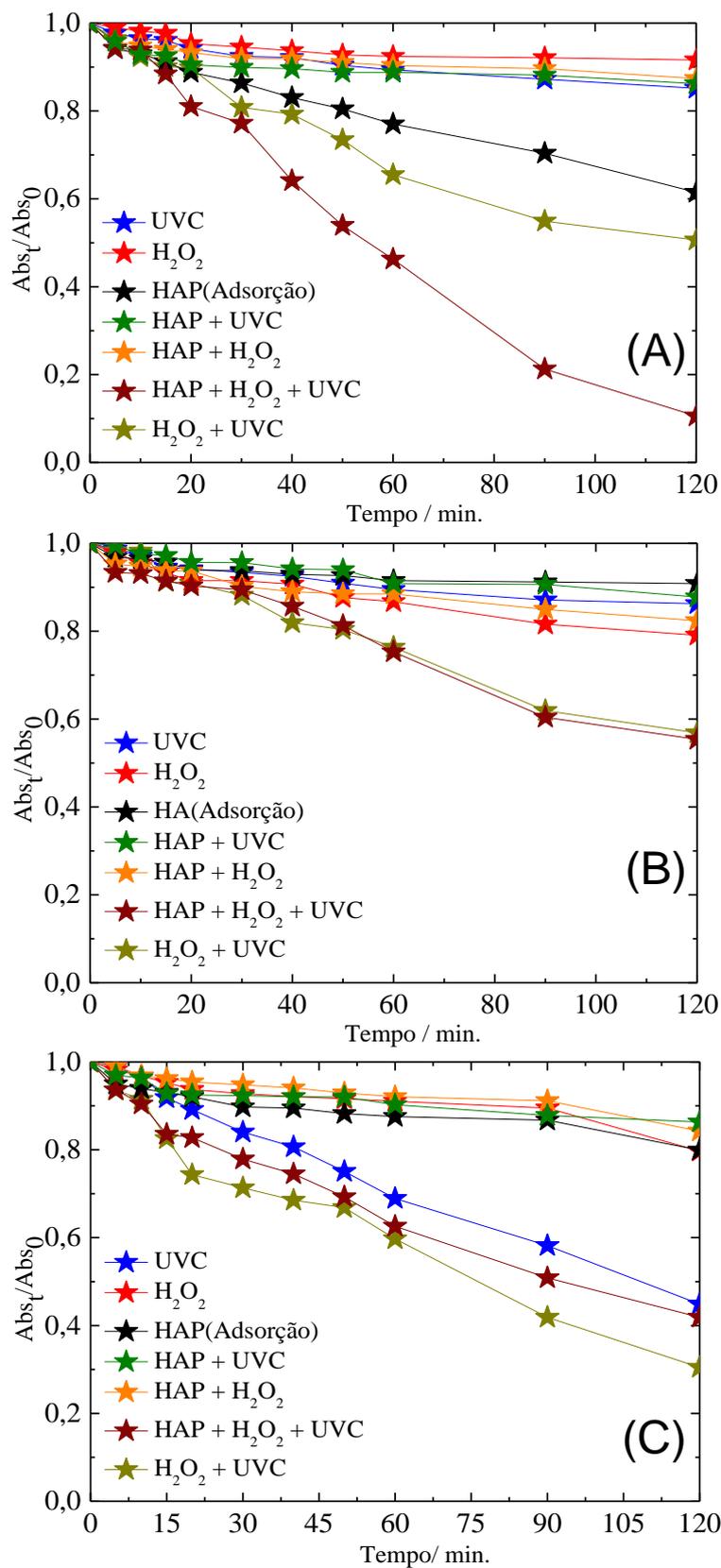


Figura 12: Decaimento da absorvância em função do tempo para o processo de degradação do corante AM em pH (A) 2,5, (B) 7,0 e (C) 9,0 utilizando NPs de HAP não modificadas.

No meio alcalino, os íons OH^- são levemente atraídos para a superfície das NPs de HAP, como mostrado pelo pH_{PCZ} . Como esses íons têm um elevado tamanho, embora seja de baixa atração, a maioria dos poros das NPs de HAP devem ser preenchidos por eles, reduzindo assim a possibilidade de que mais corante AM seja adsorvido. Com os íons OH^- alocados nos poros das NPs de HAP e assumindo que há espaço disponível nos poros devido ao baixo valor de mudança de pH visto no pH_{PCZ} , assume-se que a atração do corante AM ocorre devido a atração de cargas opostas, atingindo uma descoloração de 20,0%. Outra possível reação, que ocorre em paralelo, é o ataque dos íons OH^- em excesso neste meio, diretamente ao corante AM representado pelas Eq. 30 e 31, onde há a formação de AM-OH de caráter neutro (MILLS et al., 2011).



Em estudos utilizando os processos $\text{HAP} + \text{UVC}$ e $\text{HAP} + \text{H}_2\text{O}_2$, valores muito pequenos de descoloração são observados. Isso indica a formação de subprodutos recalcitrantes, provavelmente devido à baixa cinética de reatividade exercida pelas NPs de HAP, uma vez que estas NPs demonstraram resposta no teste de fluorescência, sendo excitadas diante da irradiação UVC.

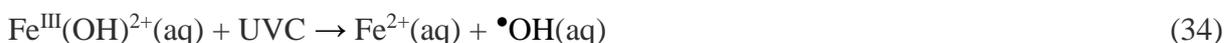
Quando utilizado o processo $\text{HAP} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UVC}$, foi observada descoloração de 88,4; 44,8 e 58,1% nos meios ácido, neutro e alcalino, respectivamente. Ao analisar esses valores, podemos compará-lo ao processo adsorptivo e ao processo $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UVC}$, concluindo que esses resultados indicam que parte dessa descoloração é devido ao processo de adsorção, conforme mostrado anteriormente, indicando que para as NPs de HAP, a força de atração entre NPs e o corante AM é um fator relevante para a descoloração.

Vale ressaltar que o processo $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UVC}$ perde sinergia quando são adicionadas as NPs de HAP em meio alcalino, e isso provavelmente acontece devido ao sequestro dos íons OH^- do meio pelas NPs, reduzindo a formação de $\bullet\text{OH}$ pelo processo descrito na Eq. 27.

Para o processo de degradação usando as NPs modificadas com $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (HAF60, HAF70, HAF75, HAF100) + UVC + H_2O_2 descritos na Fig. 13, é observada uma maior descoloração para todos os meios em comparação aos mesmos processos utilizando as não modificadas. O aumento na cinética da reação ocorre porque os íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ atuam como um catalisador para a reação, acelerando a decomposição do H_2O_2 , resultando mais $\bullet\text{OH}$ no meio, por meio do processo foto-Fenton conforme mostrado na Eq. 32 (AGRAWAL; NIRWAN; CHOHADIA, 2020; AHILE et al., 2020; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2012; BACARDIT et al., 2007; HAYYAN; HASHIM; ALNASHEF, 2016; MALAKOOTIAN; JAAFARZADEH; DEHDARIRAD, 2016; RAMALHO et al., 2021; WALLING, 1975).



Outra reação que ocorre sob o efeito da irradiação de luz é a redução dos aquacomplexos de Fe^{III} em solução para a formação de $\bullet\text{OH}$ (Eq. 33 e 34) (LUCAS; PERES, 2006; MITSIKA et al., 2021).



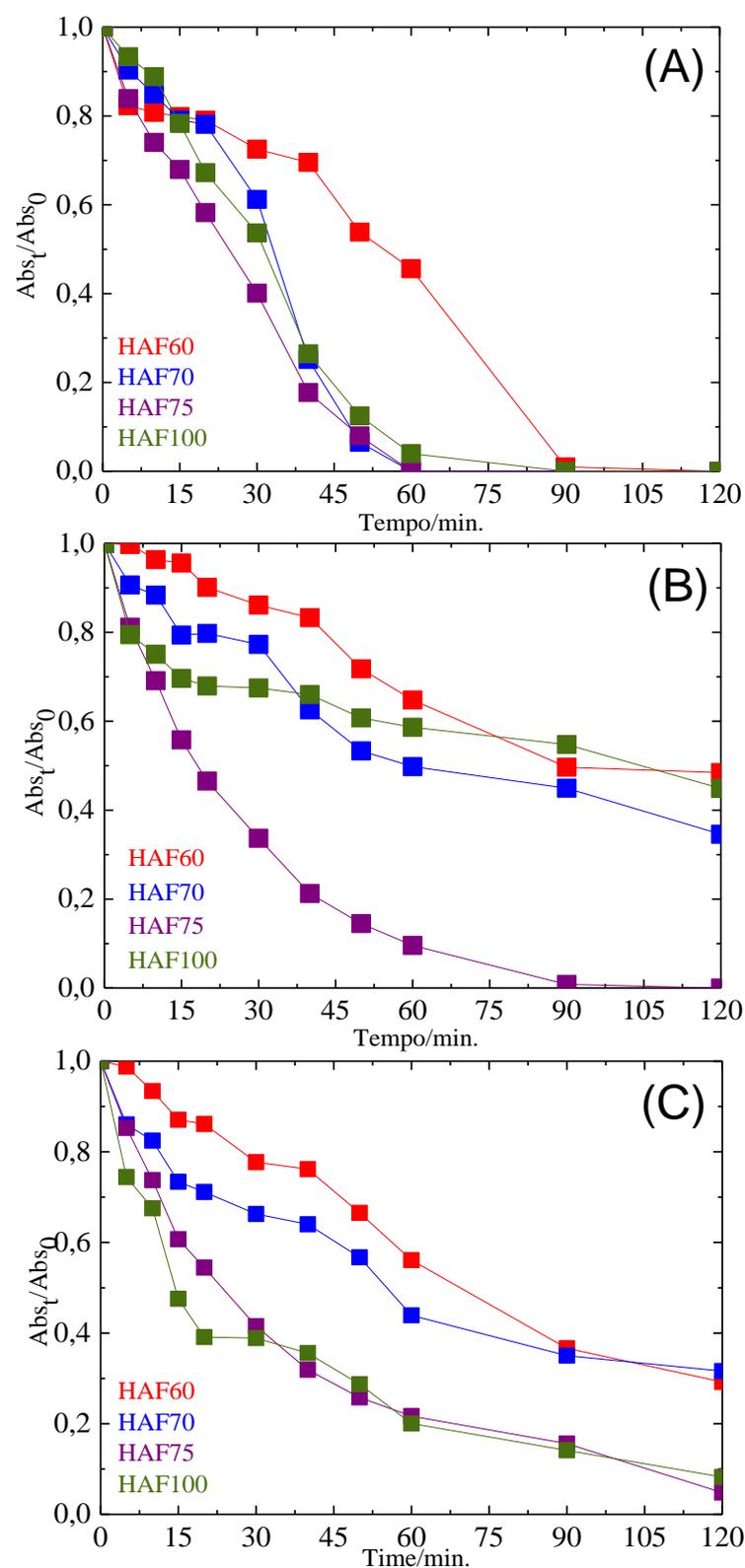
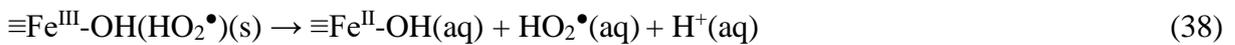
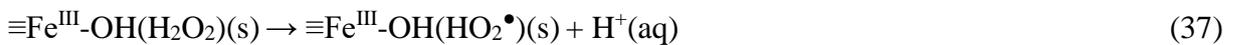
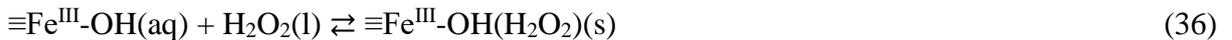


Figura 13: Decaimento da absorvância em função do tempo para o processo de degradação do corante AM em pH (A) 2,5, (B) 7,0 e (C) 9,0 utilizando NPs de HAP modificadas com $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ (HAF60, HAF70, HAF75, HAF100).

