



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS

Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia – FACET

Programa de Pós-Graduação em Química

Grupo de Fotocatálise e Tecnologia Eletroquímica – GFTE

**Fotocatalisadores do tipo α -Fe₂O₃/ZnO e
 α -Fe₂O₃/CeO₂ aplicados na degradação do corante Azul de Metileno**

Tayná Silva Bernardino de Barros

Dourados – MS
2023

Tayná Silva Bernardino de Barros

**Fotocatalisadores do tipo α -Fe₂O₃/ZnO e
 α -Fe₂O₃/CeO₂ aplicados na degradação do corante Azul de Metileno**

Defesa de mestrado, apresentada 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

Dourados - MS
2023

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, que fez com que meus objetivos fossem alcançados, durante todos os meus anos de estudos, por ter permitido que eu tivesse saúde e determinação para não desanimar durante a realização deste trabalho e por me permitir ultrapassar todos os obstáculos encontrados ao longo desta realização.

Agradeço ao meu orientador Willyam Róger Padilha Barros, por ter desempenhado tal função com dedicação e amizade, pelas correções, ensinamentos, por todos os conselhos, pela ajuda e pela paciência que me permitiram apresentar um melhor desempenho no meu processo de formação e aprendizado.

Agradeço a meu marido Josuã Jesuino de Barros pela compreensão, amor e paciência demonstrada durante o período do mestrado.

Aos meus pais e meus avós, meus sogros pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

Agradeço aos meus amigos do meu grupo de pesquisa (GFTE), em especial a Muriel Rodrigues Affonso por ter me ajudado tanto nessa etapa que está sendo concluída.

E por fim, agradeço a CAPES pela bolsa concedida.

“A menos que modificamos à nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo.”

(Albert Einstein)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

B277f Barros, Tayna Silva Bernardino De

Fotocatalisadores do tipo α -Fe₂O₃/ZnO e α -Fe₂O₃/CeO₂ aplicados na degradação do corante Azul de Metileno [recurso eletrônico] / Tayna Silva Bernardino De Barros. -- 2023.

Arquivo em formato pdf.

Orientador: Prof. Dr. Willyam Róger Padilha Barros.

Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal da Grande Dourados, 2023.

Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:

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

1. Hematita. 2. Óxidos metálicos. 3. fotocatalise. 4. processo foto-Fenton heterogêneo. I. Barros, Prof. Dr. 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.



ATA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA POR TAYNA SILVA BERNARDINO DE BARROS, ALUNA DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM QUÍMICA, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO "QUÍMICA".

Aos trinta dias do mês de junho do ano de dois mil e vinte e três, às quatorze horas, em sessão pública, realizou-se na Universidade Federal da Grande Dourados, a Defesa de Dissertação de Mestrado intitulada "**Fotocatalisadores do tipo α -Fe₂O₃/ZnO e α -Fe₂O₃/CeO₂ aplicados na degradação do corante Azul de Metileno**", apresentada pela mestranda Tayna Silva Bernardino de Barros, do Programa de Pós-Graduação em Química, à Banca Examinadora constituída pelos membros: Prof. Dr. Willyam Roger Padilha Barros/UFGD (presidente/orientador), Prof. Dr. Victor Hugo Rodrigues de Souza/UFGD (membro titular interno), Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra/UFMA (membro titular externo). Iniciados os trabalhos, a presidência deu a conhecer ao candidato e aos integrantes da banca as normas a serem observadas na apresentação da Dissertação. Após a candidata ter apresentado a sua Dissertação, os componentes da Banca Examinadora fizeram suas arguições. Terminada a Defesa, a Banca Examinadora, em sessão secreta, passou aos trabalhos de julgamento, tendo sido a candidata considerada **APROVADA**. O Presidente da Banca atesta a participação do membro que esteve presente de forma remota, conforme declaração anexa. Nada mais havendo a tratar, lavrou-se a presente ata, que vai assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Dourados/MS, 30 de junho de 2023.

Documento assinado digitalmente
gov.br WILLYAM ROGER PADILHA BARROS
Data: 03/07/2023 15:16:53-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Willyam Roger Padilha Barros
Presidente/orientador

Documento assinado digitalmente
gov.br VICTOR HUGO RODRIGUES DE SOUZA
Data: 03/07/2023 12:52:54-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Victor Hugo Rodrigues de Souza
Membro Titular Interno

Documento assinado digitalmente
gov.br CICERO WELLINGTON BRITO BEZERRA
Data: 30/06/2023 20:31:23-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra
Membro Titular Externo
(Participação Remota)

RESUMO

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm se destacado como métodos alternativos e promissores no tratamento de águas residuárias e efluentes industriais. Dentre os POAs destaca-se o processo de fotólise, que envolve a ativação de um semicondutor por luz artificial ou solar. Assim, o presente trabalho desenvolveu fotocatalisadores eficientes aplicados no processo de degradação do tipo Fenton do corante Azul de Metileno (AM). O estudo de degradação foi conduzido em pH 3,0; 6,6 e 9,0 utilizando catalisadores baseados em óxido de zinco (ZnO) e óxido de cério (CeO₂) decoradas com 2,5%; 5,0%; 10% e 15% de hematita (α -Fe₂O₃). Os catalisadores foram sintetizados pelo método de coprecipitação e caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG), análise de fisissorção por N₂(g), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), ponto de carga zero (pH_{PCZ}) e espectroscopia de refletância difusa (ERD). Os experimentos de degradação foram realizados em um reator de compartimento único contendo um sistema de recirculação de água e temperatura controlada de 25 °C, e a reação se processou sob agitação durante 60 min. As amostras da solução de AM (50 mg L⁻¹) foram coletadas em tempos específicos durante a degradação e submetidas à análise do decaimento de absorbância por espectrofotometria de UV-vis. Inicialmente verificou-se que quando aplicado o processo foto-Fenton a eficiência de remoção do AM foi de 96,2 e 94,0% quando utilizados os catalisadores com a composição de 5,0% α -Fe₂O₃/ZnO e 5,0% α -Fe₂O₃/CeO₂, respectivamente. A elevada eficiência catalítica de remoção de cor, se deve ao sinergismo entre os íons Fe³⁺ com os íons Zn²⁺ ou Ce⁴⁺, havendo alta promoção de espécies fororadicalares devido à combinação ao efeito Fenton. Para estes experimentos utilizaram-se inicialmente 50 mg de catalisador, 0,5 mL de H₂O₂, pH 6,6 e uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W (radiação UVA). Os estudos de otimização dos parâmetros de degradação, apontaram que não houve diferença significativa na remoção de cor do AM ao variar-se os parâmetros. Desse modo, os parâmetros de otimização escolhidos foram 10 mg de catalisador, pH 6,6, volume de H₂O₂ de 100 μ L e concentração do corante AM de 10 mg L⁻¹. Amostras reais de água foram utilizadas como fonte de contaminação de corante, e observou-se pouca interferência do meio, sendo alcançados elevada remoção de cor (~100%). Demonstrou-se também que, após a degradação foto-Fenton, os subprodutos formados ao longo do processo não apresentaram elevada toxicidade quando em contato com a espécie *Lactuca sativa* L. A reutilização dos nanomateriais 5,0% α -Fe₂O₃/ZnO e 5,0% α -Fe₂O₃/CeO₂, mostrou elevada estabilidade catalítica após oito ciclos consecutivos de degradação quando aplicado o processo foto-Fenton, assim como também não houve mudança significativa espectral do FTIR após a aplicação dos catalisadores.

Palavras-chave: hematita, óxidos metálicos, fotocatalise, processo foto-Fenton heterogêneo.

ABSTRACT

Advanced oxidation processes (AOPs) have emerged as promising alternative methods for treating wastewater and industrial effluents. Among the AOPs, the photolysis process stands out, which involves the activation of a semiconductor by artificial or sunlight. Thus, the present work developed efficient photocatalysts applied in the Fenton-like degradation process of the Methylene Blue (MB) dye. The degradation study was conducted at pH 3.0; 6.6 and 9.0 using zinc oxide (ZnO) and cerium oxide (CeO₂) based catalysts decorated with 2.5%; 5.0%; 10% and 15% hematite (α -Fe₂O₃). The catalysts were synthesized by the co-precipitation method. All catalysts were characterized by x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM/FEG), N₂(g) physisorption analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), point of zero charge (pH_{PZC}) and diffuse reflectance spectroscopy (DRS). The degradation experiments were carried out in a single compartment reactor containing a water recirculation system and a controlled temperature of 25 °C, and the reaction was processed under agitation for 60 min. Samples of MB solution (50 mg L⁻¹) were collected at specific times and subjected to absorbance decay analysis by UV-vis spectrophotometry. Initially, it was found that when the photo-Fenton process was applied, the MB dye removal efficiency was 96.2 and 94.0% when using catalysts with a composition of 5.0% α -Fe₂O₃/ZnO and 5.0% α -Fe₂O₃/CeO₂, respectively. The high catalytic efficiency of color removal is due to the synergism between Fe³⁺ ions with Zn²⁺ or Ce⁴⁺ ions, presenting high promotion of photoradical species due to the combination with the Fenton effect. For this experiments, 50 mg of catalyst, 500 μ L of H₂O₂, pH 6.6 and a 250 W Hg lamp (UVA radiation) were used initially. The optimization studies of the degradation parameters showed that there was no significant difference in the MB color removal when varying these parameters. Thus, the optimization parameters chosen were 10 mg of catalyst, pH 6.6, H₂O₂ volume of 100 μ L and MB dye concentration of 10 mg L⁻¹. Real water samples were used as a source of dye contamination, and little interference from the medium was observed, achieving high color removal (~100%). It was also shown that, after the photo-Fenton degradation, the by-products formed during the process did not present high toxicity when in contact with the *Lactuca sativa* L. specie. The reuse of the 5.0% α -Fe₂O₃/ZnO and 5.0% α -Fe₂O₃/CeO₂, showed high catalytic stability after eight consecutive cycles of degradation when the photo-Fenton process was applied, as well as there was no significant spectral change in the FTIR after the application of the catalysts.

Keywords: hematite, metallic oxides, photocatalysis, heterogeneous photo-Fenton process.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo de degradação da fotólise de um semicondutor.....	18
Figura 2. Representação da estrutura cristalina de ZnO tipo wurtzita.....	21
Figura 3. Representação da estrutura cristalina de CeO ₂ (estrutura cúbica do tipo fluorita).	23
Figura 4. Padrão de difração de raios X dos catalisadores do tipo (a) ZnO/ α -Fe ₂ O ₃ e (b) CeO ₂ / α -Fe ₂ O ₃ . Inset: Δ (Fe ₂ O ₃), \blacklozenge (ZnO) e \square (CeO ₂).....	31
Figura 5. MEV- FEG dos catalisadores (a) α -Fe ₂ O ₃ (b) ZnO (c) CeO ₂	33
Figura 6. Imagens de MEV de (a) 2,5% α -Fe ₂ O ₃ /ZnO, (b) 5,0% α -Fe ₂ O ₃ /ZnO, (c) 10% α -Fe ₂ O ₃ /ZnO, (d) 15% α -Fe ₂ O ₃ /ZnO, (e) 2,5% α -Fe ₂ O ₃ /CeO ₂ , (f) 5,0% α -Fe ₂ O ₃ /CeO ₂ , (g) 10% α -Fe ₂ O ₃ /CeO ₂ e (h) 15% α -Fe ₂ O ₃ /CeO ₂	34
Figura 7. Espectros de FTIR dos catalisadores (a) α -Fe ₂ O ₃ , (b) CeO ₂ , (c) ZnO (d) 2,5% α -Fe ₂ O ₃ /ZnO, (e) 5,0% α -Fe ₂ O ₃ /ZnO, (f) 10% α -Fe ₂ O ₃ /ZnO, (g) 15% α -Fe ₂ O ₃ /ZnO, (h) 2,5% α -Fe ₂ O ₃ /CeO ₂ , (i) 5,0% α -Fe ₂ O ₃ /95%CeO ₂ , (j) 10% α -Fe ₂ O ₃ /CeO ₂ e (k) 15% α -Fe ₂ O ₃ /CeO ₂	36
Figura 8. Ponto de carga zero (pH _{PCZ}) dos catalisadores α -Fe ₂ O ₃ , CeO ₂ , ZnO, α -Fe ₂ O ₃ /ZnO e α -Fe ₂ O ₃ /CeO ₂	37
Figura 9. Espectroscopia de refletância difusa (ERD) dos catalisadores α -Fe ₂ O ₃ , CeO ₂ , ZnO, α -Fe ₂ O ₃ /ZnO e α -Fe ₂ O ₃ /CeO ₂	39
Figura 10. Espectro UV-Vis da solução aquosa do corante AM (10 mg L ⁻¹). Inset: estrutura molecular do corante AM.....	41
Figura 11. Decaimento de absorvância em função do tempo de degradação do corante AM em pH 3,0 (a,d); 6,6 (b,e) e 9,0 (c,f) sob os processos fotocatalítico e foto-Fenton. Massa de catalisador: 50 mg; volume de H ₂ O ₂ (30% v/v): 500 μ L; concentração do corante AM: 50 mg L ⁻¹	42
Figura 12. Mecanismo de degradação fotocatalítica e foto-Fenton do corante AM sob radiação UVA quando utilizado o catalisador de composição α -Fe ₂ O ₃ /ZnO.....	44
Figura 13. Mecanismo de degradação fotocatalítica e foto-Fenton do corante AM sob radiação UVA quando utilizado o catalisador de composição α -Fe ₂ O ₃ / CeO ₂	45
Figura 14. Remoção de cor do corante AM em pH 6,6 sob diferentes POAs utilizaram os catalisadores (a) 5,0% α -Fe ₂ O ₃ /ZnO e (b) 5,0% α -Fe ₂ O ₃ /CeO ₂ . Massa de catalisador: 50 mg; volume de H ₂ O ₂ (30% v/v): 500 μ L; concentração do corante AM: 50 mg L ⁻¹	47

Figura 15. Decaimento de absorvância do corante AM para o estudo de otimização dos parâmetros de degradação via processo foto-Fenton em pH 6,6. (a) e (b) volume fixo de H₂O₂ (30% v/v) (500 µL), concentração fixa de corante (50 mg L⁻¹) e variação da massa de catalisador, (c) e (d) massa fixa de catalisador (10 mg), concentração fixa de corante (50 mg L⁻¹) e variação do volume de H₂O₂ (30% v/v), em (e) e (f) volume fixo de H₂O₂ (30% v/v) (100 µL), massa fixa de catalisador (10 mg) e variação da concentração do corante.....49

Figura 16. Decaimento de absorvância do corante AM em pH 6,6 via degradação foto-Fenton em condições otimizadas (10 mg de catalisador; 100 µL de H₂O₂ e 10 mg L⁻¹ de corante) com variação da fonte de radiação. (a) 5,0% α-Fe₂O₃/ZnO e (b) 5,0% α-Fe₂O₃/CeO₂. Zoom: remoção de cor em função das fontes de radiação de lâmpada negra 9 W, lâmpada de LED 50 W e lâmpada de Hg 250 W.....51

Figura 17. Decaimento de absorvância do corante AM via processo solar foto-Fenton em pH 6,6. Zoom: remoção de cor em função do processo de degradação. Massa de catalisador heterogêneo: 10 mg; volume de H₂O₂ (30% v/v): 100µL; concentração do corante AM: 10 mg L⁻¹; fonte de radiação: lâmpada de Hg 250 W.....51