A decomposição do H₂O₂ pelas NPs modificadas ocorre de forma semelhante ao processo baseado em foto-Fenton, ou seja, neste processo é proposto que o mecanismo de oxidação do corante AM por essas NPs ocorre conforme mostram as Eq. 35-40, onde “≡” são espécies superficiais (HANNA; KONE; MEDJAHDI, 2008; MATTA; HANNA; CHIRON, 2007; POZA-NOGUEIRAS et al., 2018).



Observa-se que o melhor meio para a degradação do corante AM usando as NPs de HAP modificadas foi pH 2,5, como mostrado na Fig. 13A, ou seja, a taxa de descoloração atingiu 100% quando utilizados todos os catalisadores. Esses resultados são consistentes com o perfil das NPs não modificadas analisadas anteriormente, indicando que a carga superficial tem alto impacto para a descoloração do corante AM, uma vez que pode facilitar ou prejudicar a interação do corante com as NPs.

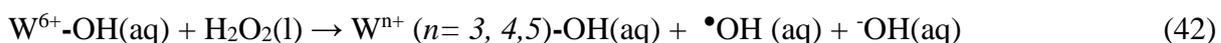
Em pH > 2,5, os íons $\text{}^-\text{OH}$ tornam-se mais abundantes no meio, tendendo a passivar os íons Fe²⁺/Fe³⁺ pela formação de Fe(OH)₃, interrompendo o ciclo catalítico entre Fe^{II}-Fe^{III}, como mostra a Eq. 41, reduzindo a eficiência do processo de degradação. Para a degradação do corante AM em pH neutro presente na Fig. 13B, pode-se verificar que apenas o processo utilizando as NPs HAF75 apresentou uma taxa de descoloração de 100% aos 120 min de reação. Para o meio alcalino, Fig. 13C, em comparação com o pH neutro, o mecanismo de degradação pode ser explicado pela quebra das interação entre os íons Fe²⁺/Fe³⁺ com as $\text{}^-\text{OH}$ do meio que se tornam mais abundantes pela radiação UVC, resultando em $\bullet\text{OH}$ acumulado

(Eq. 33 e 34) (DIYA'UDDEEN; ABDUL AZIZ; DAUD, 2012; STROPARO; MOLLINARI; DE SOUZA, 2018; VASQUEZ-MEDRANO; PRATO-GARCIA; VEDRENNE, 2018).



Para o processo de degradação usando as NPs de HAP modificadas com $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{W}^{6+}$ (HAW0,60, HAW0,70, HAW0,75, HAW1,00) + UVC + H_2O_2 descritos na Fig. 14, observa-se um aumento na cinética de descoloração em todos os processos ao se comparar com as NPs sem os íons W^{6+} , com exceção da HAW75.

Estes resultados indicam que o processo baseado em foto-Fenton é cocatalisado pelos íons W^{6+} . Este efeito é devido a formação de um par redox (Eq. 42), contribuindo para uma maior geração de $\bullet\text{OH}$ e diminuindo a estabilidade dos complexos e produtos intermediários formados (ZHOU et al., 2019).



Observa-se que em pH 2,5 (Fig. 14A) há um pequeno aumento na cinética reacional ao se comparar as NPs HAF60, HAF70 e HAF100 com as NPs HAW60, HAW70 e HAW100, respectivamente, visto por meio de um menor tempo necessário para a total descoloração. Quando comparadas às NPs HAW75 com HAF75, observa-se um decréscimo na cinética para todos os pHs, contrariando as tendências anteriormente vistas, e isto provavelmente acontece devido a uma diferença estrutural apresentada por esta composição de NP, como visto nas técnicas de TG e MEV-FEG.

Nota-se que conforme o pH aumenta (Fig. 14B e Fig.14C), as NPs modificadas com a presença de íons W^{6+} não apresentam diminuição em seu efeito co-catalítico, indicando que os subprodutos formados e a passivação da superfície pelos íons $\text{}^-\text{OH}$ se tornam menos estáveis, facilitando a descoloração.

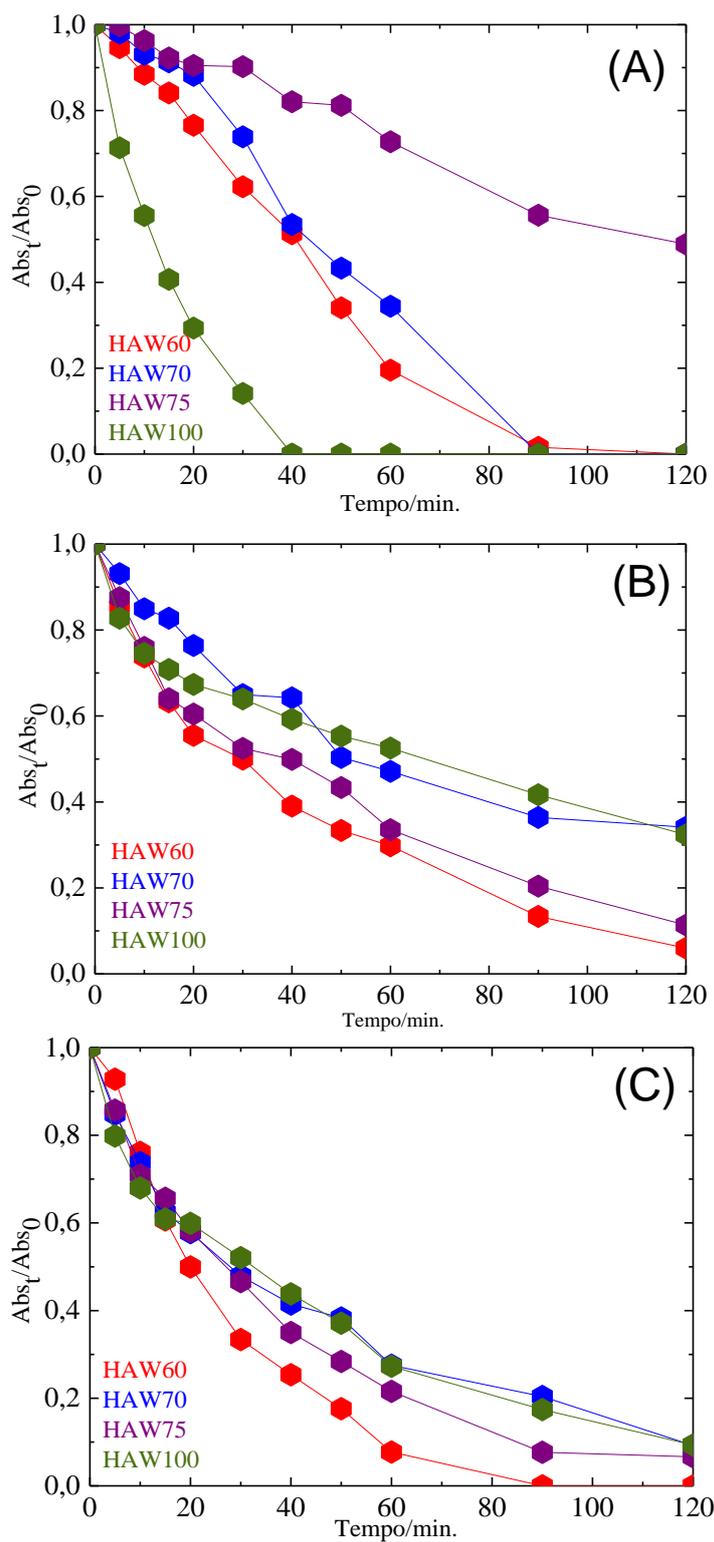


Figura 14: Decaimento da absorvância em função do tempo para o processo de degradação do corante AM em pH (A) 2,5, (B) 7,0 e (C) 9,0 utilizando NPs de HAP modificadas com $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3/W^{6+}$ (HAW60, HAW70, HAW75, HAW100).

A fim de verificar se o processo de descoloração corrobora com a oxidação completa ou parcial do corante, o estudo de COT foi realizado para o processo baseado em foto-Fenton usando as NPs de HAP não modificadas e as NPs HAF75 e HAW60, conforme mostrado na [Tabela 2](#).

Tabela 2: Análise de carbono orgânico total (COT) após 120 min de degradação do corante AM pelo processo baseado em foto-Fenton.

Amostra	pH	COT (mg L ⁻¹)	Remoção COT (%)
AM	7,0	59,1	-
A ¹	2,5	36,3	38,7
A ¹	7,0	44,3	25,1
A ¹	9,0	46,6	21,1
B ²	2,5	6,5	89,1
B ²	7,0	16,7	71,1
B ²	9,0	19,7	66,7
C ³	2,5	6,1	89,7
C ³	7,0	22,0	62,8
C ³	9,0	12,2	79,3

¹NPs de HAP não modificadas

²HAF75

³HAW60

Observa-se que todas as NPs apresentaram maior mineralização em meio ácido, obtendo valores de 38,7 e 89,1 e 89,7% para as NPs de HAP não modificadas, NPs HAF75 e HAW60, respectivamente. Este melhor desempenho no pH ácido, ocorre devido à maior intensidade de atração das cargas superficiais destas NPs em relação ao meio e o corante, visto pelo p*H*_{PCZ}, facilitando suas interações.

Ao comparar a eficiência da modificação de NPs com Fe₃O₄/γ-Fe₂O₃, observa-se que houve aumento da mineralização em todos os meios para HAF75 em comparação com às NPs não modificadas. Para o pH ácido, observa-se um aumento de 50,4% na mineralização, com uma diminuição de 60 min no processo de degradação, comprovando que HAF75 possui

melhor atividade catalítica, devido à incorporação do processo baseado em foto-Fenton no ciclo catalítico. Ao se comparar a NP HAW60 com HAF75, que não possuem os íons W^{6+} em sua estrutura, observa-se uma eficiência principalmente em meio pH 9,0, havendo diminuição de 30 min no tempo reacional, e obtendo um aumento de 12,6% na mineralização.

No processo de degradação usando as NPs não modificadas, ocorre a formação de intermediários recalcitrantes, como ácidos carboxílicos de cadeia curta. Nesse caso, também ocorre uma diminuição do poder oxidativo do $\bullet OH$, sendo causado pela maior proporção de reações parasitárias durante o processo. É importante ressaltar que, principalmente em meio alcalino, ao se utilizar as NPs HAF75 e HAW60, houve uma maior formação de complexos Fe^{III} mais estáveis, sendo de difícil oxidação. Além desses complexos, provavelmente ocorre a formação de compostos refratários que impedem a oxidação do corante AM pelo ataque de $\bullet OH$, impedindo sua completa mineralização (DROGUETT et al., 2020; MEDRANO-RODRÍGUEZ et al., 2020).

Com o objetivo de otimizar o processo de degradação do corante AM, foram realizados experimentos com a variação da massa do catalisador, volume de H_2O_2 (30% v/v) e tipo de fonte de radiação.

Levando em consideração a NP HAF75 (Fig. 15A), observa-se que a menor quantidade de massa de catalisador para o processo baseado em foto-Fenton influencia positivamente na degradação do corante AM em pH 2,5, alcançando 100% de descoloração em 60 min. Para este caso, o volume de H_2O_2 (30% v/v) (2,0 mL) e a fonte de radiação (UVC) foram mantidos constantes. Por outro lado, a Fig. 15B mostra que o menor volume de H_2O_2 (30% v/v) (0,66 mL) e a menor massa de catalisador (0,06 g) é mais eficaz no processo de degradação, favorecendo a regeneração dos íons Fe^{2+} na reação e, portanto, também há baixa formação de complexos Fe^{3+} e grande formação de $\bullet OH$ (ASGHAR; RAMAN; DAUD, 2014; AUDINO et al., 2019; VERMA; CHAUDHARI, 2020; ZHANG; HEUNG; HUANG, 2005).

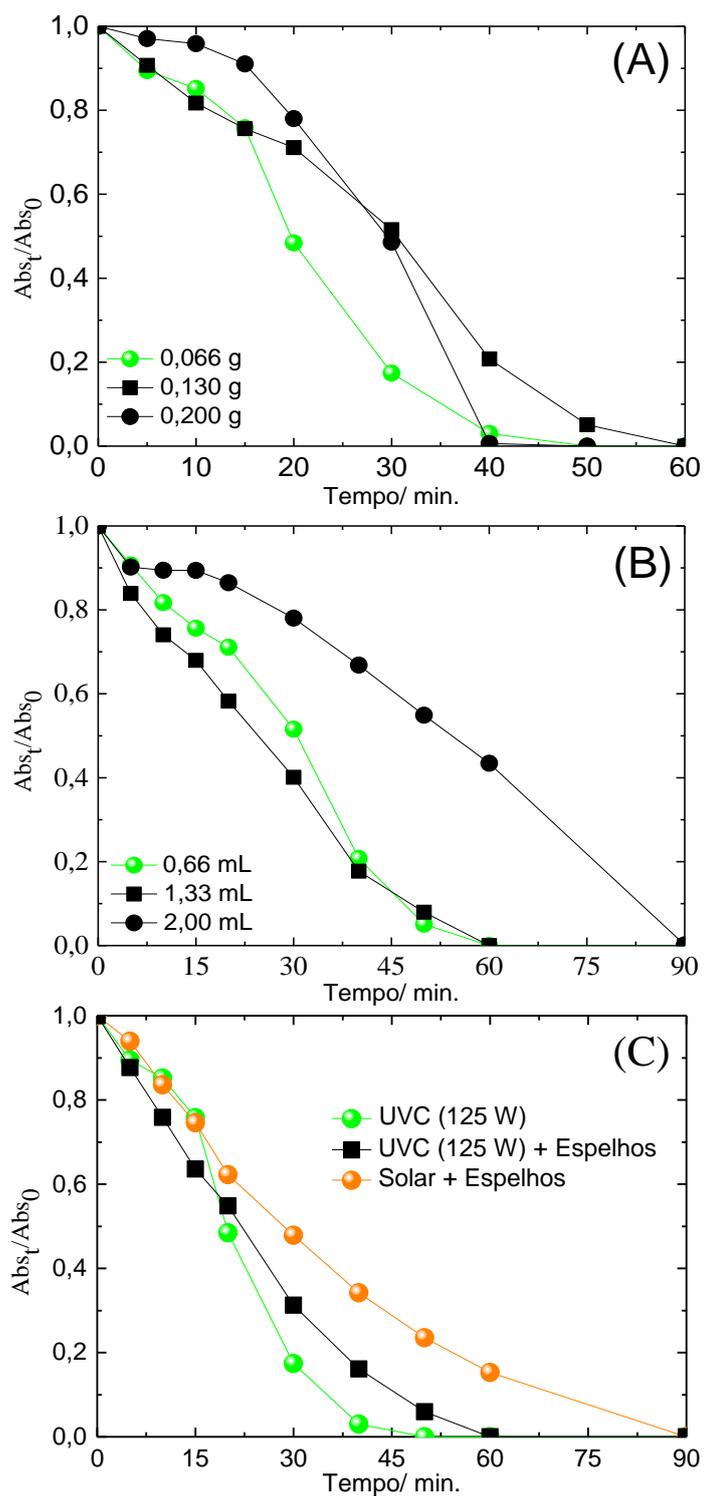


Figura 15: Otimização dos parâmetros do processo de degradação do corante AM usando as NPs HAF75 em pH 2,5: **(A)** Volume fixo de H_2O_2 (30% v/v) (1,33 mL) em função da massa do catalisador, **(B)** Massa fixa das NPs HAF75 (0,06 g) em função do volume de H_2O_2 (30% v/v) e **(C)** Influência de diferentes fontes de radiação.

Em relação à otimização do tipo de fonte de radiação (Fig. 15C), os dados obtidos ao utilizar placas de espelho (15 cm x 15 cm), apresentam ligeiras alterações na descoloração (~100% aos 60 min) quando comparados ao processo de degradação com UVC sem espelhos (~100% em 50 min). Para o processo utilizando radiação solar + espelhos (solar foto-Fenton) vale ressaltar, que mesmo que haja um atraso na taxa de descoloração (~100% a 90 min), é importante destacar que a radiação solar é uma fonte renovável, e pode ser utilizada constantemente como alternativa para o tratamento de efluentes contaminados com corantes (ARZATE et al., 2020; ORTEGA-LIÉBANA et al., 2012; POLO-LÓPEZ; OLLER; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, 2013).

5.3 Aplicação de processos fotoassistidos na degradação do corante VR

Com o objetivo de avaliar o comportamento catalítico das NPs de HAP com relação ao seu uso para a degradação de outra classe de corantes, realizaram-se testes de degradação utilizando o corante VR como molécula alvo. A Fig. 16 mostra os resultados da remoção de cor no tempo final da reação (120 min) usando os diversos processos de degradação em pH 2,5; 7,0 e 9,0.

Utilizando as NPs não modificadas (Fig. 16A) observa-se que ao se aumentar o pH ocorre uma maior descoloração quando aplicado o processo do tipo NPs+ H₂O₂ + UVC, obtendo valores de 36,4; 69,8 e 95,5% em meio ácido, neutro e alcalino, respectivamente. Ao se comparar os valores da descoloração nos processos de adsorção (55,4%) e NPs+ H₂O₂ (38,4%), considera-se a correlação entre a força atrativa da superfície do catalisador com a carga da solução, indicando novamente uma maior tendencia de descoloração em meios que apresentam maior interação de cargas, sendo o pH 9,0 neste caso, o melhor meio para a descoloração por se tratar de um corante aniônico.

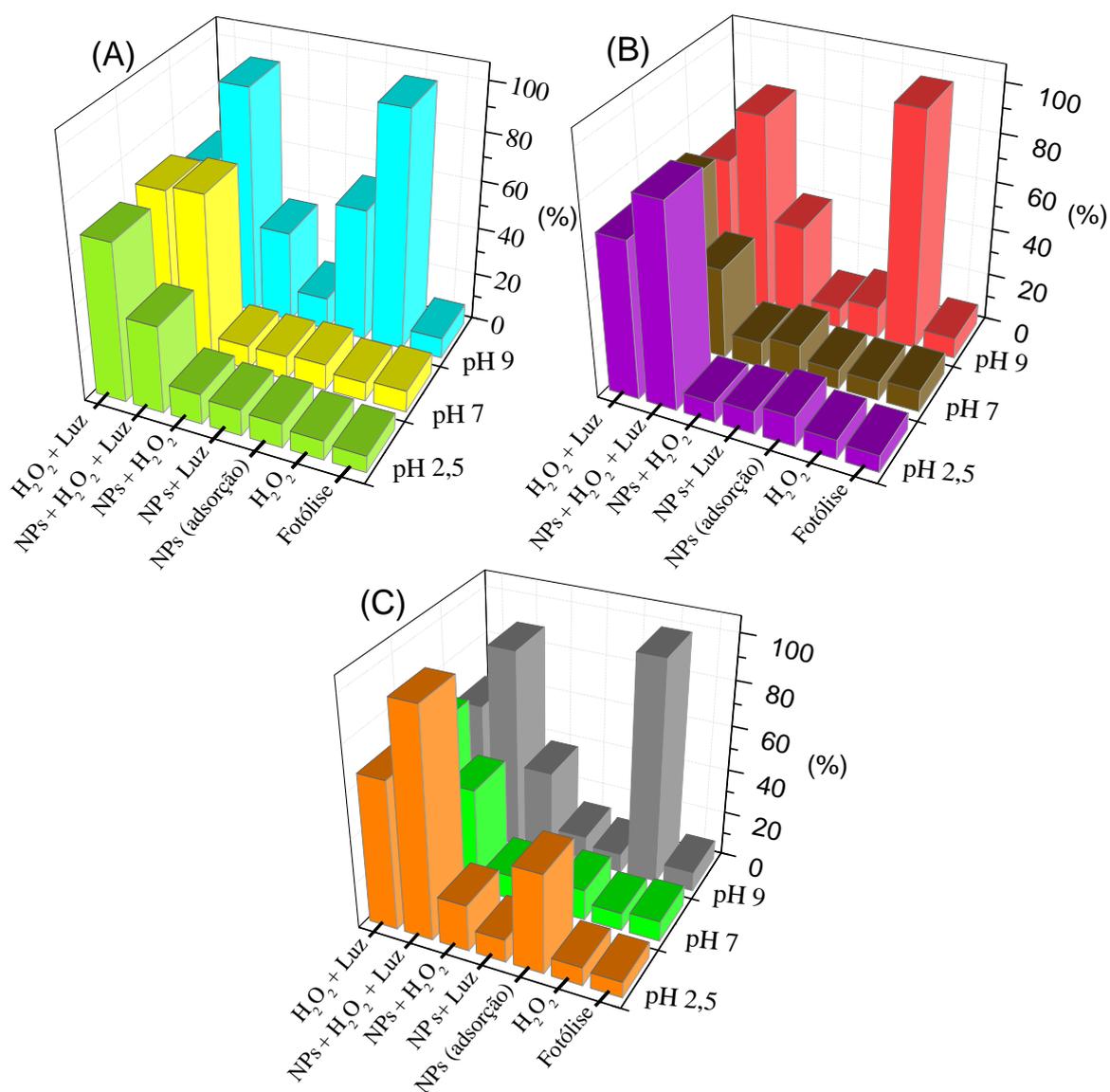


Figura 16: Descoloração (%) do corante VR em diferentes processos de degradação final de 120 min em pH 2,5; 7,0 e 9,0 utilizando (A) NPs de HAP não modificadas, (B) NPs HAF75 e (C) HAW60.