Figura 18. Influência das espécies BQ, OS, AIP e AgNO₃ como sequestradoras de espécies radicalares ativas aplicadas ao processo foto-Fenton. Catalisadores utilizados: (a) 5,0% α-Fe₂O₃/ZnO e (b) 5,0% α-Fe₂O₃/CeO₂. Massa de catalisador: 10 mg; volume de H₂O₂ (30% v/v): 100 µL; concentração do corante AM: 10 mg L⁻¹; fonte de radiação: lâmpada de Hg 250 W.....52

Figura 19. Remoção de cor do AM via processo foto-Fenton aplicado em amostras reais de água de rio, água de poço artesiano, água de torneira e água filtrada. Catalisadores utilizados: (a) 5,0% α-Fe₂O₃/ZnO e (b) 5,0% α-Fe₂O₃/CeO₂. Massa de catalisador heterogêneo: 10 mg; volume de H₂O₂ (30% v/v): 100 µL; concentração do corante AM: 10 mg L⁻¹; fonte de radiação: lâmpada de Hg 250 W.....53

Figura 20. Remoção de cor do AM via processo foto-Fenton na presença de e íons inorgânicos Cl⁻, CO₃⁻², PO₄⁻³ e SO₄⁻². Catalisadores utilizados: (a) 5,0% α-Fe₂O₃/ZnO e (b) 5,0% α-Fe₂O₃/CeO₂. Massa de catalisador heterogêneo: 10 mg; volume de H₂O₂ (30% v/v): 100 µL; concentração do corante AM: 10 mg L⁻¹; fonte de radiação: lâmpada de Hg 250 W.....54

Figura 21. Remoção de cor do corante AM via processo foto-Fenton em pH 6,6 após o estudo de reaproveitamento dos catalisadores heterogêneos (a) 5,0% α-Fe₂O₃/ZnO e (b) 5,0% α-Fe₂O₃/CeO₂. Massa de catalisador heterogêneo: 10 mg; volume de H₂O₂ (30% v/v): 100 µL; concentração do corante AM: 10 mg L⁻¹; fonte de radiação: lâmpada de Hg 250 W.....58

Figura 22. Espectro de FTIR do corante AM (linha azul), (aI) 5,0% α-Fe₂O₃/ZnO antes da degradação, (aII) 5,0% α-Fe₂O₃/ZnO após o processo de fotocatalise, (aIII) 5,0% α-Fe₂O₃/ZnO após o processo foto-Fenton, (bI) 5,0% α-Fe₂O₃/CeO₂ antes da degradação e (bII) 5,0% α-Fe₂O₃/CeO₂ após o processo de fotocatalise, (bIII) 5,0% α-Fe₂O₃/CeO₂ após o processo foto-Fenton.....59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Sistemas de degradação foto-Fenton de diferentes compostos orgânicos.....	19
Tabela 2. Estudos da degradação fotocatalítica do corante AM utilizando catalisadores baseados em ZnO.....	21
Tabela 3. Estudos da degradação fotocatalítica de corantes utilizando catalisadores baseados em CeO ₂	23
Tabela 4. Níveis de toxicidade baseado no cálculo do IER.....	29
Tabela 5. Tamanho do cristalito referente ao plano (101) e parâmetro de rede dos catalisadores ZnO e α -Fe ₂ O ₃ /ZnO.....	31
Tabela 6. Tamanho do cristalito referente ao plano (111) e parâmetro de rede dos catalisadores CeO ₂ e α -Fe ₂ O ₃ / CeO ₂	32
Tabela 7. Parâmetros obtidos da análise de adsorção/dessorção por N ₂ (g) dos catalisadores do tipo α -Fe ₂ O ₃ /ZnO e α -Fe ₂ O ₃ /CeO ₂	35
Tabela 8. Valores de pH _{pcz} dos catalisadores α -Fe ₂ O ₃ , CeO ₂ , ZnO, α -Fe ₂ O ₃ /ZnO e α -Fe ₂ O ₃ /CeO ₂	38
Tabela 9. Valores de <i>band-gap</i> dos catalisadores obtidos pelo diagrama de Tauc.....	40
Tabela 10. Porcentagem de remoção de COT do corante AM em pH 6,6 após a degradação por diferentes processos.....	48
Tabela 11. Germinação de sementes de Lactuca sativa L. na presença de água gerada pelo processo de degradação do corante AM em pH 6,6. Parâmetros estudados: germinação relativa da semente (GRS), crescimento relativo da radícula (CRR), índice de germinação (IG), índice de porcentagem de germinação residual normalizado (IGN) e índice de porcentagem de alongamento radical residual normalizado (IER).....	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

•OH: Radical hidroxila

Abs: Absorbância

AIP: Álcool isopropílico

AM: Azul de metileno

AD: Água deionizada

AF: Água de filtro

AP: Água de poço

AR: Água de rio

AT: Água de torneira

BC: Banda de Condução

BQ: p-benzoquinona

BV: Banda de Valência

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

CRR: crescimento relativo da raiz

DRX: difração de raios X

d_p: diâmetro do poro

E_g: *band-gap*

e⁻: elétrons

FTIR: Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier

GRS: Germinação Relativa de Sementes

h⁺: lacuna

ICDD: International Centre for Diffraction Data

IG: índice de germinação

IR: Índice de porcentagem de alongamento radical residual normalizado

IZn: intersticiais de zinco

MEV-FEG: Microscopia Eletrônica de Varredura

O₂: oxigênio

O₃: ozônio

OH: íon hidroxila

OM: óxidos metálicos

OS: oxalato de sódio

pH: potencial hidrogeniônico

pH_{PCZ}: ponto de carga zero

POAs: processos oxidativos avançados

S_{BET}: área superficial específica

UV: ultravioleta

UVA: radiação de 315 – 400 nm

UVC: radiação de 100 – 280 nm

V_p: volume de poro

VO: vacâncias de oxigênio

VZn: vacâncias de zinco

λ: comprimento de onda

Sumário

1.	Introdução	14
2.	Revisão de Literatura	16
2.1	Processos Oxidativos Avançados	16
2.2	Processo Fenton e foto-Fenton	16
2.3	Fotocatalisadores heterogêneos baseados em óxidos metálicos	20
3.	Objetivos	25
3.1	Objetivo Geral	25
3.2	Objetivos Específicos	25
4.	Procedimento Experimental	26
4.1	Síntese dos catalisadores α-Fe₂O₃/ZnO e α-Fe₂O₃/CeO₂	26
4.3	Estudo de degradação do corante AM	27
4.4	Estudo de toxicidade do corante AM após o processo de degradação foto-Fenton	29
5.	Resultados e Discussão	30
5.1	Caracterização dos catalisadores do tipo α-Fe₂O₃/ZnO e α-Fe₂O₃/CeO₂	30
5.2	Estudo da degradação do corante AM	40
5.2.1	Degradação do corante AM via processo fotocatalítico e foto-Fenton heterogêneo	41
5.2.2	Otimização dos parâmetros de degradação	48
5.3	Aplicação do processo solar foto-Fenton e influência de espécies radicalares ativas na degradação	51
5.4	Aplicação do processo foto-Fenton em amostras reais de água e o estudo da influência dos íons inorgânicos na degradação	53
5.5	Estudo e avaliação da toxicidade do corante AM após o processo de degradação foto-Fenton	55

5.6	Estudo do reaproveitamento e estabilidade catalítica dos catalisadores	57
6.	Conclusão	60
7.	Referências	61
	Apêndice	75

1. Introdução

Nas últimas décadas, o lançamento de efluentes industriais em corpos d'água tem causado diversas perturbações ambientais, e os corantes são exemplos de poluentes que apresentam uma crescente ameaça ecológica. Diferentes indústrias como têxtil, curtimento de couro, plásticos, cosméticos e produção de tintas estão entre as maiores produtoras de efluentes coloridos e resultam em graves problemas de poluição ambiental (Lichtfouse, Schwarzbauer e Robandart, 2005; Nagaraju et al., 2020; Sirajudheen et al., 2020).

Os corantes de modo geral, são cancerígenos quando liberados no meio aquoso e provocam mudanças desfavoráveis no ecossistema aquático. Esses compostos reduzem a capacidade de oxigenação da vida marinha e prejudicam gravemente a flora e a fauna aquática. Como os humanos utilizam alimentos aquáticos, a bioacumulação e a biomagnificação de tais espécies no ambiente aquático também afetam indiretamente a vida humana. Várias classes de corantes causam diversos efeitos negativos à saúde, e em particular o azul de metileno (AM), que é um poluente emergente tiazídico bastante conhecido, é também potencialmente cancerígeno. O AM vem sendo produzido e utilizado em diversas indústrias para diversos fins, tais como tingimento de algodão, lã e tecidos, coloração de papel, como corante capilar e indicador redox (Masoudnia et al., 2020; Saxena, Sharma e Saxena, 2020).

Assim para manter o ambiente seguro e ausente de contaminação, é necessário remover os corantes dos efluentes, uma vez que estes apresentam elevada toxicidade. Várias abordagens de tratamentos convencionais que consistem em floculação-coagulação, separação de membrana, adsorção, tratamento biológico e ozonização têm sido usados para tratamento dos sistemas hídricos (Masoudnia et al., 2020; Saxena, Sharma e Saxena, 2020; Wang et al., 2020). No entanto, esses métodos precisam de tratamento adicional, pois não são eficientes na remoção dos corantes, e dentre esses processos, destacam-se os processos oxidativos avançados (POAs) que têm sido amplamente utilizados para o tratamento de águas residuárias. Entre os POAs, a fotocatalise heterogênea combinada com o sistema Fenton tem recebido grande atenção, graças à sua alta eficiência e baixo custo (Abebe et al., 2020; Emadian, Ghorbani e Bakeri, 2020; Flores et al., 2020; Pinheiro et al., 2020; Sukriti et al., 2020). Vários óxidos metálicos como ZnO, TiO₂, CeO₂, (hematita) α -Fe₂O₃, SnO₂, MgO, CuO, ZrO₂, BiVO₄ têm sido explorados como catalisadores na remediação de uma série de compostos orgânicos tóxicos. (Emadian, Ghorbani e Bakeri, 2020; Sukriti et al., 2020)

Recentemente, diversos estudos vêm sendo realizados para projetar novos materiais que tenham alta seletividade e sejam ecologicamente correto para a aplicação na degradação/oxidação de corantes. Nesse contexto, o α -Fe₂O₃ é um semiconductor vastamente conhecido e que apresenta *band gap* de ~2,2 eV. É utilizado como catalisador para a degradação de corantes devido ao seu custo relativamente baixo, alta abundância, baixo impacto ambiental e pode ser preparado por diferentes rotas sintéticas, incluindo método hidrotérmico, sol-gel, síntese assistida por líquido iônico, decomposição térmica, método de co-precipitação e poliol. Em particular, o método de co-precipitação é mais utilizado devido às suas vantagens específicas, como curto tempo de preparação, elevado rendimento, baixo custo e controle da estequiometria (Hosseini-Zori et al., 2008; Al-Gaashani et al., 2013; Supattarasakda et al., 2013; Guo et al., 2017; Koplak et al., 2018; Jansi Rani et al., 2019; Jia, Ni e Fang, 2021).

Por outro lado, α -Fe₂O₃ apresenta desvantagens representadas pela baixa condutividade eletrônica, pela combinação de elétrons-lacunas fotogerados devido ao curto comprimento do caminho de difusão dos orifícios (2-4 nm) e baixa capacidade de oxidação (Mishra e Chun, 2015). Assim, para superar este problema é necessário incorporá-la em um material capaz de haver efeito sinérgico pelos pares redox presentes, além de elevadas interações eletrostáticas (Suman *et al.*, 2021). Por outro lado, óxidos de terras raras são combinados com o α -Fe₂O₃ para aumentar a separação do par elétron-lacuna. Os elétrons fotoativados em materiais de heterojunção podem ser transferidos para a banda de condução (BC) de um semiconductor, enquanto as lacunas podem deslocar para a banda de valência (BV).

Dentre muitos óxidos de metais de terras raras, destaca-se o óxido de cério (CeO₂) que possui *band gap* ~3,4 eV. As suas propriedades de perder e ganhar oxigênio e de reação redox entre Ce³⁺ e Ce⁴⁺ são submetidas a ciclos contínuos de oxidação e redução. Por esse motivo, ocorre a variação em sua composição, ou seja, CeO₂ e Ce_xO_y (Furler, Scheffe e Steinfeld, 2012; Khan et al., 2014; Ouyang, Zhao, Yang, et al., 2019).

O óxido de zinco (ZnO) também tem sido utilizado como fotocatalisador adequado para aplicações em processos de remediação ambiental, no entanto, tem *band gap* de ~3,2 eV e, portanto, limita sua aplicação na exploração do espectro de luz UV. Além disso, o *band gap* causa a alta taxa de recombinação dos portadores de carga fotoinduzidos, ocasionando possivelmente o atraso na degradação dos corantes. A combinação entre α -Fe₂O₃ com ZnO pode aumentar a capacidade de absorção de luz na região do visível e inibir a recombinação de carregadores fotogerados e acúmulo de elétrons-lacunas (Lee et al., 2016; Shirzadi e Nezamzadeh-Ejhi, 2016; Reddy et al., 2018).

Dessa forma, o objetivo deste trabalho é a síntese de catalisadores do tipo α -Fe₂O₃/CeO₂ e α -Fe₂O₃/ZnO, onde foram realizadas modificações com diferentes quantidades (2,5%; 5,0%; 10% e 15%) de α -Fe₂O₃ para aplicação na degradação do corante AM em pH 3,0; 6,6 e 9,0. Serão estudadas as características da superfície do catalisador por microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG), difração de raios X (DRX), análise de fisissorção por N₂(g), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), ponto de carga zero (pH_{PCZ}) e espectroscopia de refletância difusa (ERD). Além disso, foi esclarecido o efeito dos parâmetros envolvidos, como pH da solução, massa de catalisador, concentração de AM dentre outros fatores do mecanismo de degradação do corante. Espera-se obter com este estudo, elevada eficiência catalítica frente a degradação do corante AM, forte interação entre α -Fe₂O₃/CeO₂ e α -Fe₂O₃/ZnO e elevada taxa de mineralização.

2. Revisão de Literatura

2.1 Processos Oxidativos Avançados

Atualmente a presença de contaminantes emergentes em corpos d'água, como corantes, fármacos, agrotóxicos, desreguladores endócrinos, apresentam graves riscos para os seres humanos e a vida aquática (Yang *et al.*, 2022). Os métodos convencionais, como adsorção, coagulação e filtração usados para tratar as águas residuárias, são ineficazes na remoção destes contaminantes, assim faz necessário a utilização de outros métodos de tratamento (Adak *et al.*, 2019).

Os POAs demonstram elevado potencial, devido a rápida degradação dos contaminantes, pois envolvem a produção de espécies reativas, devido aos seus elétrons desemparelhados, como os radicais hidroxila (\bullet OH), hidroperóxil (HO₂ \bullet) e superóxido (O₂ \bullet^-) (Priyadarshini *et al.*, 2022).