O processo envolvendo apenas H₂O₂ em meio alcalino obteve decoloração de 98,9%, ocorrendo o ataque direto deste agente oxidante ao grupo cromóforo do corante VR, já que neste pH moléculas com cargas negativas se deslocam com maior facilidade, contribuindo com uma maior interação entre elas. Quando combinado ao H₂O₂ as NPs + radiação UV, o

processo sofre um decréscimo na cinética de remoção de cor, ou seja, ocorre outras etapas intermediárias necessárias para o ataque ao grupo cromóforo, ocasionando assim uma diminuição na descoloração.

Para os processos envolvendo a NP HAF75 (Fig. 16B) observa-se o efeito catalítico ocasionado pelos íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ em pH 2,5 no qual apresentou descoloração de 85,0%. Em pH 7,0 como não há predominância de carga no meio e há maior concentração de íons OH^- (quando comparado ao meio ácido), possivelmente ocorre a passivação da superfície das NPs, diminuindo a descoloração para 38,0%. Contudo, em pH 9,0 como a superfície destas NPs já se encontra passivada, o H_2O_2 livre interage com a radiação, aumentando a descoloração em relação ao pH 7,0; obtendo 83,7% devido ao processo $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UVC}$ que por si só apresenta descoloração de 61,8%.

A NP HAW60 (Fig. 16C) apresentaram as mesmas características de interações presentes na NP HAF75, possuindo um aumento na descoloração do corante VR devido ao efeito co-catalítico exercido pelos íons W^{6+} presentes em sua estrutura, resultando em 100; 45,9 e 89,4% de descoloração em pH 2,5; 7,0 e 9,0, respectivamente.

Afim de se otimizar o processo de degradação do corante VR (Fig. 17), realizaram-se experimentos em pH 2,5, sendo aplicada como catalisador a NP HAW60. Neste caso houve também a substituição da fonte de radiação, tal como realizado anteriormente para os experimentos com o corante AM. As condições otimizadas utilizadas foram: massa de NPs (0,06 g) e volume de H_2O_2 (30% v/v) (1,33 mL).

Observa-se que, tal como mostrado no processo de degradação do corante AM, há a possibilidade de substituição da fonte de radiação UVC proveniente da lâmpada de Hg (125 W) pela radiação solar, apresentando um aumento na cinética ao se utilizar esta fonte, devido a interação dos íons W^{6+} com esta radiação. Vale ressaltar que a otimização da massa de NPs e volume de H_2O_2 não apresentaram diminuição no tempo da reação de descoloração do

corante VR, mas houve uma diminuição da massa de catalisador utilizada de 0,13 para 0,06 g, agregando um menor gasto de catalisador para a realização dos experimentos.

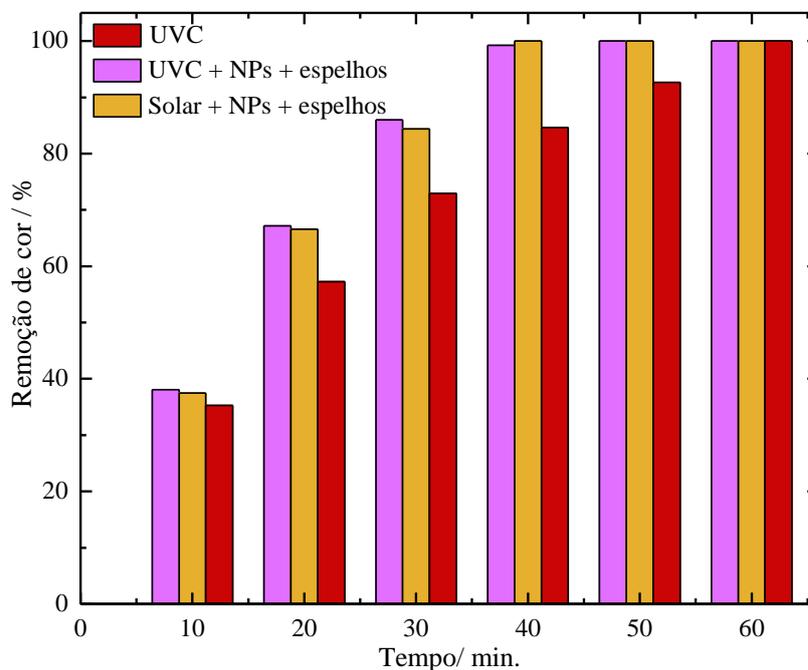


Figura 17: Otimização da fonte de radiação utilizada no processo de degradação do corante VR em pH 2,5.

5.4 Reprodutibilidade do catalisador após o processo de degradação

Para verificar a reprodutibilidade dos catalisadores foi realizado o processo de degradação do corante AM por meio do processo à base de foto-Fenton utilizando a NP HAF75 durante 120 min de reação. Este teste foi realizado em condições experimentais otimizadas utilizando a fonte de radiação UVC (125 W). Ao final de cada ciclo de degradação, o catalisador foi separado por ímã de neodímio sendo adicionado novamente no reator para reiniciar o próximo experimento sob as mesmas condições (MUFTI et al., 2020).

Pode-se observar pela Fig. 18, que o catalisador HAF75 apresentou alto nível de reprodutibilidade, sendo recuperado por 11 ciclos consecutivos, com descoloração média de 93,5% ($\pm 4,96$). Observa-se também que, mesmo com pequena perda de massa do catalisador

a cada ciclo, o percentual de descoloração não mudou drasticamente, ou seja uma vez que a superfície das NPs é ativada pelo H_2O_2 , permanece no mesmo estado químico e contribui para uma maior cinética de descoloração (PINHEIRO et al., 2020).

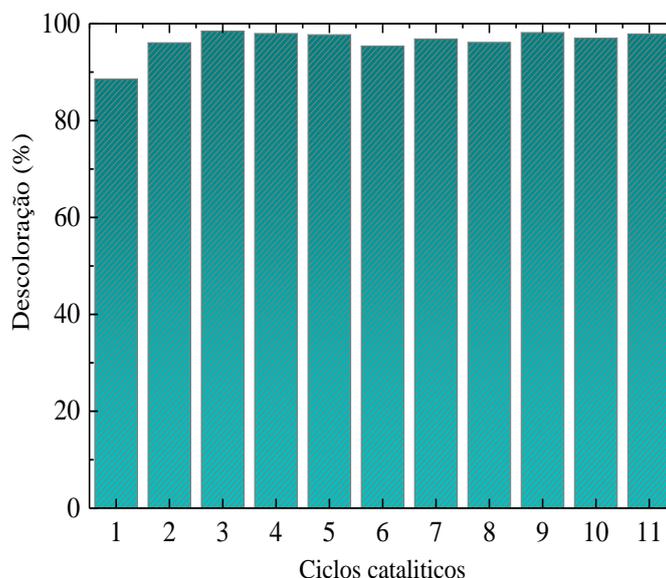
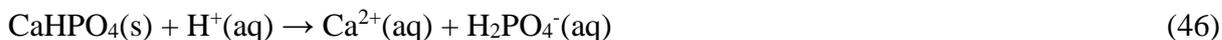
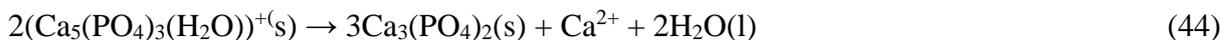


Figura 18: Teste de reciclabilidade utilizando a NP HAF75 na degradação do corante AM quando aplicado o processo baseado em foto-Fenton em pH 2,5.

5.5 Determinação de íons Fe^{2+} residual

Para a quantificação dos íons Fe^{2+} residual (Tabela 3), durante o processo de degradação do corante AM, foi utilizado o método da orto-fenantrolina. Este parâmetro foi utilizado levando em consideração as normas da Resolução do Conama (Brasil), que determina que apenas 15 mg L^{-1} de íons Fe^{2+} devem estar presentes nos efluentes (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE- CONAMA, 2011).

Como as NPs de HAP possuem característica alcalina, devido aos íons OH^- presentes na estrutura, em meio ácido ocorre o ataque dos íons H^+ aos íons OH^- conforme mostrado nas Eq. 43-46, ocasionando um aumento na solubilidade destas NPs e, conseqüentemente, uma maior lixiviação de íons Fe^{2+} , como mostrado pelos valores presentes na Tabela 3 (DOROZHKIN, 2012).



$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ é a fórmula reduzida das NPs de HAP.

Tabela 3: Concentração de Fe^{2+} residual (mg L^{-1}) obtida pelo método da orto-fenantrolina após a degradação do corante AM quando aplicado o processo baseado em foto-Fenton utilizando 0,13 g de NPs de HAP.

NPs \	A	B	C	D
HAF760	145,2	23,8	N/D	N/D
HAW60	139,4	18,4	N/D	N/D
HAF70	174,2	18,6	N/D	N/D
HAW70	167,3	13,7	N/D	N/D
HAF75	181,5	21,6	N/D	N/D
HAW75	174,2	31,3	N/D	N/D
HAF100	239,6	68,5	N/D	N/D
HAW100	230,0	81,8	N/D	N/D

A-Cálculo teórico da concentração de Fe^{2+} residual (mg L^{-1}).

B- Após o processo de degradação do corante AM em pH 2,5.

C- Após o processo de degradação do corante AM em pH 7,0.

D- Após o processo de degradação do corante AM em pH 9,0.

N/D: não detectado.

Com o aumento do pH para 7,0 e 9,0, as NPs se tornam mais estáveis, não apresentando Fe^{2+} residual detectado. Este resultado confirma que em pHs menos ácidos, o catalisador torna-se mais estável evitando a dissolução dos íons Fe^{2+} , estando conforme os parâmetros do CONAMA, assim como também corrobora com os resultados obtidos em relação a sua instabilidade em meio ácido, como visto anteriormente.