Destaca-se o processo Fenton, que envolve a ativação de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) por íons ferrosos (Fe²⁺) para formar \bullet OH (Eq. 1) (Haber *et al.*, 2017). A eficiência do processo Fenton pode ser aprimorada pela irradiação com ultravioleta (UV) ou luz solar (Ruppert, Bauer e Heisler, 1993). Outros POAs, incluindo fotocatalise heterogênea (por exemplo, TiO₂, ZnO, Fe₂O₃) e sistemas baseados em ozônio (por exemplo, O₃/UV, O₃/H₂O₂, UV/H₂O₂/O₃), também são extensivamente documentados para a degradação de contaminantes orgânicos.

2.2 Processo Fenton e foto-Fenton

Comparado a outros POAs, o processo Fenton e Fenton-*like*, que gera \bullet OH a partir da decomposição de H₂O₂, tem sido amplamente estudado e aplicado devido à sua operação

simples, condições amenas e rápida geração de fortes espécies oxidantes radicalares (Liu, Zhao e Wang, 2021). A reação de Fenton, além do íon Fe^{2+} , pode ser utilizado Fe^{3+} , que atua como catalisador (Eq. 2), principalmente por ser mais abundante e de custo menor que o Fe^{2+} . No entanto, a formação de $\bullet\text{OH}$ é menor com o uso de Fe^{3+} . Além dessas duas, outras reações podem ocorrer concomitantemente em solução (Eq.3-8) (Aguiar et al., 2007; Nidheesh, Gehimathi e Ramesh, 2013; Romero et al., 2017).



Destaca-se que a espécie $\bullet\text{OH}$ gerada de forma homogênea é um potente agente oxidante, podendo remover ou mesmo mineralizar a maioria das matrizes orgânicas de forma não seletiva. No entanto, o Fenton homogêneo apresenta algumas desvantagens, como faixa de pH restrita e grande quantidade de ferro liberada no meio ambiente (Chakraborty *et al.*, 2022). Para contornar estas desvantagens, o processo Fenton heterogêneo ou Fenton-*like* utiliza catalisadores sólidos contendo minerais a base de ferro ao invés de íons Fe^{2+} dissolvidos, e neste caso há “prolongamento da vida” útil do catalisador, minimizando a lixiviação dos catalisadores sólidos (Lichtfouse, Schwarzbauer e Robandart, 2005).

A ferrihidrita (Fe_5HO_8), goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, magnetita (Fe_3O_4), pirita (FeS_2) e outros minerais de ferro já foram avaliados como catalisadores para a degradação de contaminantes emergente em águas residuárias. Fontes alternativas de ferro, incluindo argilas, laterita e resíduos industriais também podem ser utilizadas no processo Fenton heterogêneo (Zhang *et al.*, 2019). A formação de espécies reativas por processos heterogêneos envolve uma série complexa de reações na superfície do catalisador, conforme indicado nas Eqs. 1–8 (Priyadarshini *et al.*, 2022).

Segundo Xiong, Li e Hu (2020), em condições ideais, a reação de Fenton heterogêneo, utiliza o catalisador Fe/SiO_2 remove 98,8% da cor do corante AM em 90 min. na presença de $0,32 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 . Outro trabalho também descreve o desempenho do processo Fenton,

segundo Zhang, Xue, Chen e Li (2018), 98% de remoção de cor do AM foi alcançado em apenas 12 min. quando aplicado lodo férrico/biológico como catalisador.

Para otimizar o processo Fenton, aumentar as espécies oxidantes do meio e melhorar a eficiência da oxidação, utiliza-se a combinação com a irradiação UV (ultravioleta) ou luz visível, por meio de lâmpadas artificiais ou luz solar (Matafonova e Batoev, 2018; Brillas, 2020; Brillas e Garcia-Segura, 2020). Na decomposição catalítica heterogênea do H₂O₂, os elétrons (e⁻) da banda de valência (BV) dos catalisadores são transferidos para a banda de condução (BC) por fotoexcitação, como mostrado na Fig.1. Espécies ativas, incluindo •OH, e⁻, lacuna (h⁺) e O₂•⁻ são gerados na superfície do catalisador, que aumentam a degradação dos poluentes orgânicos (Eq 9-13) (Giri e Golder, 2014).

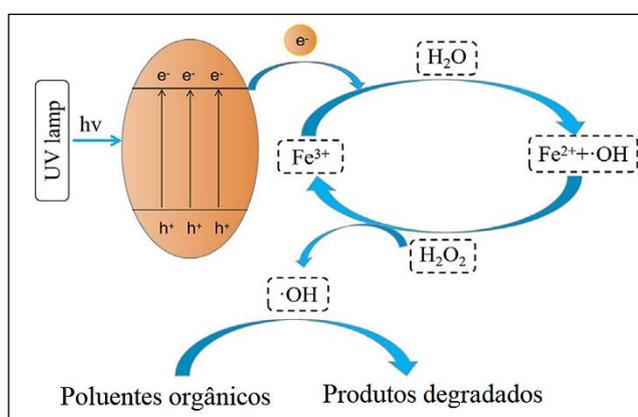
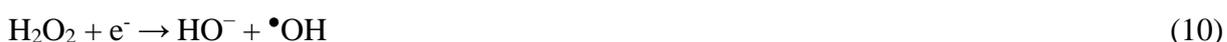


Figura 1. Mecanismo de degradação pelo processo de fotocatalise de um semiconductor. Adaptado de (Gou *et al.*, 2021)



De acordo com Liu, Wang, Huang, Yang e Zhou (2023), o compósito MIL-88A/CeO₂(OV) removeu 95,76% da oxitetraciclina em 60 min. de reação foto-Fenton. Outro estudo demonstra que catalisadores de Fe₃O₄ e minério de ferro natural (NIO) incorporados ao material de alginato de cálcio e sódio para formar grânulos de alginato de cálcio Fe₃O₄-NIO, removeram 80% do corante azul novacron (AN) após 120 min. (Ben Ayedet al., 2023).

Segundo Zhang, Huo, Li, Song, Fu, Li e Gao (2023), os catalisadores do tipo PVP/CFO-4 possui bom desempenho de degradação de ofloxacina (OFX) (10 mg L⁻¹) no sistema foto-

Fenton, a eficiência atingiu 94,2% de remoção após 60 min. de reação em condições e otimizadas (0,4 g L⁻¹ PVP/CFO; 4,2 mmol L⁻¹ de H₂O₂ e pH 3,6).

De acordo com a Tabela 1, outros trabalhos apresentaram alta taxas de remoção de compostos orgânicos utilizando o processo foto-Fenton.

Tabela 1. Sistemas de degradação foto-Fenton de diferentes compostos orgânicos.

Composto	Radiação	Catalisador	Parâmetros Experimentais	Tempo (min.)	Eficiência (%)	Referência
Oxitetraciclina (OC)	Lâmpada de Xenon de 300 W (200-800 nm)	MIL-88A/CeO ₂ (OV)	100 mL de OC (30 mg L ⁻¹), 30 mg de catalisador, 50 µL H ₂ O ₂ e pH 5,19.	60	95,76%	Liu, Wang, Huang, Yang, e Zhou (2023)
Azul Novacron (AN)	Lâmpada UVC (254 nm)	Fe ₃ O ₄ -NIO	100 mL de AN (40 mg L ⁻¹), 200 mg de catalisador, 5mM H ₂ O ₂ e pH 2,0.	20	80%	Ben Ayed, Mansour, Vaiano, Halim Harrath, Ayari e Rizzo, (2023)
Ofloxacina (OFX)	Lâmpada de Xenon de 300 W (200-800 nm)	CQDs/Cu-MIO	100 mL de OX (10 mg L ⁻¹), 0,4 g L ⁻¹ de catalisador, 4,2 mM H ₂ O ₂ e pH 3,6.	60	94,2%	Zhang, Huo, Li, Song, Fu, Li e Gao (2023)
Rodamina (RhB)	Lâmpada Xenon de 300 W com filtro acoplado (< 420 nm)	Co-POM/N-TiO ₂	10 mL de RhB (20 mg L ⁻¹), 8 mg de catalisador, 20 µL H ₂ O ₂ e pH 7,0	40	97,47%	Li, Zhang, Cao, Yang, Xie e Lin (2022)
Teclaciclina (TC)	Luz visível	MnFe ₂ O ₄ /Ti ₃ C ₂ T _x	10 mg L ⁻¹ de TC, 100 mg L ⁻¹ de catalisador, 400 µL H ₂ O ₂ .	120	93,8%	Shi, Fu, Hao, Guo e Tang (2022)

Azul de metileno (AM)	Luz visível 70 W	LaCu _{0,01} Fe _{0,9} O ₃	AM (10 mg L ⁻¹), 200 mg de catalisador, 1000 µL H ₂ O ₂ .	90	96,4%	James, Rodney, Rao, Bhat e Udayashankar (2023)
Azul de metileno (AM)	UV 10 W	BGT-NPs	AM (10 mg L ⁻¹), 0,25g L ⁻¹ mde catalisador, 16 mM H ₂ O ₂	120	99%	Ashraf, Rasool, Hassan, Zhang e Guo (2021)

2.3 Fotocatalisadores heterogêneos baseados em óxidos metálicos

Os óxidos metálicos (OM) e seus compósitos têm uma forte reação fotocatalítica quando aplicados na degradação de contaminantes orgânicos (Li *et al.*, 2015). Os compósitos baseados em OM possuem propriedades cristalinas e de superfície que funcionam como semicondutores, exibindo energia de *band gap* (E_g) favorável e estabilidade em água. A absorção de materiais semicondutores por fótons pode aumentar as vacâncias de oxigênio, que favorece a remediação ambiental convertendo contaminantes orgânicos em subprodutos com toxicidade baixo ou intermediária, além de formar CO₂, H₂O e íons inorgânicos (Ahmed *et al.*, 2011).

O processo fotocatalítico é considerado uma das abordagens ambientalmente mais aceitáveis para eliminar poluentes orgânicos de águas residuárias, mas há um problema significativo da atividade fotocatalítica, ou seja, quando utilizada a luz solar, o espectro é de curto alcance para a radiação UV e compreende apenas 5% deste espectro quando catalisadores de OM são utilizados (Gupta, Saurav e Bhattacharya, 2015). A deficiência pode ser superada utilizando fotocatalisadores baseados em Al₂O₃, CuO, CeO₂ e Fe₂O₃ que absorvem no espectro solar na faixa do visível já que corresponde cerca de 45% do espectro, e utilizando catalisadores que evite a recombinação de pares elétron-lacuna (Oller *et al.*, 2006; Gaya e Abdullah, 2008).

Considerando a busca por fotocatalisadores eficientes, destaca-se o ZnO. Este semicondutor possui uma estrutura hexagonal do tipo wurtzita, e a célula unitária primitiva do ZnO (delineada com uma linha mais grossa na Fig. 2) contém cada íon de zinco rodeado por quatro íons de oxigênio em uma coordenação tetraédrica e vice-versa. O ZnO é um semicondutor do tipo *n* devido à presença de defeitos intrínsecos, como vacâncias de oxigênio (VO), intersticiais de zinco (IZn) e vacâncias de zinco (VZn). Apresenta *band gap* entre 3,00 a 3,37 eV e uma energia de ligação significativamente grande de 60 eV, mas há uma limitação intrínseca por utilizar apenas luz UV para a foto-excitação. Assim para estender para a região visível é necessária sua modificação superficial/estrutural com outros metais, e estudos

demonstram que utilizando metais como Ag, Mn, Cu, Co, Fe, Ce, Eu e Al, ocorre o aumento da atividade fotocatalítica na região da luz visível (Samadi et al., 2016; Waghchaure, Adole e Jagdale, 2022) Mishra, Singh, Kaur, e Ganguli, 2023).

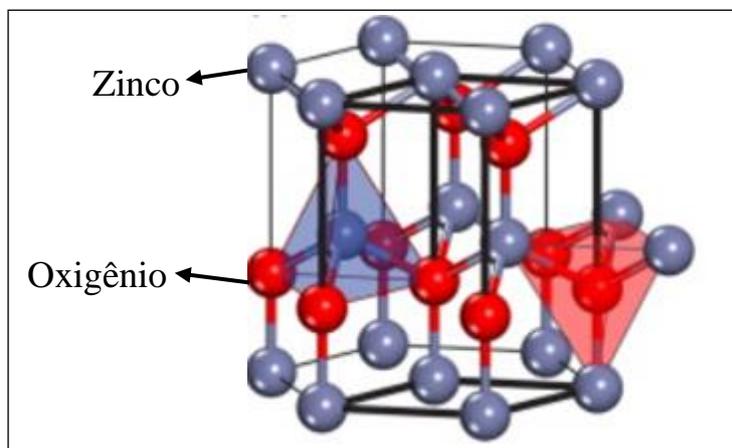


Figura 2. Representação da estrutura cristalina de ZnO tipo wurtzita. Adaptado de Samadi, Zirak, Naseri, Khorashadizade e Moshfegh, 2016.

Estudos demonstram que o ZnO modificado com outros OM e/ou espécies metálicas são amplamente aplicados para fotodegradação do corante AM, obtendo de 90 a 100% de eficiência, conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Estudos da degradação fotocatalítica do corante AM utilizando catalisadores baseados em ZnO.

Catalisador	Concentração de corante AM (mg L ⁻¹)	Concentração de (g L ⁻¹)	Tempo (min.)	Eficiência (%)	Referência
Al-Fe/ZnO	10	1,0	75	90	(Khalid, Hammad, Tahir, Rafique, Iqbal, Nabi, e Hussain, (2019)
1,5%Nd-Gd/ZnO	20	0,1	120	90	Akhtar, Tahir, Sagir e Bamufleh (2020)
3% Gd/ZnO	10	0,33	90	93	Selvaraj, Mohan, Navaneethan, Ponnusamy e Muthamizhchelvan (2019)
ZnO/SnO _{2(0.25)}	20	0,4	60	96,53	Lin, Luo, Liu e Li (2018)

CuO/ZnO _{20/80}	10	0,4	85	97	Fouda, Salem, Wassel, Hamza e Shaheen (2020)
2% Mn/ZnO	10	0,30	120	99	Anju Chanu, Joychera Singh, Jugeshwar Singh, e Nomita Devi (2019)
5% Ni/ZnO	50	0,3	60	100	Gnanamozhi, Renganathan, Chen, Peiyan, Antony Arockiaraj, Alharbi, Kadaikunnan, Khaled e Alanzi (2020)
Fe ₃ O ₄ /ZnO	5	0,5	60	100	Atla, Tahir, Sagir e Bamufleh (2018)

Entre os demais OM, os materiais à base de CeO₂ também têm sido aplicados em reações fotocatalíticas. O CeO₂ fornece uma plataforma para dopagem com vários íons metálicos e apresenta estrutura de camada de elétrons 4f e dois estados de valência de Ce⁴⁺ e Ce³⁺. A inserção de outros íons metálicos aumenta a atividade superficial do catalisador à base de CeO₂ na degradação de compostos orgânicos. A conversão entre os dois estados de valência faz com que tenha um desempenho de armazenamento e liberação de oxigênio (Hezam *et al.*, 2020).

O CeO₂ é um semicondutor do tipo *n*, absorve luz na faixa UV e tem *band gap* que varia de 2,9 a 3,3 eV, assim permite que pares elétron-lacuna fotogerados têm vida útil mais longa e evite a recombinação (Aslam *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2020) Lu, Ma e Zhao, 2022)

O Ce presente na estrutura do CeO₂ existe em dois estados de oxidação, ou seja, trivalente (Ce³⁺) e tetravalente (Ce⁴⁺), sendo que o Ce⁴⁺ possui maior durabilidade do que o Ce³⁺ devido à configuração eletrônica estável, ou seja, ([Xe]4f⁰) de Ce⁴⁺ em comparação com ([Xe]4f¹) de Ce³⁺. O CeO₂ é encontrado em duas formas morfológicas, uma forma é rica em oxigênio e a outra na forma de Ce₂O₃, que é deficiente em oxigênio (Kusmierek, 2020). Estas duas formas sofrem transição e podem produzir vacâncias de oxigênio, conforme a Eq. 14 e representada pela Fig. 3.



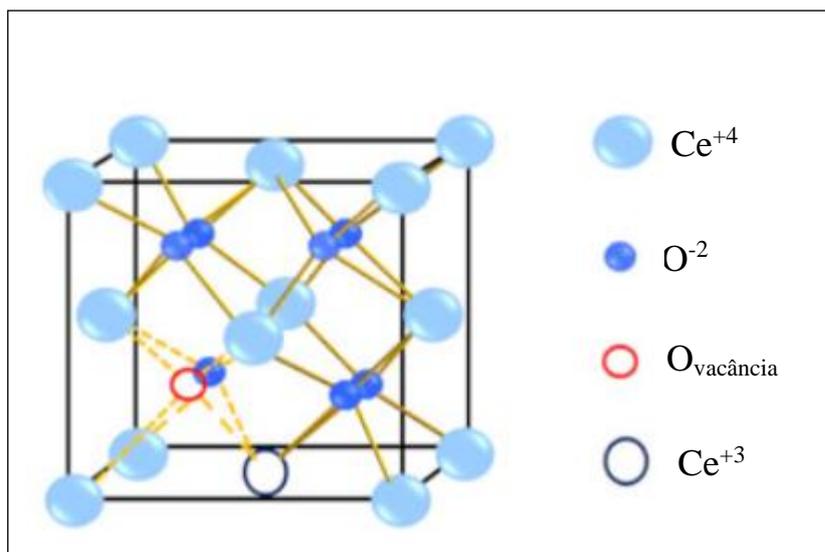


Figura 3. Representação da estrutura cristalina de CeO₂ (estrutura cúbica do tipo fluorita). Adaptado de Iqbal et al., 2022

Com a ampla aplicabilidade, estudos demonstram que catalisadores baseados em CeO₂ demonstram elevada eficiência fotocatalítica e são aplicados na remoção de diversas classes de corantes, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3. Estudos da degradação fotocatalítica de corantes utilizando catalisadores baseados em CeO₂.

Catalisador	Corante (mg L ⁻¹)	Concentração de catalisador (g L ⁻¹)	Tempo (min.)	Eficiência (%)	Referência
La _x Ce _{1-x} O _{2-δ}	AM (3,0)	0,02	240	99	Singh, Kumar, Srivastava, e Chowdhury (2017)
Gd@CeO ₂	AM (50,0)	0,01	30	99	El Roubi, Farghali e Hamdedein, 2016
F@CeO ₂	AM (10,0)	0,03	20	100	Miao, Huang, Gui Fang, Liu, Zhou, Pan, Huang e Huang, Guo Fang (2016)
3 % Cr/CeO ₂	AM (10,0)	0,02	100	41,4	Habib, Burhan, Jaladi, Lim, Usman, Kumara, Tsang e Mahadi (2021)

CeO ₂ /Fe ₃ O ₄	Vermelho congo (500,0)	1	120	98,61	Xiang, Lu, Ma e Zhao (2022)
CeO ₂ /Al ₂ O ₃	AM (25,0)	0,01	140	84,7	Al Farraj, Al- Mohaimed, Alkufeidy e Alkubaisi (2021)

3. Objetivos

3.1 Objetivo Geral

Estudar a atividade fotocatalítica combinada ao processo Fenton dos catalisadores de ZnO e CeO₂ decorados com α -Fe₂O₃ na degradação do corante AM.

3.2 Objetivos Específicos

- ✓ Sintetizar pelo método da co-precipitação os catalisadores de ZnO e CeO₂ decorados com 2,5; 5,0; 10 e 15 % de α -Fe₂O₃;
- ✓ Caracterizar os catalisadores por DRX, MEV/FEG, FTIR, BET, DRS e pH_{PCZ};
- ✓ Avaliar a degradação via processo foto-Fenton do corante AM em pH 3,0; 6,6 e 9,0 utilizando as catalisadores não modificadas e modificados;
- ✓ Estudar a otimização de parâmetros (massa do catalisador, volume de H₂O₂ e concentração do AM);
- ✓ Avaliar o processo foto-Fenton utilizando vários tipos de fonte de radiação;
- ✓ Estudar a eficiência catalítica dos catalisadores na degradação do corante AM via processo solar foto-Fenton;
- ✓ Avaliar a influência das espécies ativas O₂^{•-}, h⁺, •OH e e⁻ na degradação do AM;
- ✓ Estudar a degradação do corante AM em amostras reais de água, e verificar a influência dos íons inorgânicos gerados ao longo do processo;
- ✓ Avaliar a toxicidade do corante AM após o processo de degradação utilizando sementes de *Lactuca sativa* L.;
- ✓ Avaliar o reaproveitamento e estabilidade dos catalisadores.

4. Procedimento Experimental

4.1 Síntese dos catalisadores α -Fe₂O₃/ZnO e α -Fe₂O₃/CeO₂

Os catalisadores foram sintetizados pelo método da co-precipitação. Foram adicionados sulfato de zinco (ZnSO₄·7H₂O) e sulfato de Ferro III (Fe₂(SO₄)₃·9 H₂O) na proporção de 2,5%; 5,0%; 10% e 15% em 50 mL de água ultrapura (Millipore Milli-Q 18,2 MΩ cm). Em seguida, a mistura reacional permaneceu sob agitação durante 20 min. a 30 °C, e após esta etapa a temperatura foi aumentada para 80 °C por mais 20 min. Posteriormente, foram adicionados 50 mL de uma solução 2 mol L⁻¹ hidróxido de sódio (NaOH) pré-aquecida para manter o pH em 11, e deixado sob agitação e aquecimento a 80 °C por mais 1 h. Em seguida, para a obtenção dos catalisadores, o precipitado obtido foi lavado diversas vezes com água ultrapura e etanol, e foram secos a 150 °C por 12 h e depois calcinados à 700 °C por 4 h. O mesmo método foi utilizado para a obtenção dos catalisadores de α -Fe₂O₃/CeO₂, no entanto utilizou-se cloreto de cério III (CeCl₃).

A composição final dos catalisadores nas diferentes proporções de α -Fe₂O₃/ZnO foram: 2,5% α -Fe₂O₃/ZnO; 5,0% α -Fe₂O₃/ZnO; 10% α -Fe₂O₃/ZnO e 15% α -Fe₂O₃/ZnO. Para os materiais α -Fe₂O₃/CeO₂: 2,5% α -Fe₂O₃/CeO₂; 5,0% α -Fe₂O₃/CeO₂; 10% α -Fe₂O₃/CeO₂ e 15% α -Fe₂O₃/CeO₂.

Para a obtenção de α -Fe₂O₃, ZnO e CeO₂ a síntese realizada foi de acordo com o mesmo procedimento experimental descrito acima.

4.2 Caracterização dos catalisadores α -Fe₂O₃/ZnO e α -Fe₂O₃/CeO₂

A análise por DRX dos catalisadores foram realizadas usando um difratômetro Bruker do modelo D8 Advance equipado com fonte CuK α (λ = 1,5406 Å) operado a 40 kV e 30 mA. Os padrões foram obtidos em uma varredura contínua entre 20° e 60° (2 θ), e o *step* utilizado foi de 0,01° com tempo de varredura de 60 s.

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

As propriedades texturais dos materiais foram avaliadas por isotermas de adsorção de nitrogênio a -195,5 °C com um instrumento de fisissorção automático ASAP2020 Plus (Micromeritics, Norcross, GA, EUA) na faixa de pressão relativa (P/P₀) de 0 a 0,995. Antes das medidas, todas as amostras foram submetidas a pré-tratamento a 300 °C por 12 h para eliminação de possíveis interferentes voláteis, até obtenção de vácuo de 10 μ m Torr no frasco porta-amostra. A área superficial específica (S_{BET}) foi determinada pelo método BET

(Brunauer-Emmett-Teller) utilizando dados de adsorção na faixa P/P_0 de 0,05 a 0,30. O diâmetro médio de poros (d_p) foi calculado método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) ($d_p = 4V_p/S_{BET}$, onde V_p é o volume total de poros). O V_p foi calculado pela conversão da quantidade de gás N_2 adsorvido a P/P_0 de 0,995 para o volume do adsorvato líquido.

As análises por FTIR foram obtidas por meio de um espectrômetro 4100 (Jasco, Tóquio, Japão) na faixa de comprimento de onda de 400-4000 cm^{-1} em uma resolução de 4 cm^{-1} . Os catalisadores foram misturados com brometo de potássio (KBr) (amostra:KBr= 1:99 (m/m)) e em seguida a composição foi macerada. Uma prensa manual foi usada para obter amostras finas e compactas, que foi então anexado ao suporte do espectroscópio de forma que o laser fosse focado no centro da amostra.

O 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 0,05 g dos catalisadores foram colocados em um Erlenmeyer de 125 mL juntamente com 50 mL de solução de NaCl 1,0% (m/v), e aferiu-se o pH da solução com 0,1 mol L^{-1} de NaOH ou 0,1 mol L^{-1} HCl. Em seguida, as soluções foram agitadas a 120 rpm em uma mesa agitadora e o pH foi medido novamente após 24 h.

A análise de Espectroscopia de reflectância difusa (ERD) foi realizado espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 com uma esfera integradora ISR-2600.

4.3 Estudo de degradação do corante AM

Os experimentos de degradação foram realizados em um reator de vidro de compartimento único equipado com um sistema de resfriamento de água e agitador magnético. O reator foi colocado em caixa de madeira com um sistema de recirculação de ar para manter a temperatura constante em 25 °C e eliminar interferências externa. Foram adicionados ao reator, 50 mL de solução de corante AM (Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil) (50 mg L^{-1}) e o pH foi aferido com solução de 0,1 mol L^{-1} HCl ou 0,1 mol L^{-1} NaOH para alcançar os valores de 3,0 e 9,0, respectivamente. Para o estudo em pH 6,6, este não foi alterado, uma vez que é o pH da solução aquosa do corante.

O estudo de degradação foi conduzido por 60 min., sendo considerados sete tipos de processos: (i) apenas radiação UVA (lâmpada de Hg 250 W) (fotólise), (ii) apenas adição de catalisadores (adsorção), (iii) apenas adição de H_2O_2 , (iv) H_2O_2 + UVA, (v) catalisadores + H_2O_2 (Fenton); (vi) catalisadores + radiação UVA (fotocatalítico) e (vii) catalisadores + H_2O_2 + radiação UVA (foto-Fenton). O volume de H_2O_2 (30% v/v) adicionado à solução de corante foi

de 500 μL e a massa de catalisador foi 50 mg, ou seja, a razão da massa do catalisador para o volume de H_2O_2 foi cerca de 1:10. Para os experimentos fotocatalíticos, a lâmpada de Hg foi colocada a uma distância de 5,0 cm do reator contendo a solução do corante. O tempo total dos experimentos de degradação foi de 60 min.

Para o estudo da otimização dos parâmetros de degradação, utilizaram-se diferentes variações de catalisador (10 e 25 mg), volume de H_2O_2 (100 e 250 μL), concentração do corante AM (5,0; 10 e 25 mg L^{-1}), além de outras fontes de radiação (lâmpada de luz negra e LED). Após as condições otimizadas, os experimentos foram submetidos à luz do sol como fonte de radiação solar. O reator foi colocado dentro de uma caixa de espelhos, com o objetivo de capturar o máximo de radiação. Os experimentos foram realizados em dias ensolarados ($32 \pm 5,0$ °C) na área externa da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia - FACET/UFMG (22°11'40.6 S, 54°56'00.3 W).

A remoção de cor (Eq. 15), foi calculada pelo decaimento da absorbância da solução do corante em 665 nm, e utilizou-se o espectrofotômetro Cary-50 UV-Vis (Varian).

$$\text{Remoção de cor (\%)} = \left(1 - \frac{Abs_t}{Abs_0}\right) * 100 \quad (15),$$

sendo Abs_0 e Abs_t a absorbância inicial e absorbância no tempo t , respectivamente.

O estudo da remoção de carbono orgânico total (COT) foi realizado em um analisador da Shimadzu modelo TOC-VCPN, e a porcentagem de mineralização (Bimbi Junior, *et al.*, 2022) foi determinada após a coleta da alíquota no último tempo de experimento.

O estudo de reaproveitamento e estabilidade catalítica dos catalisadores heterogêneos foi aplicado a cada ciclo de degradação foto-Fenton. Nesta etapa, foram utilizados os parâmetros otimizados, e ao final de cada experimento, os catalisadores foram lavados com água ultrapura, e adicionados à solução do corante para o experimento subsequente. Após a utilização dos catalisadores, realizou-se a caracterização por espectroscopia no FTIR a fim de verificar possíveis alterações ou inserção de um grupo funcional presente na molécula do corante.

A análise das espécies ativas ($\text{O}_2^{\bullet-}$, h^+ , $\bullet\text{OH}$ e e^-) na degradação do corante MB foi utilizada 1×10^{-3} mol L^{-1} de compostos sequestrantes de radicais, como p-benzoquinona (BQ), oxalato de sódio (SO), álcool isopropílico (AIP) e nitrato de prata (SN)

O estudo da degradação do corante em amostras reais de água, também foi realizado seguindo os parâmetros de otimização da degradação foto-Fenton. As amostras de água de rio (AR), água de poço (AP), água de torneira (AT) e água filtrada (AF) foram acondicionadas no

freezer para evitar a proliferação de microorganismos e a cada teste, estas foram filtradas para eliminar particulados e interferentes sólidos presentes.

4.4 Estudo de toxicidade do corante AM após o processo de degradação foto-Fenton

Sementes de *Lactuca sativa* L. foram previamente selecionadas manualmente com o auxílio de uma pinça, eliminando sementes com tamanhos desiguais. As medições foram realizadas sem e com diluições (50, 25, 12,5 e 6,25%) da água gerada ao final da degradação do corante. 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, água ultrapura foi usada como controle de toxicidade negativo, e solução de 1,0% (m/v) ZnSO₄ 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), 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. 16), crescimento relativo da raiz (CRR/%) (Eq. 17), índice de germinação (IG/%) (Eq. 18) e índice de porcentagem de alongamento radical residual normalizado (IER/%) (Eq. 19). O IER permite avaliar o nível de toxicidade, conforme mostrado na Tabela 4.

$$GRS (\%) = \left(\frac{\text{número de sementes germinada por amostra}}{\text{número de sementes germinadas no controle negativo}} \right) \quad (16)$$

$$CRR (\%) = \left(\frac{\text{média do comprimento da radícula por amostra}}{\text{média do comprimento da radícula no controle negativo}} \right) \quad (17)$$

$$IG (\%) = \left(\frac{GRS * CRR}{100} \right) \quad (18)$$

$$IER (\%) = \left(\frac{\text{alongamento da amostra} - \text{alongamento do controle negativo}}{\text{alongamento do controle negativo}} \right) \quad (19)$$

Tabela 4. Níveis de toxicidade baseado no cálculo do IER.