Além disso, na análise para as NPs HAF75 e HAW60 que obtiveram os melhores resultados de degradação, observa-se que o valor máximo permitido de íons Fe^{2+} foi ultrapassado, obtendo-se valores de 21,6 e 18,4 mg L^{-1} em pH 2,5 respectivamente. Ressalta-se que, mesmo ultrapassando o valor limite estabelecido pela Resolução CONAMA, apenas 0,066 g de NPs HAF75 foram utilizados por 11 ciclos consecutivos no processo de degradação, resultando em menor concentração de ferro total lixiviado ao final deste processo, se comparado com a razão de massa de NP e volume total de corante AM tratado.

5.6 Teste de toxicidade do corante AM após o processo de degradação

Para a avaliação da toxicidade do corante AM após o processo de degradação, sementes de *Lactuca sativa* L. foram utilizadas ([Fig. A3-A5: Apêndice](#)). Observa-se que para o controle positivo utilizado (ZnSO_4 1,0% (m/v)), houve inibição total das sementes. Por outro lado, para o controle negativo (H_2O em pH 7,0), houve germinação de 9 a 10 sementes e crescimento médio de 5 cm das raízes. Esses parâmetros são considerados para os outros cálculos apresentados na [Tabela 4](#).

Foram realizados testes utilizando apenas H_2O em pH 2,5 por se tratar do mesmo pH da água gerada pelo processo de degradação do corante AM. Observou-se que somente após a diluição de 12,5% ocorreu a germinação de 9 sementes, obtendo-se GRS de 100%, igual à germinação do controle negativo. Em relação ao tamanho da radícula, observa-se que somente após diluição de 6,25% foi possível o aparecimento de radículas com tamanho médio de 1,5 cm e apresentando CRR de 30,4%. A diminuição no número de sementes germinadas e no tamanho médio da raiz sugere que o pH ácido é uma causa de toxicidade, e à medida que o pH aumenta com as diluições, observa-se um aumento desses parâmetros.

Tabela 4: Germinação de sementes de *Lactuca Sativa* L. na presença de água gerada pelo processo de degradação do corante AM em pH 2,5: germinação relativa da semente (GRS), crescimento relativo da radícula (CRR), índice de germinação (IG). Os experimentos foram realizados em triplicata usando 10 sementes.

GRS	A	B	C	D	E	F
100%	0	100	0	0	0	0
50%	-	-	0	0	0	0
25%	-	-	0	0	77,8	100
12,5%	-	-	100	0	77,8	100
6,25%	-	-	100	88,9	88,9	111,1
CRR						
100%	0	100	0	0	0	0
50%	-	-	0	0	0	0
25%	-	-	0	0	0	0
12,5%	-	-	0	0	30	5
6.25%	-	-	30,4	8	34	56
IG						
100%	0	100	0	0	0	0
50%	-	-	0	0	0	0
25%	-	-	0	0	0	0
12,5%	-	-	0	0	23,3	5
6,25%	-	-	30,4	7,1	30,2	61,6

A- Teste de toxicidade positivo: ZnSO₄ 1,0% (m/v).

B- Teste de toxicidade negativo: H₂O em pH 7,0.

C- H₂O em pH 2,5.

D- Corante AM 100 mg L⁻¹ em pH 7,0.

E- Corante AM após o processo de degradação em pH 2,5 utilizando NPs HAF75.

F- Corante AM após o processo de degradação em pH 2,5 utilizando NPs HAW60.

Os testes realizados com 100 mg L⁻¹ de corante AM em pH 2,5, observou-se alto nível de toxicidade, apresentando germinação somente após diluição de 6,25%, com 8 sementes germinadas, GRS de 88,9%, tamanho médio das raízes de 0,4 cm e CRR de 8%. Observa-se

experimentalmente que mesmo quando essas sementes crescem, apresentam regiões necróticas de coloração marrom.

Após o processo de degradação do corante AM em pH 2,5 aplicando a NP HAF75, observa-se que para a diluição de 25 e 12,5%, 7 sementes germinaram com GRS de 77,8%, e para diluição de 6,25%, 8 sementes germinadas com GRS de 88,9%. Em relação às raízes, na diluição de 25% não houve desenvolvimento radicular, mas para diluição de 12,5%, foram obtidas raízes de 1,5 cm e CRR de 30%. Na diluição de 6,25%, os resultados mostram raiz de 1,7 cm e CRR de 34%, valores ligeiramente superiores aos avaliados em amostra contendo H₂O em pH 2,5.

Ao se utilizar a NP HAW60 no processo de degradação do corante, observaram-se os melhores resultados entre esses testes, com germinação de 9 de suas sementes na diluição de 25% e GRS de 100%. Ao atingir a diluição de 100%, 10 sementes germinaram, possuindo GRS de 111,11% (efeito de hormese). Este efeito ocorre quando o meio é mais propício ao cultivo de sementes do que o teste negativo de toxicidade em que havia apenas água em pH 7,0. Suas raízes não se desenvolveram na diluição de 25%, mas na diluição de 12,5% apresentou raízes pequenas de 0,25 cm e CRR de 5%, e quando utilizada a diluição de 6,25% apresentou raízes de 2,8 cm e CRR de 56%, também sendo o maior valor obtido nestes testes.

Portanto, de acordo com os valores obtidos para os testes de toxicidade do corante AM em pH 2,5 utilizando as NPs HAF75 e HAW60, há indícios de que esses processos de degradação não apresentam subprodutos tóxicos, pois os dados obtidos na diluição de 25%, mostraram que 7 e 9 sementes germinaram respectivamente, enquanto nos demais apresentados não houve germinação.

6. Conclusões

Foi possível sintetizar NPs de HAP não modificadas que demonstraram elevada propriedade fotocatalítica, e as NPs de HAP modificadas com $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a degradação dos corantes foi aumentada pelo processo baseado em foto-Fenton. Ao proceder com a substituição parcial dos íons Fe^{2+} por íons W^{6+} , observou-se um efeito co-catalítico no processo de descoloração dos corantes.

Quando aplicado o processo foto-Fenton, e ao se utilizar as NPs de HAP não modificadas, após 120 min de reação foi demonstrada uma taxa de descoloração de 88,4% e 38,7% de remoção de COT em meio ácido. Para o processo que utilizou a NP HAF75 obteve-se 100% de descoloração e 89,1% de remoção de COT em 60 min., enquanto para a NP HAW60 foi obtido 100% de descoloração e 89,7% de remoção de COT em apenas 40 min.

Foi possível verificar a capacidade catalítica das NPs de HAP modificadas frente a degradação de um corante catiônico (AM) e um aniônico (VR), apresentando similaridade em relação a interação entre as NPs e o meio. Vale ressaltar que estas NPs foram aplicadas com sucesso como catalisadores no processo solar foto-Fenton, utilizando a radiação da luz solar como fonte de energia limpa, renovável e ilimitada sem perda da eficiência catalítica.

De acordo com os resultados demonstrados, conclui-se que as NPs de HAP modificadas possuem alto desempenho catalítico, alta reciclabilidade, estabilidade estrutural e pelo teste de toxicidade, verifica-se que não houve formação de compostos mais tóxicos que a molécula inicial do corante AM, comprovando assim a eficácia do processo de degradação fotocatalítico.

7. Referências

- ABDELRAHMAN, E. A. et al. Facile synthesis of Fe₂O₃ nanoparticles from Egyptian insecticide cans for efficient photocatalytic degradation of methylene blue and crystal violet dyes. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 222, p. 117195, 2019.
- ADEWUYI, Y. G. Sonochemistry: Environmental science and engineering applications. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 22, p. 4681–4715, 2001.
- AGRAWAL, S.; NIRWAN, N.; CHOHADIA, A. Degradation of acriflavine using environmentally benign process involving singlet-oxygen-photo-Fenton: A comparative study. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 398, p. 112547, 2020.
- AGUIAR, A. et al. Mechanism and applications of the fenton reaction assisted by iron-reducing phenolic compounds. **Quimica Nova**, v. 30, n. 3, p. 623–628, 2007.
- AHILE, U. J. et al. A review on the use of chelating agents as an alternative to promote photo-Fenton at neutral pH: Current trends, knowledge gap and future studies. **Science of the Total Environment**, v. 710, p. 134872, 2020.
- AHMED, B. et al. Degradation and mineralization of organic pollutants contained in actual pulp and paper mill wastewaters by a UV/H₂O₂ process. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 7, p. 3370–3379, 2009.
- ALI, M. E. M.; GAD-ALLAH, T. A.; BADAWEY, M. I. Heterogeneous Fenton process using steel industry wastes for methyl orange degradation. **Applied Water Science**, v. 3, n. 1, p. 263–270, 2013.
- AN, T. et al. Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 94, n. 3–4, p. 288–294, 2010.

ARAUJO, F. V. F. et al. Heterogeneous Fenton process using the mineral hematite for the discolouration of a reactive dye solution. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 4, p. 605–616, 2011.

ARZATE, S. et al. Removal of contaminants of emerging concern by continuous flow solar photo-Fenton process at neutral pH in open reactors. **Journal of Environmental Management**, v. 261, n. March, 2020.

ASGHAR, A.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. A Comparison of Central Composite Design and Taguchi Method for Optimizing Fenton Process. **Scientific World Journal**, v. 2014, 2014.

AUDINO, F. et al. Systematic optimization approach for the efficient management of the photo-Fenton treatment process. **Science of the Total Environment**, v. 646, p. 902–913, 2019.

AYESHA, B. et al. Synthesis of zinc stannate nanoparticles by sol-gel method for photocatalysis of commercial dyes. **Results in Chemistry**, v. 2, p. 100023, 2020.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 1–9, 2012.

BACARDIT, J. et al. Simple models for the control of photo-fenton by monitoring H₂O₂. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 10, n. 2, p. 219–228, 2007.

BAGUR-GONZÁLEZ, M. G. et al. Toxicity assessment using *Lactuca sativa* L. bioassay of the metal(loid)s As, Cu, Mn, Pb and Zn in soluble-in-water saturated soil extracts from an abandoned mining site. **Journal of Soils and Sediments**, v. 11, n. 2, p. 281–289, 2011.

BAKHTIARI, L. et al. Pore size control in the synthesis of hydroxyapatite nanoparticles: The effect of pore expander content and the synthesis temperature. **Ceramics International**, v. 42, n. 9, p. 11259–11264, 2016.

BARBUSIŃSKI, K. Controversy Over Fenton Mechanism. **Ecol. Chem. Eng. S.**, v. 16, n. 3, p. 347–358, 2009.

BARROS, W. R. P. et al. Catalytic activity of $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) nanoparticles for the degradation of Amaranth food dye by heterogeneous electro-Fenton process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 434–441, 2016.

BEHROUZEH, M. et al. Treatment of DMSO and DMAC wastewaters of various industries by employing Fenton process: Process performance and kinetics study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 1, p. 103597, 2020.

BUBACZ, K. et al. Methylene blue and phenol photocatalytic degradation on nanoparticles of anatase TiO_2 . **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 19, n. 4, p. 685–691, 2010.

CACCIOTTI, I. **Handbook of bioceramics and biocomposites**. [s.l.: s.n.].

CARDENAS-PEÑA, A. M.; IBANEZ, J. G.; VASQUEZ-MEDRANO, R. Determination of the point of zero charge for electrocoagulation precipitates from an iron anode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, n. 7, p. 6142–6153, 2012.

CHAHAR, D. et al. Photocatalytic activity of cobalt substituted zinc ferrite for the degradation of methylene blue dye under visible light irradiation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 851, p. 156878, 2021.

CHENG, C. et al. Ammonium-induced synthesis of highly fluorescent hydroxyapatite nanoparticles with excellent aqueous colloidal stability for secure information storage. **Coatings**, v. 9, n. 5, p. 1–14, 2019.

CHOWDHURY, S. R.; YANFUL, E. K. Arsenic and chromium removal by mixed magnetite-maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 11, p. 2238–2247, 2010.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE- CONAMA. Resolução N° 430, De 13 De Maio De 2011. p. 8, 2011.

COSTA, R. C. C. et al. Novel active heterogeneous Fenton system based on $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n. 1–3, p. 171–178, 2006.

DEEPAK, F. L. et al. A systematic study of the structural and magnetic properties of Mn-, Co-, and Ni-doped colloidal magnetite nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 21, p. 11947–11957, 2015.

DHAR, P. K. et al. Green synthesis of magnetite nanoparticles using Lathyrus sativus peel extract and evaluation of their catalytic activity. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 3, p. 100117, 2021.

DIYA'UDDEEN, B. H.; ABDUL AZIZ, A. R.; DAUD, W. M. A. W. On the limitation of Fenton oxidation operational parameters: A review. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 10, n. 1, 2012.

DOROZHKIN, S. V. Dissolution mechanism of calcium apatites in acids: A review of literature. **World Journal of Methodology**, v. 2, n. 1, p. 1, 2012.

DROGUETT, C. et al. Science of the Total Environment Treatment of antibiotic cephalexin by heterogeneous electrochemical Fenton-based processes using chalcopyrite as sustainable catalyst. **Science of the Total Environment**, v. 740, p. 140154, 2020.

ESLAMI, H.; SOLATI-HASHJIN, M.; TAHRIRI, M. Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Nanocrystals via Chemical Precipitation Technique. **Iranian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 4, n. 2, p. 127–134, 2008.

FERROUDJ, N. et al. Maghemite nanoparticles and maghemite/silica nanocomposite microspheres as magnetic Fenton catalysts for the removal of water pollutants. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 136–137, p. 9–18, 2013.

FULMER, M. T.; MARTIN, R. I.; BROWN, P. W. Formation of calcium deficient hydroxyapatite at near-physiological temperature. **Journal of Materials Science: Materials**

in **Medicine**, v. 3, n. 4, p. 299–305, 1992.

GAMAL, G. A.; AL-MUFADI, F. A.; SAID, A. H. Effect of Iron Additives on the Microstructure of Hydroxyapatite. **Engineering, Technology & Applied Science Research**, v. 3, n. 6, p. 532–539, 2013.

GAWANDE, M. B.; BRANCO, P. S.; VARMA, R. S. Nano-magnetite (Fe_3O_4) as a support for recyclable catalysts in the development of sustainable methodologies. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 8, p. 3371–3393, 2013.

GOMES, D. S. et al. A brief review on hydroxyapatite production and use in biomedicine (Uma breve revisão sobre a obtenção de hidroxiapatita e aplicação na biomedicina). **Cerâmica**, v. 65, p. 282–302, 2019.

GROMBONI, C. F. et al. Avaliação da reação foto-Fenton na decomposição de resíduos de carrapaticida. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 264–267, 2007.

GUESMI, Y. et al. Synthesis of hydroxyapatite-sodium alginate via a co-precipitation technique for efficient adsorption of Methylene Blue dye. **Journal of Molecular Liquids**, v. 249, p. 912–920, 2018.

HANESCH, M. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. **Geophysical Journal International**, v. 177, n. 3, p. 941–948, 2009.

HANNA, K.; KONE, T.; MEDJAHDI, G. Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton-like oxidation. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 5, p. 955–959, 2008.

HARJA, M.; CIOBANU, G. Studies on adsorption of oxytetracycline from aqueous solutions onto hydroxyapatite. **Science of the Total Environment**, v. 628–629, p. 36–43, 2018.

HASSANI, A. et al. Preparation of magnetite nanoparticles by high-energy planetary ball mill and its application for ciprofloxacin degradation through heterogeneous Fenton process.

Journal of Environmental Management, v. 211, p. 53–62, 2018.

HAYYAN, M.; HASHIM, M. A.; ALNASHEF, I. M. Superoxide Ion: Generation and Chemical Implications. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 5, p. 3029–3085, 2016.

HERNANDEZ, R. et al. Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 92, n. 1, p. 33–50, 2002.

HOU, C.; HU, B.; ZHU, J. Photocatalytic degradation of methylene blue over TiO₂ pretreated with varying concentrations of NaOH. **Catalysts**, v. 8, n. 12, 2018.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, n. 5–7, p. 361–377, 1993.

ICONARU, S. L.; MOTELICA-HEINO, M.; PREDOI, D. Study on europium-doped hydroxyapatite nanoparticles by fourier transform infrared spectroscopy and their antimicrobial properties. **Journal of Spectroscopy**, v. 1, n. 1, 2013.

IKE, I. A.; DUKE, M. Synthetic magnetite, maghemite, and haematite activation of persulphate for orange G degradation. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 215, n. January, p. 73–85, 2018.

JACINTHO, G. V. M.; CORIO, P.; RUBIM, J. C. Surface-enhanced Raman spectra of magnetic nanoparticles adsorbed on a silver electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 603, n. 1, p. 27–34, 2007.

JIANG, J. et al. Degradation of methylene blue with H₂O₂ activated by peroxidase-like Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, n. 6, p. 4793–4799, 2011.

JIANG, Q.; ZHU, R. Facile synthesis of highly efficient and cost-effective photo-Fenton catalyst by ball milling commercial TiO₂ and natural magnetite. **Journal of Alloys and**

Compounds, v. 862, p. 158670, 2021.

JOSEPH, C. G.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; ELILARASI, L. Remediation of Cationic Dye Simulated Wastewater Using Photolysis : Parametric and Kinetic Studies Preparation of Stock Solution. **Malaysian Journal of Chemistry**, v. 19, n. 2, p. 82–98, 2017.

KADOUCHE, S. et al. Metal ion binding on hydroxyapatite (HAP) and study of the velocity of sedimentation. **Procedia Engineering**, v. 33, p. 377–384, 2012.

KALAM, A. et al. Modified solvothermal synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) magnetic nanoparticles photocatalysts for degradation of methylene blue with H₂O₂/visible light. **Results in Physics**, v. 8, p. 1046–1053, 2018.

KHALIL, M. I. Co-precipitation in aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron(III) salts as precursors. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 8, n. 2, p. 279–284, 2015.

KHAN, M. N.; SARWAR, A. Determination of points of zero charge of natural and treated adsorbents. **Surface Review and Letters**, v. 14, n. 3, p. 461–469, 2007.

KHAN, U. S. et al. Transformation mechanism of magnetite nanoparticles. **Materials Science- Poland**, v. 33, n. 2, p. 278–285, 2015.

KOSMULSKI, M. The pH dependent surface charging and points of zero charge. VIII. Update. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 275, p. 102064, 2020.

KOUTSOPOULOS, S. Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 62, n. 4, p. 600–612, 2002.

KRISHNA MURTI, G. S. R.; MOHARIR, A. V.; SARMA, V. A. K. Spectrophotometric determination of iron with orthophenanthroline. **Microchemical Journal**, v. 15, n. 4, p. 585–589, 1970.

KUMAR, V.; SINGH, K.; SHAH, M. P. **Advanced oxidation processes for complex**

wastewater treatment. [s.l.] Elsevier Inc., 2021.

LAI, L.; ZHOU, H.; LAI, B. Heterogeneous degradation of bisphenol A by peroxymonosulfate activated with vanadium-titanium magnetite: Performance, transformation pathways and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 349, n. March, p. 633–645, 2018.

LEMAIRE, P. K. et al. Characterization of ZnO and Fe doped ZnO nanoparticles using fluorescence spectroscopy. **Oxide-based Materials and Devices X**, v. 19, n. March, p. 93, 2019.

LI, Y. et al. Hydroxyapatite nanoparticle based fluorometric determination and imaging of cysteine and homocysteine in living cells. **Microchimica Acta**, v. 185, n. 5, p. 1–7, 2018.

LIU, J. et al. Enhanced decolourisation of methylene blue by LDH-bacteria aggregates with bioregeneration. **Chemical Engineering Journal**, v. 242, p. 187–194, 2014.

LIU, T. et al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 90, n. 1, p. 197–203, 2012.

LOUHICHI, B.; BENSALAH, N. Comparative study of the treatment of printing ink wastewater by conductive-diamond electrochemical oxidation, Fenton process, and ozonation. **Sustainable Environment Research**, v. 24, n. 1, p. 49–58, 2014.

LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 71, n. 3, p. 236–244, 2006.

MA, Q. Y.; LOGAN, T. J.; TRAINA, S. J. Lead Immobilization from Aqueous Solutions and Contaminated Soils Using Phosphate Rocks. **Environmental Science and Technology**, v. 29, n. 4, p. 1118–1126, 1995.

MAGALHÃES, F. et al. Cr-containing magnetites $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$: The role of Cr^{3+} and Fe^{2+} on the stability and reactivity towards H_2O_2 reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 332, n. 1, p. 115–123, 2007.

MAHASTI, N. N. N.; SHIH, Y. J.; HUANG, Y. H. Recovery of magnetite from fluidized-bed homogeneous crystallization of iron-containing solution as photocatalyst for Fenton-like degradation of RB5 azo dye under UVA irradiation. **Separation and Purification Technology**, v. 247, n. December 2019, p. 116975, 2020.

MALAKOOTIAN, M.; JAAFARZADEH, N.; DEHDARIRAD, A. Efficiency investigation of photo-fenton process in removal of sodium dodecyl sulphate from aqueous solutions. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 51, p. 24444–24449, 2016.

MÁRQUEZ BRAZÓN, E. et al. Photodegradation of pharmaceutical persistent pollutants using hydroxyapatite-based materials. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 486–495, 2016.

MARTINS, L. M. et al. Application of Fenton, photo-Fenton and UV/H₂O₂ in treating synthetic textile wastewater containing the dye Black Biozol UC. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 16, n. 3, p. 261–270, 2011.

MARUTHUPANDY, M. et al. Highly efficient multifunctional graphene/chitosan/magnetite nanocomposites for photocatalytic degradation of important dye molecules. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 153, p. 736–746, 2020.