Nível de toxicidade	IER
Baixa	0 à -0,25
Moderada	-0,25 à -0,50
Alta	-0,50 à -0,75
Muito alta	-0,75 à -1,0

5. Resultados e Discussão

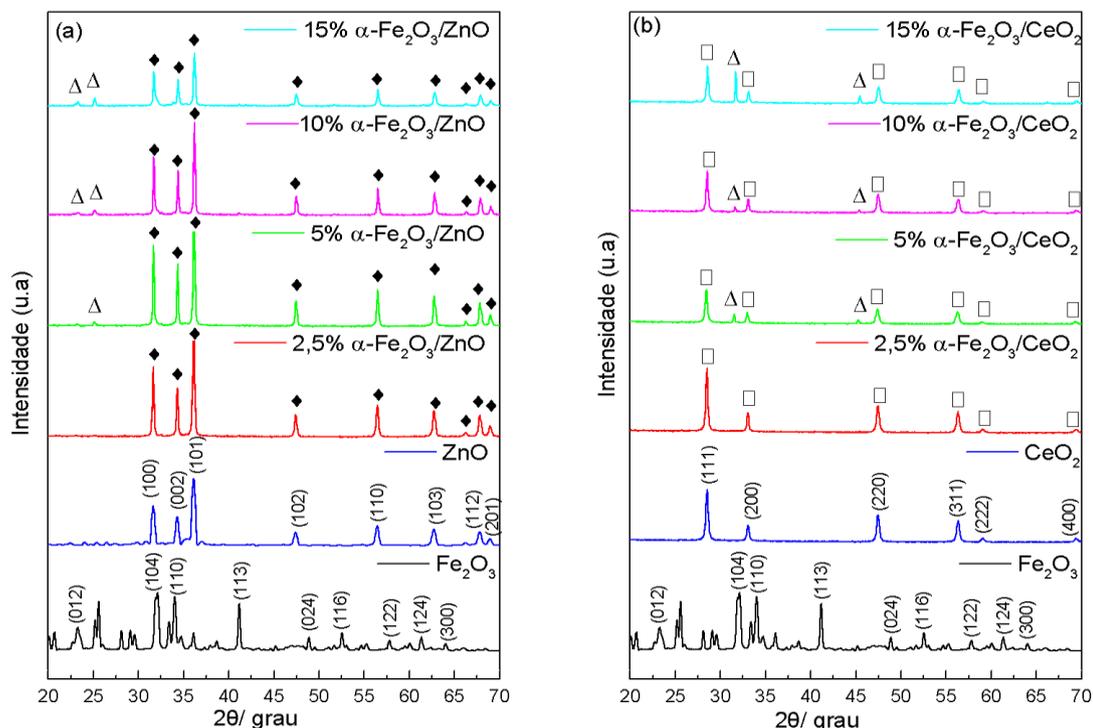
5.1 Caracterização dos catalisadores do tipo α -Fe₂O₃/ZnO e α -Fe₂O₃/CeO₂

A Fig.4a mostra os padrões de difração de DRX dos materiais ZnO, α -Fe₂O₃ e os catalisadores de ZnO modificados. O difratograma para ZnO apresenta picos 2θ localizados em 31,7°; 34,4°; 36,2°; 47,4°; 56,5°; 62,7°; 67,8° e 69°, sendo característicos de um hexágono de estrutura wurtzita (ICDD 36-1451). Assim, observa-se que o difratograma dos catalisadores apresenta os picos de reflexão pertencentes a ZnO. Também pode ser notado que as intensidades dos picos de ZnO foram reduzidas com o aumento de porcentagem de α -Fe₂O₃. A razão para isto pode ser a aglomeração de partículas de α -Fe₂O₃ na superfície do ZnO durante o processo de síntese (Qayoom et al., 2020; Alver et al., 2019; Tian et al., 2022).

As partículas de α -Fe₂O₃ apresentam picos de difração que podem ser indexados à estrutura romboédrica, correspondentes ao plano (012), (104), (110), (113), (024), (116), (122), (124) e (300), e exibe picos em 2θ localizados em 24,15°; 33,04°; 35,60°; 41,01°; 49,36°; 53,86°; 57,7°; 62,6° e 64,2° (ICDD 89-0598) (Zheng, *et al.*, 2018).

A Fig. 4b mostra os difratogramas dos materiais CeO₂, α -Fe₂O₃ e os catalisadores de CeO₂ modificados. São observados picos de difração de CeO₂ em 2θ localizados em 28,6°; 33,2°; 47,6°; 56,6°; 59,4° e 69,8°, que são atribuídos às típicas fases cúbicas de CeO₂ (ICDD 34-0394), correspondendo aos planos (111), (200), (220), (311), (222), (400). Pode ser notado que os catalisadores de CeO₂ modificados com α -Fe₂O₃, a intensidade dos picos de CeO₂ foram reduzidas e houve um aumento de intensidade dos picos referente a α -Fe₂O₃. Este efeito também ocorre devido ao processo de aglomeração das partículas α -Fe₂O₃ na superfície do CeO₂ (Zheng *et al.*, 2018; Jayababu *et al.*, 2019).

Figura 4. Padrão de difração de raios X dos catalisadores do tipo (a) ZnO/ α -Fe₂O₃ e (b) CeO₂/ α -Fe₂O₃. Inset: Δ (Fe₂O₃), \blacklozenge (ZnO) e \square (CeO₂).



O tamanho do cristalito foi determinado utilizando a equação de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (20),$$

onde $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ é o comprimento de onda da radiação Cu-K α usado, $k = 0,9$ é o fator de forma, β é largura da meia altura (FWHM) em radianos, D é o diâmetro do cristalito e θ é o ângulo de Bragg. O tamanho do cristalito para todos os materiais foi estimado de acordo com as Tabela 5 e 6, em que os parâmetros de rede do ZnO são $a=b \neq c$ e para CeO₂, $a = b = c$.

Tabela 5. Tamanho do cristalito referente ao plano (101) e parâmetro de rede para os catalisadores do tipo ZnO/ α -Fe₂O₃.

Catalisador	2 θ /°	θ (rad)	a=b (nm)	c (nm)	Tamanho do cristalito (nm)
ZnO	36,1194	0,315201	0,312	0,509635	21,13
2,5% α -Fe ₂ O ₃ /ZnO	36,1194	0,315201	0,31208	0,509635	32,95
5,0% α -Fe ₂ O ₃ /ZnO	36,1516	0,315482	0,31209	0,509652	39,95
10% α -Fe ₂ O ₃ /ZnO	36,1838	0,315763	0,31206	0,50961	41,96
15% α -Fe ₂ O ₃ /ZnO	36,2273	0,316143	0,31227	0,509552	36,14

Tabela 6. Tamanho do cristalito referente ao plano (111) e parâmetro de rede para os catalisadores do tipo CeO₂/ α -Fe₂O₃.

Fotocatalisador	2 θ /°	θ (rad)	a=b=c (nm)	Tamanho do cristalito (nm)
-----------------	---------------	----------------	------------	----------------------------

CeO₂	28,5117	0,248812	0,55901	28,1945
2,5% α-Fe₂O₃/CeO₂	28,4732	0,248476	0,5597	28,1940
5,0% α-Fe₂O₃/CeO₂	28,4348	0,24814	0,5604	24,39
10% α-Fe₂O₃/CeO₂	28,5398	0,249057	0,55851	28,03
15% α-Fe₂O₃/CeO₂	28,5607	0,249239	0,55813	27,65

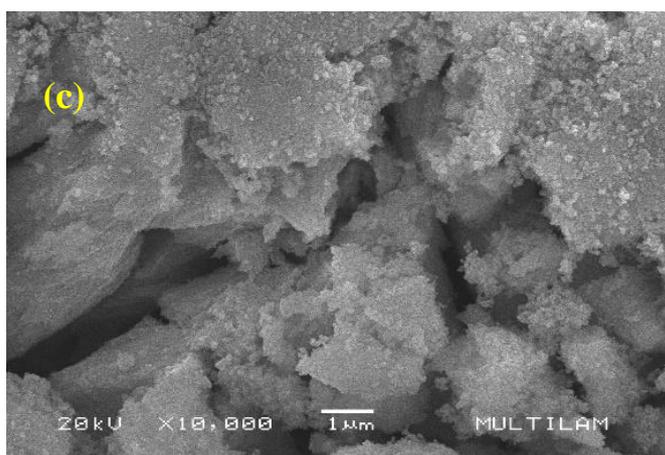
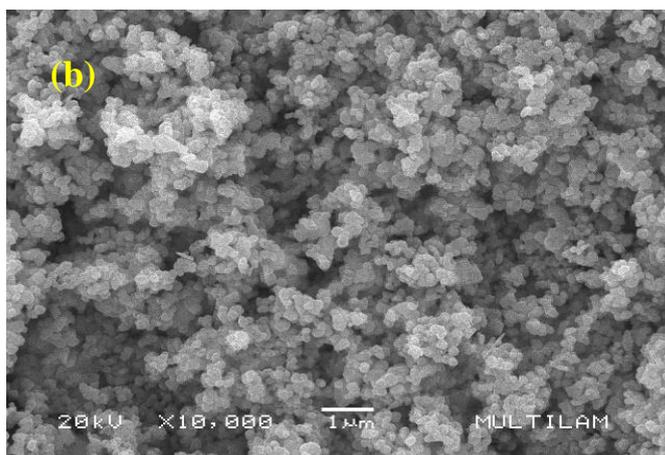
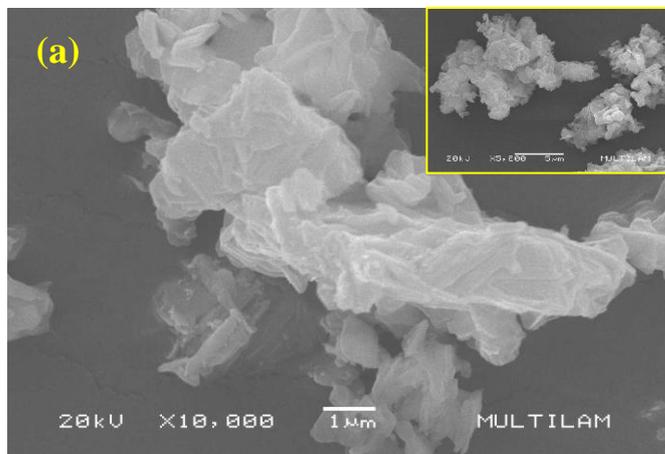
Observa-se que ocorre uma variação do tamanho do cristalito quando adicionado nanopartículas de α -Fe₂O₃ aos fotocatalisadores, e isto pode estar relacionado com a interação entre α -Fe₂O₃ com ZnO e CeO₂ por meio das vacâncias de oxigênio, não havendo deformações estruturais, mas sim uma decoração da superfície pela α -Fe₂O₃. Estes dados mostram também que, o parâmetro de rede dos catalisadores CeO₂ decorados comparado com o parâmetro de rede do CeO₂ puro, é menor, uma vez que provavelmente houve o encolhimento da rede da estrutura de CeO₂ acompanhado da substituição de Ce⁴⁺ por Fe³⁺ (Aboutaleb e El-Salamony, 2019). Por outro lado, para a série de catalisadores α -Fe₂O₃/ZnO, o efeito é o inverso, pois ocorreu o aumento no parâmetro de rede comparado com ZnO puro, sendo que há o alongamento da rede ZnO.

Menciona-se ainda que todos os valores obtidos de parâmetros de rede para os diferentes catalisadores, com ou sem modificação, estão de acordo com os dados apresentados na literatura (Li *et al.*, 2012; Kayani *et al.*, 2023; Tahir *et al.*, 2023), evidenciando que a metodologia de síntese simplificada por co-precipitação foi eficiente para obtenção destes materiais.

Na Fig. 5 são mostradas as imagens microscópicas obtidas por MEV/FEG, com o objetivo de verificar a morfologia dos catalisadores. Observa-se a Fig. 5a que a morfologia das partículas de α -Fe₂O₃ apresentam formas de placas sobrepostas. Pela Fig. 5b, observa-se que a morfologia do ZnO apresenta aglomerados uniformes em pequenos formatos esféricos com a maioria das partículas interligadas entre si (Alver *et al.*, 2019). Na Fig. 5c, observa-se a morfologia do CeO₂, que possui partículas em forma de placas agregadas.

Destaca-se que o efeito de decoração do ZnO e CeO₂ por α -Fe₂O₃, é confirmado pelas imagens obtidas por MEV, o que pode ser notado pelas Fig. 6a-6h, onde placas de α -Fe₂O₃ foram aderidas ao redor da superfície de um aglomerado de partículas de ZnO e CeO₂. Para a composição de catalisadores α -Fe₂O₃/ZnO (Fig. 6a-d), a adesão das partículas de α -Fe₂O₃ foi ligeiramente mais definida e com maior uniformidade. Por outro lado, para a composição α -Fe₂O₃/CeO₂ (Fig. 6e-h), a distribuição foi mais irregular, o que corrobora com a morfologia irregular das partículas de CeO₂.

Figura 5. Imagens de MEV-FEG de (a) α -Fe₂O₃, (b) ZnO e (c) CeO₂.



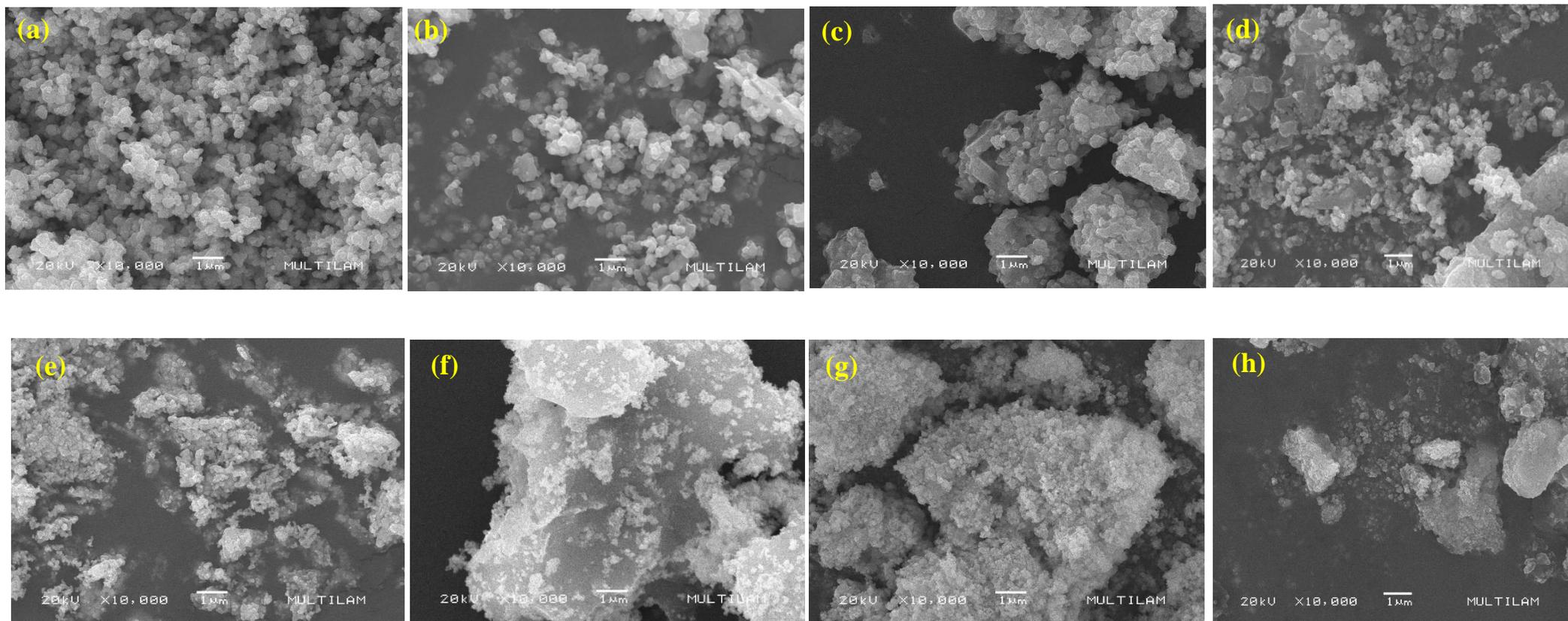


Figura 6. Imagens de MEV de (a) 2,5% α -Fe₂O₃/ZnO, (b) 5,0% α -Fe₂O₃/ZnO, (c) 10% α -Fe₂O₃/ZnO, (d) 15% α -Fe₂O₃/ZnO, (e) 2,5% α -Fe₂O₃/CeO₂, (f) 5,0% α -Fe₂O₃/CeO₂, (g) 10% α -Fe₂O₃/CeO₂ e (h) 15% α -Fe₂O₃/ CeO₂.

Com o objetivo de elucidar as propriedades texturais dos catalisadores, realizou-se o estudo de fisissorção por N₂(g), em que a área superficial (S_{BET}) foi determinada por BET, e o volume (V_p) e diâmetro do poro (d_p) foram determinados por BJH, como mostra a Tabela 7.

De acordo com a Fig. S1-S3 (Apêndice), considerando a classificação da IUPAC, pode-se afirmar que o perfil obtido pelos catalisadores apresenta isotermas de adsorção do tipo IV, as quais ocorrem interações de adsorção entre a mono e multicamada na superfície mesoporosa dos materiais. A histerese é do tipo H3, e esta classificação indica que os catalisadores possuem camadas de mesoporos (2-50 nm) (exceto para a composição 15% α-Fe₂O₃/CeO₂), sendo característico de materiais com partículas agregadas.

Observa-se também que a isoterma não apresenta nenhum limite de adsorção na região de maior pressão relativa (P/P₀), ou seja, nota-se que os materiais exibem uma etapa de condensação/evaporação capilar próximo de 0,80–1,0.

Como pode ser visto, a S_{BET} diminui quando os catalisadores são decorados com α-Fe₂O₃, principalmente para a composição com CeO₂ (19,48 - 0,24 m² g⁻¹), havendo também a influência no d_p. Isto indica que além da modificação da superfície mostrada pelas imagens de MEV, algumas partículas de α-Fe₂O₃ depositaram-se nas bordas de CeO₂ e ZnO e (Xie *et al.*, 2015).

Tabela 7. Parâmetros obtidos da análise de adsorção/dessorção por N₂(g) para os catalisadores do tipo α-Fe₂O₃/ZnO e α-Fe₂O₃/CeO₂.

Catalisador	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	d _p (nm)
α-Fe ₂ O ₃	2,50	0,0221	35,34
ZnO	5,01	0,0313	24,94
2,5% α-Fe ₂ O ₃ /ZnO	3,31	0,0172	20,77
5,0% α-Fe ₂ O ₃ /ZnO	3,26	0,0196	24,06
10% α-Fe ₂ O ₃ /ZnO	4,09	0,0172	16,80
15% α-Fe ₂ O ₃ /ZnO	2,64	0,0142	21,41
CeO ₂	19,48	0,0743	15,26
2,5% α-Fe ₂ O ₃ /CeO ₂	3,75	0,0198	21,18
5,0 % α-Fe ₂ O ₃ /CeO ₂	1,66	0,0163	39,36
10% α-Fe ₂ O ₃ /CeO ₂	0,96	0,0094	39,04
15% α-Fe ₂ O ₃ /CeO ₂	0,24	0,0047	79,95

A Fig. 7 mostra os espectros de FTIR dos catalisadores obtidos na região de 400 a 4.000 cm^{-1} . Desse modo, o espectro da Fig. 7a correspondente a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, mostra bandas em 513 e 623 cm^{-1} que estão relacionadas aos modos vibracionais da ligação Fe-O. O pico em 990 cm^{-1} e 1.135 cm^{-1} pode ser atribuída a formação de carbonatos com a interação de CO_2 e uma banda larga em 3.500 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do grupo O-H (Dezfuli *et al.*, 2015; Culica *et al.*, 2020). No espectro da Fig. 7b, a banda de absorção em 475 cm^{-1} corresponde à vibração de estiramento do CeO_2 (Xiong *et al.*, 2006; Zamiri *et al.*, 2015; da Silva-Neto *et al.*, 2019), e na Fig. 7c, as bandas em 488 e 646 cm^{-1} correspondem às vibrações de alongamento de Zn-O (Houas *et al.*, 2001; Singh *et al.*, 2019).

Ao que se refere aos espectros da Fig. 7d a 7k, verifica-se na região entre 400 a 600 cm^{-1} que houve o alargamento das bandas, devido a sobreposição de bandas vibracionais de Fe-O com as bandas Zn-O ou Ce-O, e nota-se também que quanto maior a porcentagem de Fe, maior é o alargamento das bandas.

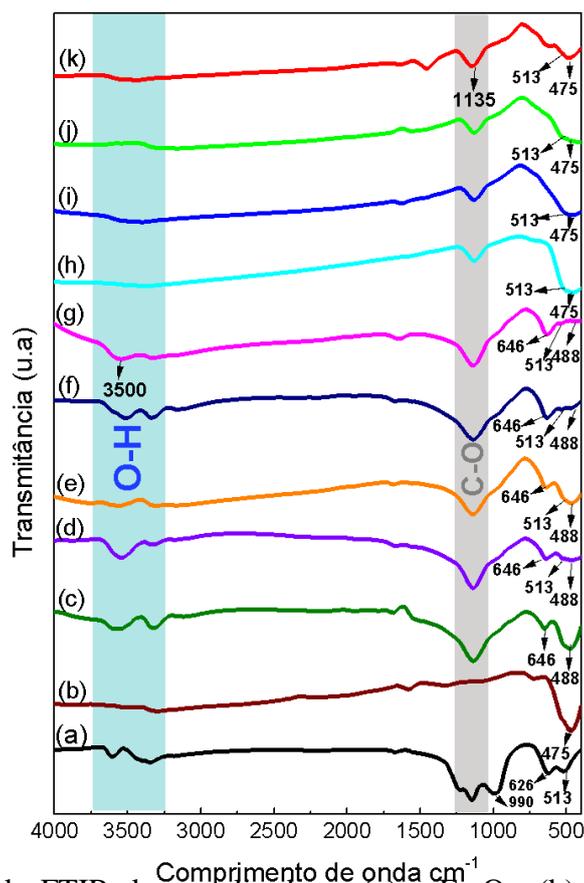


Figura 7. Espectros de FTIR dos catalisadores (a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (b) CeO_2 , (c) ZnO , (d) 2,5% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, (e) 5,0% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, (f) 10% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, (g) 15% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, (h) 2,5% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$, (i) 5,0% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$, (j) 10% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ e (k) 15% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$.

O pH da solução em sistemas de degradação é um parâmetro muito importante quanto ao processo de adsorção, uma vez que sua variação influencia potencialmente na dissociação do adsorvato, na carga superficial do adsorvente e nas reações químicas. Assim, estes fatores podem ter um efeito significativo na capacidade de adsorção dos catalisadores frente ao corante, e a técnica de pH_{PCZ} foi utilizada para encontrar o ponto de carga zero destes materiais.

Dessa forma, o pH_{PCZ} é definido como a variação do pH inicial (pH_i) em relação ao pH final (pH_f), ou seja, ΔpH . Quando o valor de pH for igual ao final, a superfície do material será neutra, maior que zero terá uma superfície negativa e menor que zero, haverá uma superfície positiva (Ponce *et al.*, 2021). Com base nos dados obtidos, a Fig. 8 mostra a variação do pH em relação ao pH inicial nos 11 pontos utilizados (Nasiruddin *et al.*, 2007).

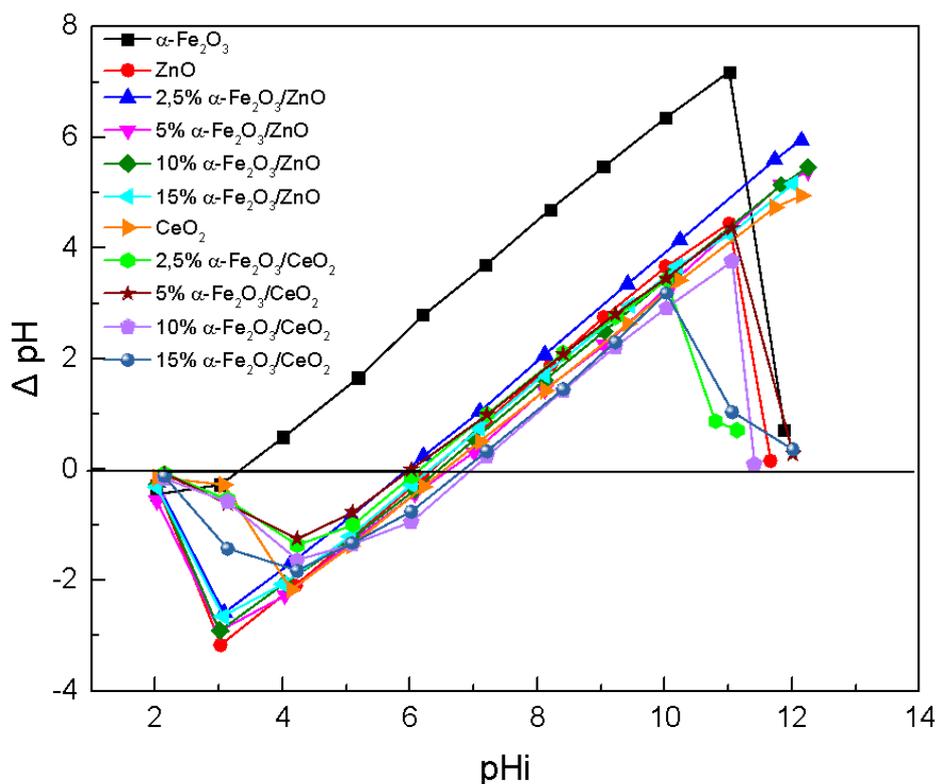


Figura 8. Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos catalisadores $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CeO_2 , ZnO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$.

Para melhor elucidação dos dados apresentados, a Tabela 8 mostra os valores de pH_{PCZ} para cada catalisador. Observa-se que a variação do pH_{PCZ} para os catalisadores de composição $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ foi mínima, sendo os valores obtidos entre 5,92 a 6,93 e para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, o valor determinado foi 3,30. Com base nesses dados, afirma-se que, quando o catalisador está em um sistema que a solução apresenta pH abaixo do valor do pH_{PCZ} , os sítios superficiais do catalisador estarão protonados e a superfície estará carregada positivamente com íons H^+ , favorecendo a adsorção de espécies aniônicas. Por outro lado, se a solução apresenta

pH acima do valor do pH_{pcz} , a superfície estará carregada negativamente com íons OH^- , favorecendo a adsorção de espécies catiônicas.

Tabela 8. Valores de pH_{pcz} dos catalisadores $\alpha-Fe_2O_3$, CeO_2 , ZnO , $\alpha-Fe_2O_3/ZnO$ e $\alpha-Fe_2O_3/CeO_2$.

Catalisador	pH_{pcz}
$\alpha-Fe_2O_3$	3,3
ZnO	6,3
2,5% $\alpha-Fe_2O_3/ZnO$	5,9
5,0% $\alpha-Fe_2O_3/ZnO$	6,5
10% $\alpha-Fe_2O_3/ZnO$	6,4
15% $\alpha-Fe_2O_3/ZnO$	6,2
CeO₂	6,5
2,5% $\alpha-Fe_2O_3/CeO_2$	6,1
5,0% $\alpha-Fe_2O_3/CeO_2$	5,9
10% $\alpha-Fe_2O_3/CeO_2$	6,9
15% $\alpha-Fe_2O_3/CeO_2$	6,8

Com base nos resultados mostrados na Tabela 8 foram realizados experimentos de degradação do corante AM (catiônico) em pH 3,0; 6,6 e 9,0 para analisar a eficiência dos catalisadores quando aplicados em diferentes processos de degradação. Nestes experimentos buscou-se estudar a influência das interações entre a carga superficial dos catalisadores e o meio reacional, visto que quanto maior a diferença de carga (cargas opostas) entre a superfície e o corante, maior a atração, e isto facilita o processo de remoção do composto.

Outro fator que é importante para ser elucidado em processos de degradação fotocatalítica, é a energia de *band gap* (E_g), que permite o conhecimento da faixa de comprimento de onda em que os fotocatalisadores serão ativados. O valor de E_g depende da estrutura cristalina e da deslocalização eletrônica do material, ou seja, a movimentação dos elétrons em uma molécula ou partes desta.

Os valores de E_g foram estimados a partir do diagrama de Tauc, por meio da Eq.21.

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (21),$$

onde α é o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck, ν é a frequência, A é uma constante de energia independente, $n = 1/2$ e 2 é utilizado para transição direta e indireta, respectivamente, sendo 2 o valor utilizado. Uma extrapolação da área linear do gráfico entre $(\alpha h\nu)^2$ vs. $(h\nu)$ fornece os valores de E_g (Kafle *et al.*, 2016), conforme mostrado na Fig. S4 (Apêndice).

Por meio dos dados experimentais de ERD (Fig. 9), foi possível determinar os valores de E_g (Tabela 9) para todos os catalisadores, sendo o valor obtido de 3,30 eV para ZnO e 3,33 eV para CeO_2 , já para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o valor é de 2,10 eV, que se encontra na região UV-Vis. Quando ocorre o efeito de decoração do ZnO com $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ há o efeito de redução da energia de E_g , e torna-se acessível   região visível. Destaca-se que os valores obtidos de E_g estão de acordo com dados já relatados na literatura (Xue *et al.*, 2023).