MASALVAD, S. K. S.; SAKARE, P. K. Application of photo Fenton process for treatment of textile Congo-red dye solution. **Materials Today: Proceedings**, 2020.

MASOMBOON, N.; RATANATAMSKUL, C.; LU, M. C. Chemical oxidation of 2,6-dimethylaniline in the fenton process. **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 22, p. 8629–8634, 2009.

MATTA, R.; HANNA, K.; CHIRON, S. Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals. **Science of the Total Environment**, v. 385, n. 1–3, p. 242–251, 2007.

MEDRANO-RODRÍGUEZ, F. et al. Electrochemical advanced oxidation discoloration and removal of three brown diazo dyes used in the tannery industry. **Journal of Electroanalytical**

Chemistry, v. 873, 2020.

MILLS, A. et al. Effect of alkali on methylene blue (C.I. Basic Blue 9) and other thiazine dyes. **Dyes and Pigments**, v. 88, n. 2, p. 149–155, 2011.

MITSIKA, E. E. et al. Optimized Photo-Fenton degradation of psychoactive pharmaceuticals alprazolam and diazepam using a chemometric approach—Structure and toxicity of transformation products. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, n. September 2020, p. 123819, 2021.

MOHAMED, R. M.; BAEISSA, E. S. Preparation and characterisation of Pd-TiO₂-hydroxyapatite nanoparticles for the photocatalytic degradation of cyanide under visible light. **Applied Catalysis A: General**, v. 464–465, p. 218–224, 2013.

MONTAZEROZOHORI, M.; NASR-ESFAHANI, M.; JOOHARI, S. Photocatalytic degradation of an organic dye in some aqueous buffer solutions using nano titanium dioxide: A kinetic study. **Environment Protection Engineering**, v. 38, n. 3, p. 45–55, 2012.

MUFTI, N. et al. Recyclable natural magnetite nanoparticles for effective degradation of methylene blue in water under uv light irradiation. **Key Engineering Materials**, v. 855 KEM, p. 315–321, 2020.

MURGOLO, S. et al. Photocatalytic degradation of diclofenac by hydroxyapatite-TiO₂ composite material: Identification of transformation products and assessment of toxicity. **Materials**, v. 11, n. 9, 2018.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous**

ORTEGA-LIÉBANA, M. C. et al. A comparative study of photocatalytic degradation of 3-chloropyridine under UV and solar light by homogeneous (photo-Fenton) and heterogeneous (TiO₂) photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 127, p. 316–322, 2012.

PANIZZA, M. et al. Electrochemical degradation of methylene blue. **Separation and**

- Purification Technology**, v. 54, n. 3, p. 382–387, 2007.
- PARKS, G. A.; DE BRUYN, P. L. The zero point of charge of oxides. **Journal of Physical Chemistry**, v. 66, n. 6, p. 967–973, 1962.
- PATEL, H.; VASHI, R. T. **Feasibility of Naturally Prepared Adsorbent**. [s.l: s.n.].
- PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 1–84, 2006.
- PINHEIRO, A. C. N. et al. Enhanced electrodegradation of the Sunset Yellow dye in acid media by heterogeneous Photoelectro-Fenton process using Fe₃O₄ nanoparticles as a catalyst. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 1, p. 103621, 2020.
- POLO-LÓPEZ, M. I.; OLLER, I.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P. Benefits of photo-Fenton at low concentrations for solar disinfection of distilled water. A case study: *Phytophthora capsici*. **Catalysis Today**, v. 209, p. 181–187, 2013.
- POZA-NOGUEIRAS, V. et al. Current advances and trends in electro-Fenton process using heterogeneous catalysts – A review. **Chemosphere**, v. 201, p. 399–416, 2018.
- PUPO NOGUEIRA, R. F. et al. Fundamentals and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes. **Quimica Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.
- QU, X. F. et al. Formation of hollow magnetite microspheres and their evolution into durian-like architectures. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 19, p. 8734–8740, 2010.
- RABIAS, I. et al. In vitro studies on ultrasmall superparamagnetic iron oxide nanoparticles coated with gummic acid for T2 MRI contrast agent. **Biomicrofluidics**, v. 1, n. 4, 2007.
- RADÓN, A. et al. Catalytic activity of non-spherical shaped magnetite nanoparticles in degradation of Sudan I, Rhodamine B and Methylene Blue dyes. **Applied Surface Science**, v. 487, n. November 2018, p. 1018–1025, 2019.
- RAMALHO, M. L. A. et al. Synthesis of mixed oxide Ti/Fe₂O₃ as solar light-induced

photocatalyst for heterogeneous photo-Fenton like process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 404, n. August 2020, p. 112873, 2021.

REDDY, M. P.; VENUGOPAL, A.; SUBRAHMANYAM, M. Hydroxyapatite photocatalytic degradation of calmagite (an azo dye) in aqueous suspension. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 69, n. 3–4, p. 164–170, 2007.

REID, M. H.; MAHONEY, M. R.; MONAGHAN, B. J. A coke analogue for the study of the effects of minerals on coke reactivity. **ISIJ International**, v. 54, n. 3, p. 628–633, 2014.

RIGO, E. C. S.; GEHRKE, S. A.; CARBONARI, M. Síntese e caracterização de hidroxiapatita obtida pelo método da precipitação. **Revista Dental Press Periodontia Implantol**, v. 1, n. 3, p. 548–553, 2007.

RODRIGUEZ, M. L. et al. Rate equation for the degradation of nitrobenzene by “Fenton-like” reagent. **Advances in Environmental Research**, v. 7, n. 2, p. 583–595, 2003.

ROUDANI, A. et al. Chemical & Process Engineering Research. **Chemical and Process Engineering Research**, v. 28, n. 0, p. 32–44, 2014.

SADEGHI RAD, T. et al. Chromium and cerium co-doped magnetite/reduced graphene oxide nanocomposite as a potent antibacterial agent against *S. aureus*. **Chemosphere**, v. 274, p. 129988, 2021.

SAHARAN, V. K. et al. **Advanced Oxidation Technologies for Wastewater Treatment: An Overview**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2014.

SALEH, R.; TAUFIK, A. Degradation of methylene blue and congo-red dyes using Fenton, photo-Fenton, sono-Fenton, and sonophoto-Fenton methods in the presence of iron(II,III) oxide/zinc oxide/graphene ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{graphene}$) composites. **Separation and Purification Technology**, v. 210, n. August 2018, p. 563–573, 2019.

SANTOS, M. H. et al. Synthesis control and characterization of hydroxyapatite prepared by wet precipitation process. **Materials Research**, v. 7, n. 4, p. 625–630, 2004.

SATHIYAVIMAL, S. et al. Facile synthesis and characterization of hydroxyapatite from fish bones: Photocatalytic degradation of industrial dyes (crystal violet and Congo red). **Progress in Organic Coatings**, v. 148, n. July, p. 105890, 2020.

SAYED, F. N.; POLSHETTIWAR, V. Facile and Sustainable Synthesis of Shaped Iron Oxide Nanoparticles: Effect of Iron Precursor Salts on the Shapes of Iron Oxides. **Scientific Reports**, v. 5, n. March, p. 1–14, 2015.

SHAFIE, E. R. M.; AHMAD, Z. A.; AHMAD, N. Synthesis of hydroxyapatite via phase transformation of calcium hydrogen phosphate dihydrate: Effects of temperature variation on phase and morphology. **Ceramics International**, v. 45, n. 17, p. 21168–21174, 2019.

SHAHABI, S. et al. Effect of gamma irradiation on structural and biological properties of a PLGA-PEG-hydroxyapatite composite. **Scientific World Journal**, v. 2014, 2014.

SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides BY. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, p. 751–767, 1975.

SHARMA, G. et al. Fabrication of oxidized graphite supported $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ nanocomposite for the photoremediation of toxic fast green dye. **Journal of Molecular Liquids**, v. 277, p. 738–748, 2019.

SILLANPÄÄ, M. E. T.; KURNIAWAN, T. A.; LO, W. HUNG. Degradation of chelating agents in aqueous solution using advanced oxidation process (AOP). **Chemosphere**, v. 83, n. 11, p. 1443–1460, 2011.

SOFRONIA, A. M. et al. Thermal and structural characterization of synthetic and natural nanocrystalline hydroxyapatite. **Materials Science and Engineering C**, v. 43, p. 153–163, 2014.

SOLTANI, T.; ENTEZARI, M. H. Photolysis and photocatalysis of methylene blue by ferrite bismuth nanoparticles under sunlight irradiation. **Journal of Molecular Catalysis A:**

Chemical, v. 377, n. 3, p. 197–203, 2013.

SOUZA, T. DE S. et al. Synthesis, characterization and modification of hydroxyapatite with zinc for application in the esterification reaction. **Revista Materia**, v. 24, n. 1, 2019.

STROPARO, E. C.; MOLLINARI, K. C.; DE SOUZA, K. V. Use of chitosan in the remediation of water from purification of biodiesel. **Polimeros**, v. 28, n. 5, p. 400–405, 2018.

SWAMIAPPAN, S. et al. **Effective removal of cationic methylene blue dye using nano-hydroxyapatite synthesized from fish scale bio-waste**. [s.l: s.n.].

TAN, C. et al. Cobalt doped iron oxychloride as efficient heterogeneous Fenton catalyst for degradation of paracetamol and phenacetin. **Chemosphere**, v. 263, p. 127989, 2021.

TANG, W.; WU, T.; LIN, Y. Salicylic acid-sensitised titanium dioxide for photocatalytic degradation of fast green FCF under visible light irradiation. v. 14, p. 359–362, 2019.

TAVARES, A. C. et al. Effect of the partial replacement of Ni or Co by Cu on the electrocatalytic activity of the NiCo₂O₄ spinel oxide. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 464, n. 2, p. 187–197, 1999.

TECHALERTMANEE, T. et al. Facile synthesis of zinc-iron mixed oxide/carbon nanocomposites as nanocatalysts for the degradation of methylene blue. **Materials Letters**, v. 145, p. 224–228, 2015.

THOMAS, F. et al. Calcein as a fluorescent probe for ferric iron. Application to iron nutrition in plant cells. **Journal of Biological Chemistry**, v. 274, n. 19, p. 13375–13383, 1999.

TIMCHENKO, P. E. et al. Spectral analysis of allogeneic hydroxyapatite powders. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 755, n. 1, 2016.

TÕNSUAADU, K. et al. A review on the thermal stability of calcium apatites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 110, n. 2, p. 647–659, 2012.

TRINKUNAITE-FELSEN, J. et al. Calcium hydroxyapatite/whitlockite obtained from dairy products: Simple, environmentally benign and green preparation technology. **Ceramics**

International, v. 40, n. 8 PART B, p. 12717–12722, 2014.

VASCONCELLOS, L. M. R. et al. Porous titanium associated with CaP coating: In vivo and in vitro osteogenic performance. **Materials Research**, v. 21, n. 2, 2018.