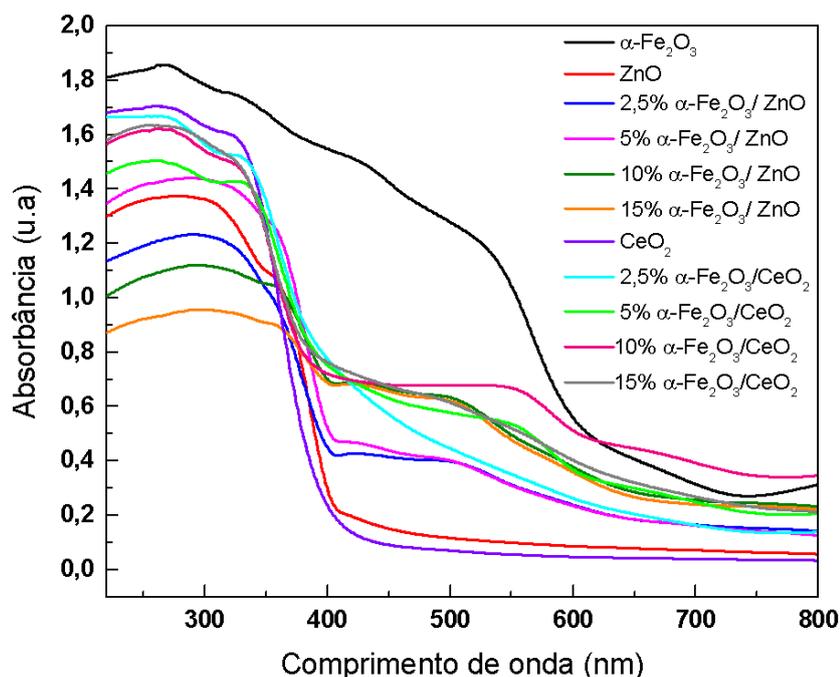


Figura 9. Espectroscopia de refletância difusa (ERD) dos catalisadores $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CeO_2 , ZnO, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$.

A Fig. 9 mostra uma banda na região UV de 200–400 nm correspondente ao ZnO, e quando ocorre a decoração com $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, há o aparecimento de duas bandas nas regiões entre 200–400 nm e 450–600 nm. Dessa forma, nota-se que os catalisadores de composição $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ exibem um deslocamento para um comprimento de onda maior, representando uma absorção favorável na região visível (Ali, El-Katori e Kasim, 2021). O mesmo efeito ocorre para os catalisadores com composição $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$, que apresentam duas bandas deslocadas para região visível. Por outro lado, o valor de E_g para as composições 10 e 15% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ aumentou, quando comparados ao CeO_2 .

Tabela 9. Valores de *band gap* obtidos pelo diagrama de Tauc para os catalisadores α -Fe₂O₃, CeO₂, ZnO, α -Fe₂O₃/ZnO e α -Fe₂O₃/CeO₂.

Catalisadores	<i>band gap</i> (eV)
α -Fe ₂ O ₃	2,10
ZnO	3,30
2,5% α -Fe ₂ O ₃ /ZnO	3,20
5% α -Fe ₂ O ₃ / ZnO	3,20
10% α -Fe ₂ O ₃ /ZnO	2,95
15% α -Fe ₂ O ₃ /ZnO	2,88
CeO ₂	3,33
2,5% α -Fe ₂ O ₃ /CeO ₂	3,33
5% α -Fe ₂ O ₃ /CeO ₂	3,30
10% α -Fe ₂ O ₃ /CeO ₂	3,44
15% α -Fe ₂ O ₃ /CeO ₂	3,45

Considerando os dados mostrados na Tabela 5, referente ao parâmetro de rede (obtidos pela análise de DRX), é possível observa que este parâmetro para a composição α -Fe₂O₃/ZnO é maior quando comparado ao ZnO puro. Por outro lado, para a composição α -Fe₂O₃/CeO₂, é menor que o parâmetro de rede do CeO₂. Esta observação coincide com os dados obtidos para Eg, pois em comprimentos de ligação menores significa dizer que os elétrons são mais firmemente ligados ao átomo e, portanto, requerem mais energia para serem removidos, levando a um aumento de Eg. No entanto, comprimentos de ligação maiores significa que os elétrons estão mais distantes, assim podem ser removidos com facilidade, resultando na diminuição de Eg (Aboutaleb e El-Salamony, 2019).

Considerando os resultados obtidos da caracterização dos materiais sintetizados neste trabalho, é possível notar que são catalisadores heterogêneos promissores para aplicação no processo de degradação fotocatalítica do corante AM, uma vez que as características morfológicas, texturais, reacionais e de transição eletrônica corroboram entre si.

5.2 Estudo da degradação do corante AM

Inicialmente foi realizado um estudo espectrofotométrico da solução aquosa estoque de corante AM e monitorou-se a absorbância, sendo o máximo de absorção do corante em 665 nm. O espectro UV-Vis da solução de corante AM, Fig. 10, inclui quatro bandas de absorção: duas na região do visível (615 e 665 nm) e duas na região UV (250 e 300 nm). Em processos de degradação da molécula do AM, a banda em 665 nm é associado à remoção de cor,

caracterizado pela ruptura do grupo cromóforo, ou seja, o grupo metileno ($-RNCH_3$), e as bandas na região UV são associadas às transições $\pi-\pi^*$ das unidades aromáticas (Houas *et al.*, 2001). Dessa forma, o decaimento de absorbância em 665 nm, foi utilizado para determinar a porcentagem de remoção de cor, conforme a Eq. 15.

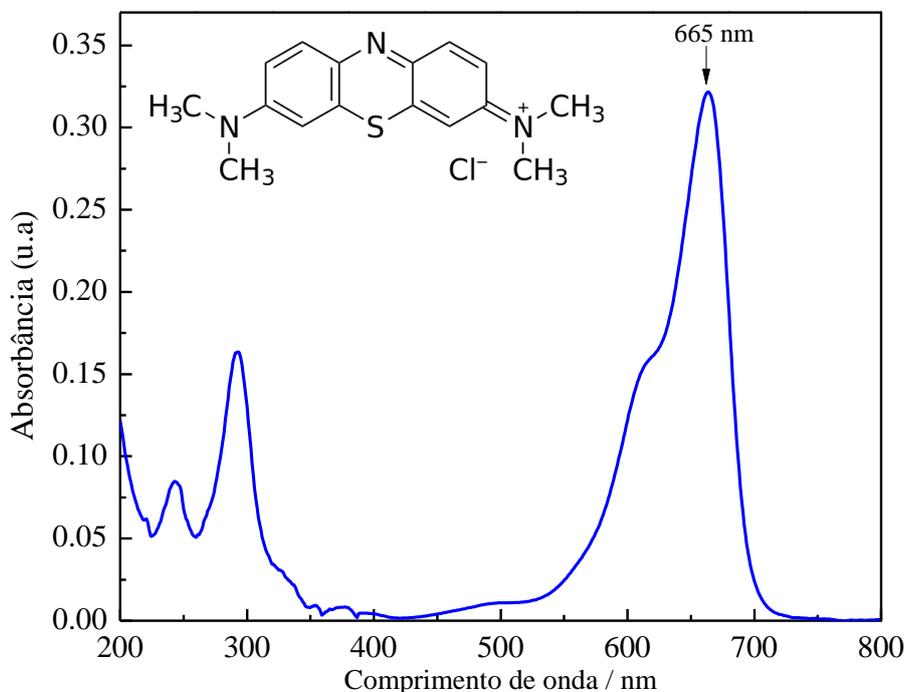


Figura 10. Espectro UV-Vis da solução aquosa do corante AM (10 mg L^{-1}) em pH 6,6. Inset: estrutura molecular do corante AM.

5.2.1 Degradação do corante AM via processo fotocatalítico e foto-Fenton heterogêneo

A atividade fotocatalítica na degradação do AM foi estudada utilizou-se e a radiação UVA. Nestes experimentos, foi avaliado o efeito de decoração da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em diferentes proporções na estrutura de ZnO e CeO_2 e utilizados como catalisadores heterogêneos. A Fig. 11 mostra o decaimento da absorbância em função do tempo de degradação em pH 3,0; 6,6 e 9,0 para o processo fotocatalítico e foto-Fenton, sendo este último a combinação de H_2O_2 , luz e catalisadores.

Com base nos resultados mostrados na Fig. 11, explorou-se o mecanismo de reação foto-Fenton. Primeiramente foi estudado para os catalisadores de composição $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, e como pode ser observado na Fig. 11a-c, que independente da porcentagem de íons Fe^{3+} e da influência do pH, foi alcançado a remoção de cor de $\sim 100\%$ em 60 min. No processo fotocatalítico, as moléculas de AM podem absorver a radiação UV e visível e ficam excitadas, então, os elétrons (e^-) no orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) das moléculas do corante são transferidos para o orbital molecular desocupado mais baixo (LUMO) e são imediatamente injetados na

banda de condução (BC) do ZnO, enquanto o AM é convertido em seus radicais, como $AM^{\bullet+}$, conforme as Eqs. 22 e 23 (Vasheghani Farahani, Nikzad e Ghorbani, 2022).

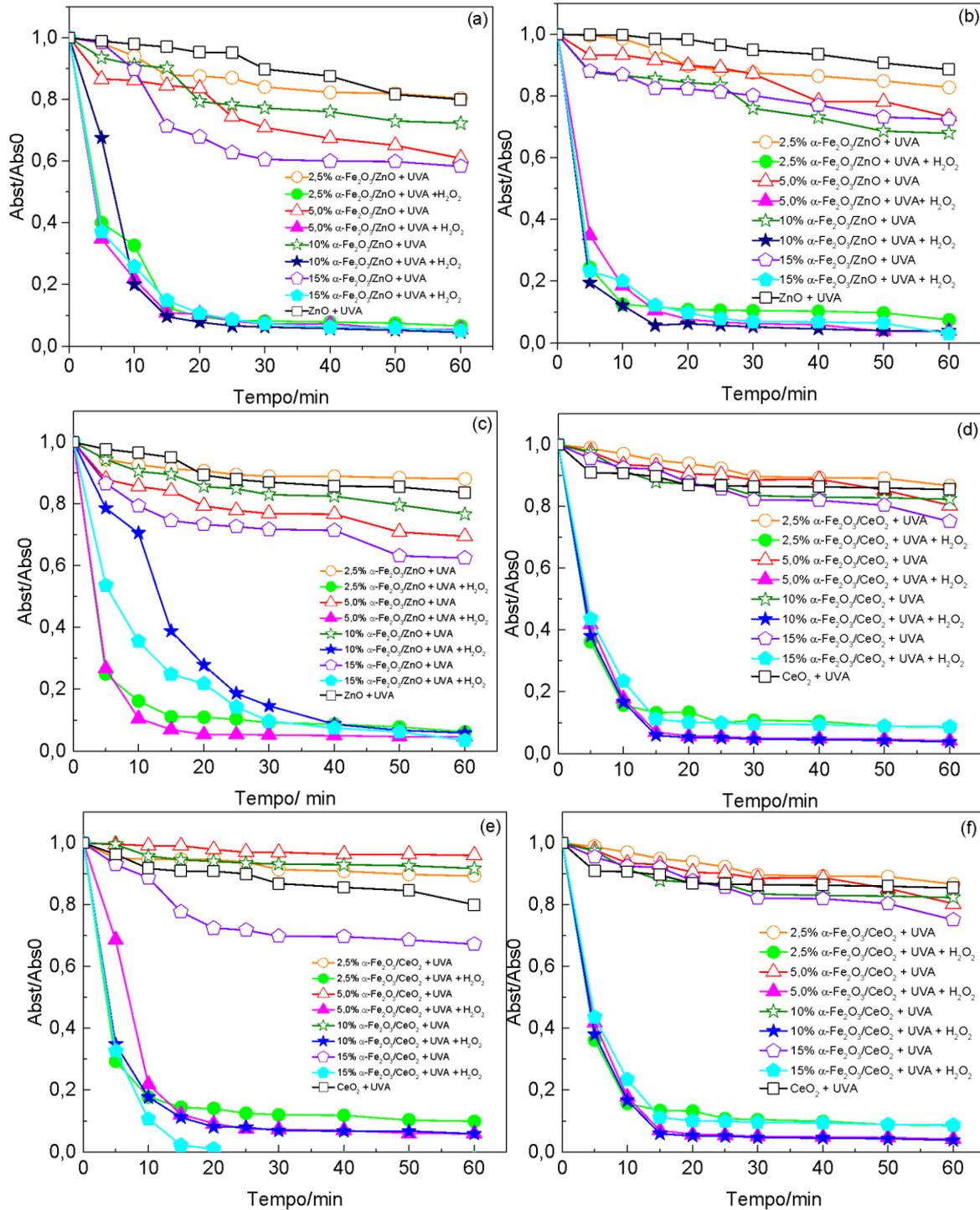
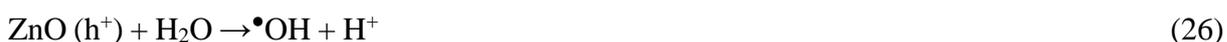


Figura 11. Decaimento de absorvância em função do tempo de degradação do corante AM em pH 3,0 (a,d); 6,6 (b,e) e 9,0 (c,f) sob os processos fotocatalítico e foto-Fenton. Massa de catalisador: 50 mg; volume de H_2O_2 (30% v/v): 500 μL ; concentração do corante AM: 50 mg L^{-1} .

Quando a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é adicionada à estrutura do ZnO, ocorre o aumento da capacidade de captura de elétrons do ZnO e do corante. Este processo pode absorver mais fótons e efetivamente aumentar a separação dos pares elétron-lacuna (e^-/h^+). Os elétrons transferidos para o BC do ZnO podem reagir com os aceptores de elétrons, como o O_2 adsorvido na superfície do catalisador pode formar o ânion radical superóxido O_2^\bullet , que são posteriormente convertidos em $\bullet\text{OH}$ e H_2O_2 por meio de uma série de reações (Vasheghani Farahani, Nikzad e Ghorbani, 2022).

Ao adicionar-se H_2O_2 em solução, ocorre o processo foto-Fenton, que procede de maneira diferente. Sob luz visível e radiação UV, o ZnO pode produzir pares e^-/h^+ que reagem com H_2O , para produzir $\bullet\text{OH}$ (Eq. 24). Além disso, os fotoelétrons da BC do ZnO também podem ser transferidos para a superfície de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que reagem com Fe^{3+} para produzir Fe^{2+} , que por sua vez são regenerados e aumenta a taxa de formação de $\bullet\text{OH}$ (Eq. 25) (Yu *et al.*, 2016). Quando expostos a radiação UV e visível, a regeneração de íons Fe^{2+} é facilitada durante a reação devido à foto-redução de Fe^{3+} a íons Fe^{2+} , que aceleraram o ciclo redox entre os sítios ativos $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (Eq. 26 e 27) (Yu *et al.*, 2016). Além das reações que envolvem os catalisadores no processo foto-Fenton, as moléculas de H_2O_2 , por meio da radiação de luz também podem sofrer decomposição em $\bullet\text{OH}$ (Eq. 28).



A Fig. 12 mostra o mecanismo dos efeitos radiculares e de transição eletrônica quando utilizado o catalisador de composição $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ na reação fotocatalítica e foto-Fenton do corante AM.