VASQUEZ-MEDRANO, R.; PRATO-GARCIA, D.; VEDRENNE, M. Ferrioxalate-Mediated Processes. **Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology**, p. 89–113, 2018.

VEISI, H. et al. Silver nanoparticles decorated on thiol-modified magnetite nanoparticles ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-Pr-S-Ag}$) as a recyclable nanocatalyst for degradation of organic dyes. **Materials Science and Engineering C**, v. 97, n. September 2018, p. 624–631, 2019.

VERMA, M.; HARITASH, A. K. Degradation of amoxicillin by Fenton and Fenton-integrated hybrid oxidation processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102886, 2019.

VERMA, V.; CHAUDHARI, P. K. Optimization of multiple parameters for treatment of coking wastewater using Fenton oxidation. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 4, p. 5084–5095, 2020.

VILARDI, G. et al. Fenton oxidation of primary municipal wastewater treatment plant sludge: Process modelling and reactor scale-up. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 140, p. 46–59, 2020.

VON EUW, S. et al. Bone mineral: new insights into its chemical composition. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–11, 2019.

WALLING, C. Fenton's Reagent Revisited. **Accounts of Chemical Research**, v. 8, n. 4, p. 125–131, 1975.

WALTER, I.; MARTÍNEZ, F.; CALA, V. Heavy metal speciation and phytotoxic effects of three representative sewage sludges for agricultural uses. **Environmental Pollution**, v. 139, n. 3, p. 507–514, 2006.

WU, C. H. Comparison of azo dye degradation efficiency using UV/single semiconductor and UV/coupled semiconductor systems. **Chemosphere**, v. 57, n. 7, p. 601–608, 2004.

XIE, Z.; WANG, C.; YIN, L. Nickel-assisted iron oxide catalysts for the enhanced degradation of refractory DDT in heterogeneous Fenton-like system. **Journal of Catalysis**, v. 353, p. 11–18, 2017.

XU, J.; ZHANG, T.; ZHANG, J. Photocatalytic degradation of methylene blue with spent FCC catalyst loaded with ferric oxide and titanium dioxide. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1–10, 2020.

YIN, C. et al. Alumina-supported sub-nanometer Pt₁₀ clusters: amorphization and role of the support material in a highly active CO oxidation catalyst. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 10, p. 4923–4931, 2017.

ZHANG, G. et al. Fe₂O₃-pillared rectorite as an efficient and stable fenton-like heterogeneous catalyst for photodegradation of organic contaminants. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 16, p. 6384–6389, 2010.

ZHANG, H.; HEUNG, J. C.; HUANG, C. P. Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 125, n. 1–3, p. 166–174, 2005.

ZHANG, K. et al. Determination of protein kinase A activity and inhibition by using hydroxyapatite nanoparticles as a fluorescent probe. **Microchimica Acta**, v. 185, n. 4, 2018.

ZHOU, P. et al. Degradation of dimethyl phthalate by activating peroxydisulfate using nanoscale zero valent tungsten: Mechanism and degradation pathway. **Chemical Engineering Journal**, v. 359, p. 138–148, 2019.

ZHOU, Z.; SU, M.; SHIH, K. Highly efficient and recyclable graphene oxide-magnetite composites for isatin mineralization. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 725, p. 302–309, 2017.

Apêndice

Figura. A1. Espectro de UV-Vis da solução do corante AM 100 mg L⁻¹

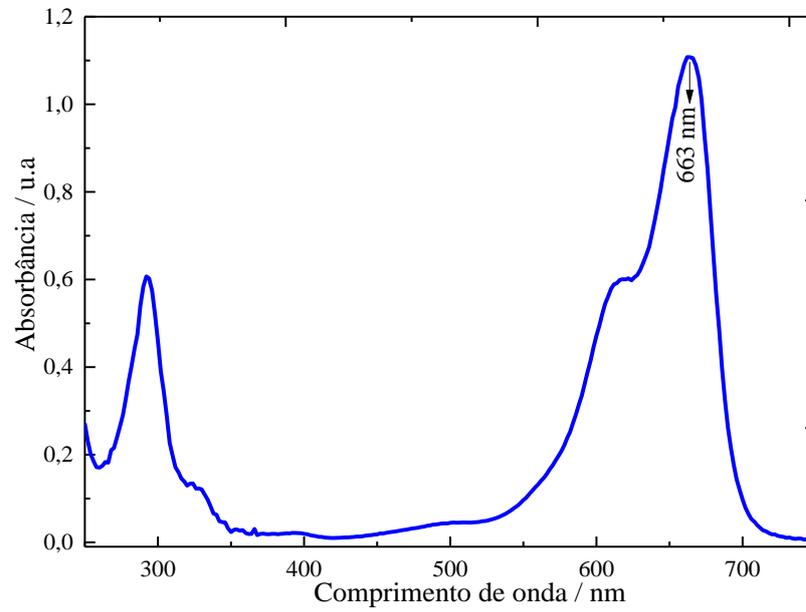


Figura. A2. Espectro de UV-Vis da solução do corante VR 100 mg L⁻¹

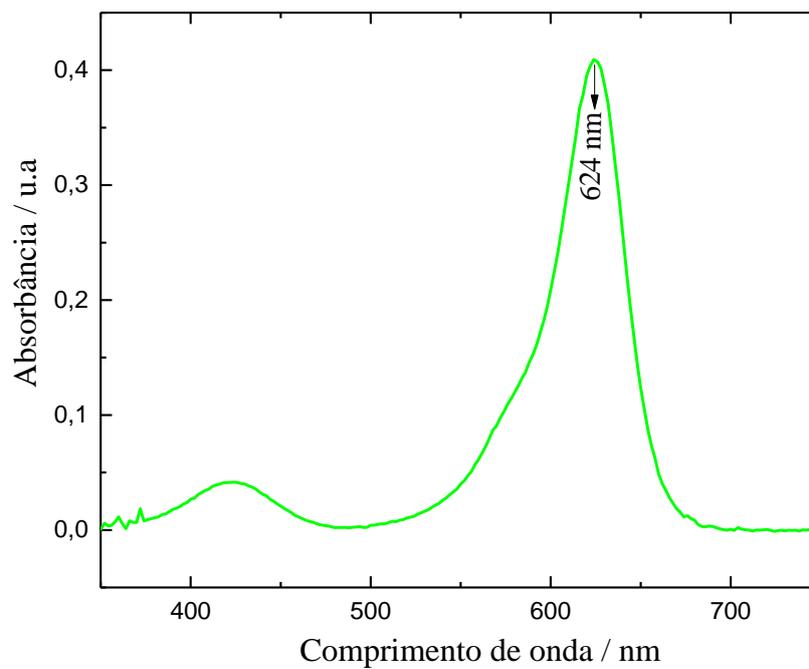


Figura A3. Teste de toxicidade (A) negativo (H_2O) e (B) positivo (solução de $ZnSO_4$ 1% m/v) utilizando sementes de *Lactuca sativa* L.

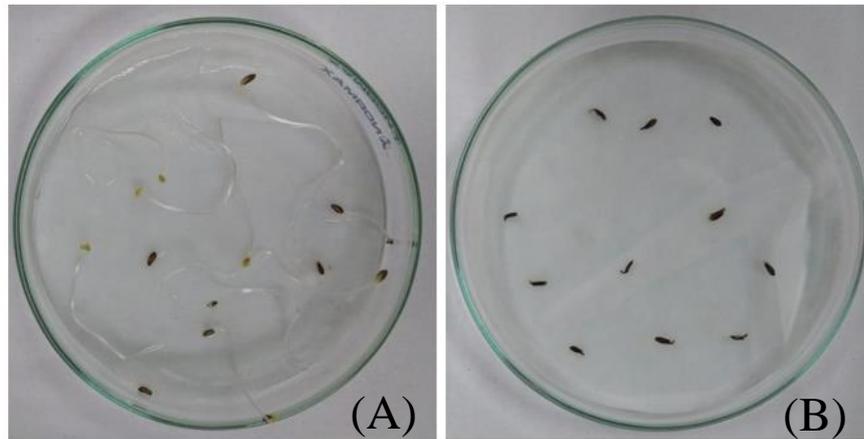


Figura A4. Teste da avaliação de toxicidade do corante AM (100 mg L^{-1}) em diferentes diluições utilizando sementes de *Lactuca sativa* L.

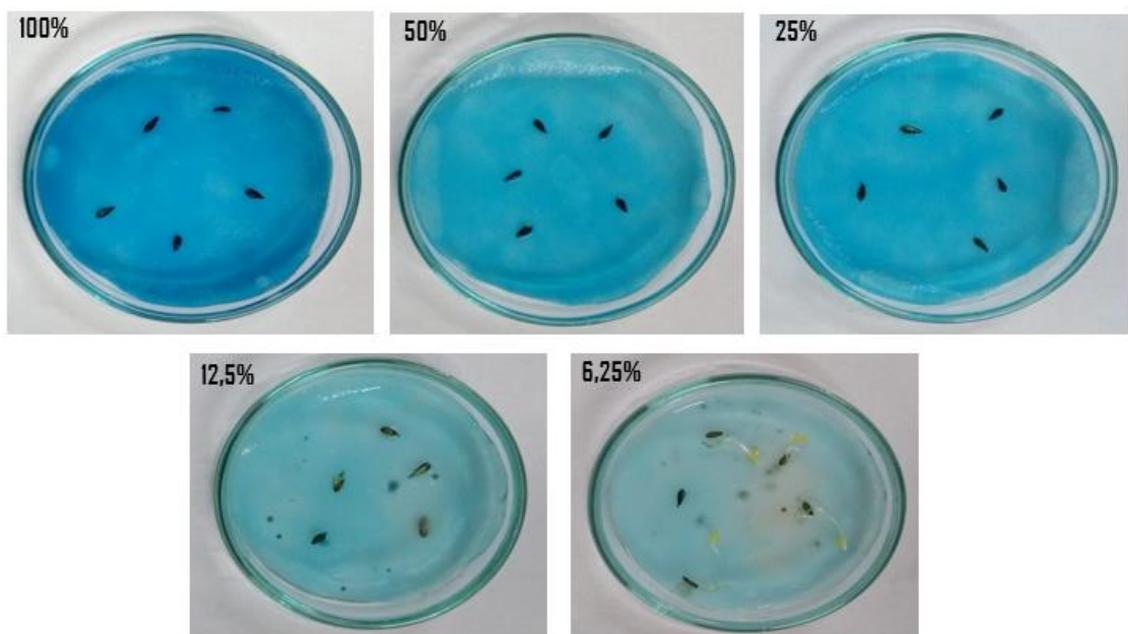


Figura A5. Teste de toxicidade do corante AM (100 mg L^{-1}) em diferentes diluições utilizando sementes de *Lactuca sativa* L. A degradação ocorreu via processo foto-Fenton utilizando a NP HAW60 como catalisador.