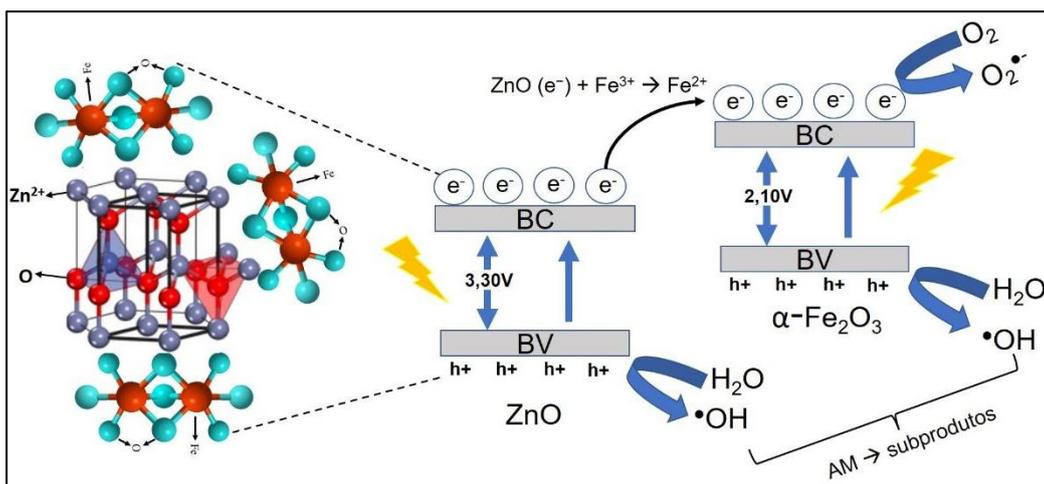
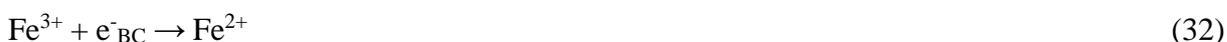


Figura 12. Mecanismo de degradação fotocatalítica e foto-Fenton do corante AM sob radiação UVA quando utilizado o catalisador de composição $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$.

Para os catalisadores de composição $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$, com base nos dados mostrados na Fig. 11d-f, quando aplicado o processo foto-Fenton, independentemente da porcentagem de íons Fe^{3+} e da influência do pH, a remoção de cor foi de $\sim 100\%$. No processo fotocatalítico sob radiação de luz visível, os e^- da BC e h^+ da BV são gerados na presença do catalisador $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$. O CeO_2 aumenta o tempo de irradiação devido a capacidade de aprisionamento de elétrons do íon Ce^{4+} , como um ácido de Lewis (Eq. 29) (Coronado *et al.*, 2002). Em seguida, os elétrons são transferidos para a espécie O_2 adsorvido pelo processo de oxidação (Eq. 30), então, o CeO_2 diminui taxa de recombinação e^-/h^+ (Xie e Yuan, 2003).

Por outro lado, a presença de íons Fe^{3+} atuam como acceptor de e^- ou doador de h^+ para facilitar a separação prolongada do par e^-/h^+ por aprisionamento em níveis de energia próximos às BC ou de BV (Eq. 31-33) (RA, 2016; El-Salamony *et al.*, 2018). Além disso, os elétrons fotogerados (e^-_{CB}) podem reagir com o O_2 adsorvido na superfície de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ ou dissolvido na solução do corante, reduzindo-o ao ânion radical $\text{O}_2^{\bullet-}$ (Eq. 34-36). As h^+ fotogeradas podem reagir com OH^- e com a H_2O , formando $\bullet\text{OH}$. Nesse sentido, as espécies altamente oxidantes, como radicais $\bullet\text{OH}$, HO_2^{\bullet} e $\text{O}_2^{\bullet-}$ são responsáveis pela fotodecomposição do corante AM (Eq. 37 e 38) (RA, 2016).



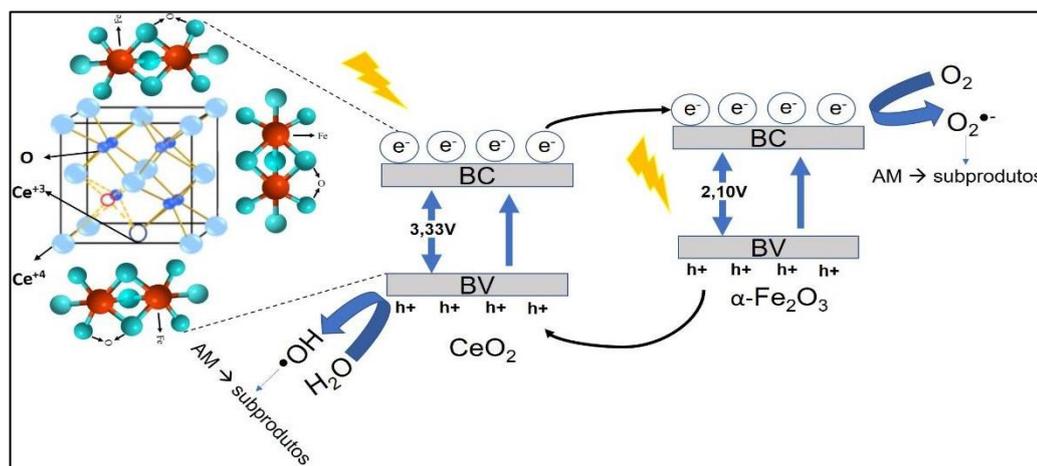


Além das reações que ocorrem no processo fotocatalítico, quando adicionado H_2O_2 , há a interação do H_2O_2 com os íons Fe^{3+} forma radicais que auxiliam na degradação do AM (Eq. 39-41). O CeO_2 fornece os íons metálicos Ce^{4+} e Ce^{3+} que ativam o H_2O_2 e produz radicais (Eq. 42 e 43) (Ouyang, Zhao, Suib e Yang 2019). Além disso, o Ce^{3+} presente na superfície do catalisador absorve O_2 , que é então transformado no radical $O_2^{\bullet -}$ (Eq. 30).



Todas as interações, efeitos de transição eletrônica e produção de espécies radicalares na degradação do corante AM utiliza o catalisador de composição $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$, são mostradas no esquema mecanístico da Fig. 13.

Figura 13. Mecanismo de degradação fotocatalítica e foto-Fenton do corante AM sob radiação UVA quando utilizado o catalisador de composição $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$.



Vale destacar que, o potencial redox padrão de Ce^{4+}/Ce^{3+} é de 1,44 V, enquanto o de Fe^{3+}/Fe^{2+} é de 0,77 V, permitindo que a transferência de elétrons de Fe^{2+} para Ce^{4+} (Eq. 44) seja termodinamicamente favorável (Li *et al.*, 2017). Com isso, a formação de todas essas espécies radicalares auxiliam na degradação do corante AM e/ou na oxidação dos subprodutos ou

complexos intermediários formados ao longo do processo, aumentando o desempenho catalítico do fotocatalisador nos diferentes meios reacionais.

Como mostrado nos dados de pH_{pcz} , o ponto de carga zero do catalisador tem papel fundamental no mecanismo adsorção/degradação em sistemas fotocatalíticos, e neste estudo foi possível verificar que em pH extremamente ácido pode ocorrer uma redução na taxa de remoção de compostos orgânicos. Nesse sentido foi realizado um estudo de degradação foto-Fenton do corante AM em uma solução com elevada concentração de íons H^+ , ou seja, em pH 1,6. Como mostrado na Fig. S5 (apêndice), a remoção de cor foi significativamente baixa, 3,55 e 8,06%, quando utilizados os catalisadores 5,0% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ e 5,0% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$, respectivamente. Este resultado era esperado, uma vez que, como a solução se torna extremamente positiva, e de acordo com o pH_{pcz} o pH ideal dos catalisadores é acima de 6,0 já que o corante é catiônico. Assim o excesso de cargas positivas inibiu a eficiência de degradação do AM.

A fim de verificar a taxa de remoção de cor frente a outros POAs, realizou-se o estudo de degradação do corante AM em pH 6,6. Quando aplicado o processo foto-Fenton, este pH apresentou elevados valores de remoção de cor, o que pode ser explicado pela força eletrostática do meio, já que valores acima de 6,0 a superfície do catalisador se torna negativa e atrai o AM que é um corante catiônico favorecendo a adsorção. Assim, devido a presença de íons OH^- em solução contribui para a geração de radicais livres, o que facilita a degradação.

Além desses fatores, esta condição experimental apresenta um papel importante na redução de tempo e custos de ajuste do pH da solução. Assim, o pH 6,6 foi utilizado como o valor ótimo em outros experimentos (Din *et al.*, 2021; Alahabadi *et al.*, 2023). Nesse sentido, para os demais estudos, os catalisadores escolhidos foram com composição de 5,0% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ e 5,0% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$, pois apresentaram alta taxa de remoção de cor e possuem valores de E_g que evitam recombinação e-/h+.

Dessa forma, para comparação entre o processo fotocatalítico e foto-Fenton, realizaram-se experimentos de fotólise, adsorção, adição apenas de H_2O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2+\text{UVA}$ e Fenton (catalisador+ H_2O_2), conforme mostra a Fig. 14.

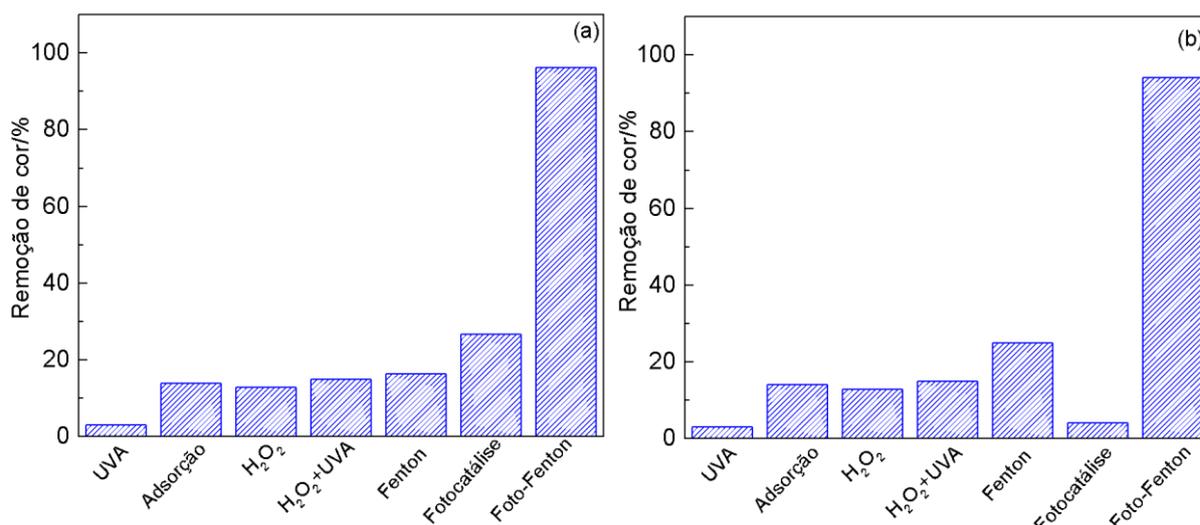


Figura 14. Remoção de cor do corante AM em pH 6,6 sob diferentes POAs utilizando os catalisadores (a) 5,0% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ e (b) 5,0% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$. Massa de catalisador: 50 mg; volume de H_2O_2 (30% v/v): 500 μL ; concentração do corante AM: 50 mg L^{-1} .

Conforme destacado anteriormente, para o processo foto-Fenton houve remoção de cor de ~100% utilizando ambos os catalisadores, comprovando que este processo é o mais eficaz para a degradação do corante. Outro ponto a ser destacado é que a taxa de remoção de cor aplicado o processo Fenton diminuiu ~70% em comparação ao processo foto-Fenton. Isso demonstra a eficiência da radiação UVA na decomposição de H_2O_2 junto ao catalisador, em produzir espécies radiculares com elevado poder de oxidação, principalmente pela interação entre $\text{Ce}^{4+}/\text{Fe}^{2+}$ e $\text{ZnO}(\text{e}^-)/\text{Fe}^{3+}$.

Para estes experimentos foi realizado o estudo de remoção da carga orgânica, ou seja, de COT (Tabela 10), a fim de verificar a taxa de mineralização do corante AM ao final dos processos de degradação. Assim, observa-se que o processo de adsorção apresentou baixa taxa de remoção de COT, com valor máximo de apenas 2,5%. Este resultado corrobora com os dados mostrados de BET, onde os materiais apresentam baixa S_{BET} .

Para o processo de degradação de fotólise, houve também baixa taxa de mineralização, alcançando somente 4,7% sob radiação UVA. Este baixo índice, é devido aos subprodutos produzidos ao longo da oxidação da molécula do corante, formando compostos recalcitrantes fotocarboxilados de difícil remoção, ou ainda complexos estáveis que dificultam a degradação. Por outro lado, para o processo foto-Fenton, a taxa de remoção alcançou 72,5 e 68,0% ao se utilizar 5,0% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ e 5,0% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$, respectivamente. O efeito sinérgico das partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com os materiais ZnO e CeO_2 favorece a elevada taxa de remoção de COT em apenas 60 min. de reação, sugerindo parcial mineralização do corante. Como efeito adicional ao processo, a (foto)regeneração de íons Fe^{2+} no meio também favoreceu a elevada

taxa de mineralização, considerando que estes íons estejam na superfície de ZnO e CeO₂, uma vez que ocorre a ativação do H₂O₂ pelo catalisador juntamente com a luz.

Tabela 10. Porcentagem de remoção de COT do corante AM em pH 6,6 após a degradação por diferentes POAs.

Processo de degradação	Remoção de COT (%)
Fotólise (UVA)	4,7
Adição apenas de H₂O₂	5,11
UVA + H₂O₂	8,62
Adsorção (5% α-Fe₂O₃/ZnO)	2,50
5% α-Fe₂O₃/ZnO + UVA (Fotocatálise)	16,3
5% α-Fe₂O₃/ZnO + H₂O₂ (Fenton)	17,4
5% α-Fe₂O₃/ZnO + H₂O₂ + UVA (foto-Fenton)	72,5
Adsorção (5% α-Fe₂O₃/CeO₂)	2,12
5% α-Fe₂O₃/CeO₂ + UVA (Fotocatálise)	12,6
5% α-Fe₂O₃/CeO₂ + H₂O₂ (Fenton)	15,3
5% α-Fe₂O₃/CeO₂ + H₂O₂ + UVA (foto-Fenton)	68,0

5.2.2 Otimização dos parâmetros de degradação

Visando a otimização dos parâmetros de degradação via processo foto-Fenton em pH 6,6, realizaram-se experimentos com variação da massa de catalisador, volume de H₂O₂ e concentração do corante, conforme mostra a Fig. 15.

Observa-se que a eficiência de remoção do corante foi afetada por diferentes massas de catalisador, e a atividade catalítica, independentemente de utilizar 5,0% α -Fe₂O₃/ZnO ou 5,0% α -Fe₂O₃/CeO₂, aumentou, como mostrado nas Fig. 15a-b. Provavelmente esse efeito ocorreu devido à quantidade de catalisador absorver grandes quantidades de moléculas de AM e tais moléculas absorvidas tem prioridade para reagir com \bullet OH e outras espécies oxidantes formados após a decomposição de H₂O₂. Quando a massa do catalisador é aumentada, há um aumento da turbidez ocasionando uma diminuição na absorção e espalhamento de luz pelo fotocatalisador (Ouyang, Zhao, Suib, *et al.*, 2019b; Shekar G. C. *et al.*, 2021). Assim, a massa de catalisador

em 10 mg pode ser considerada a quantidade ideal para alcançar taxas elevadas (~100%) de remoção de cor do corante AM.

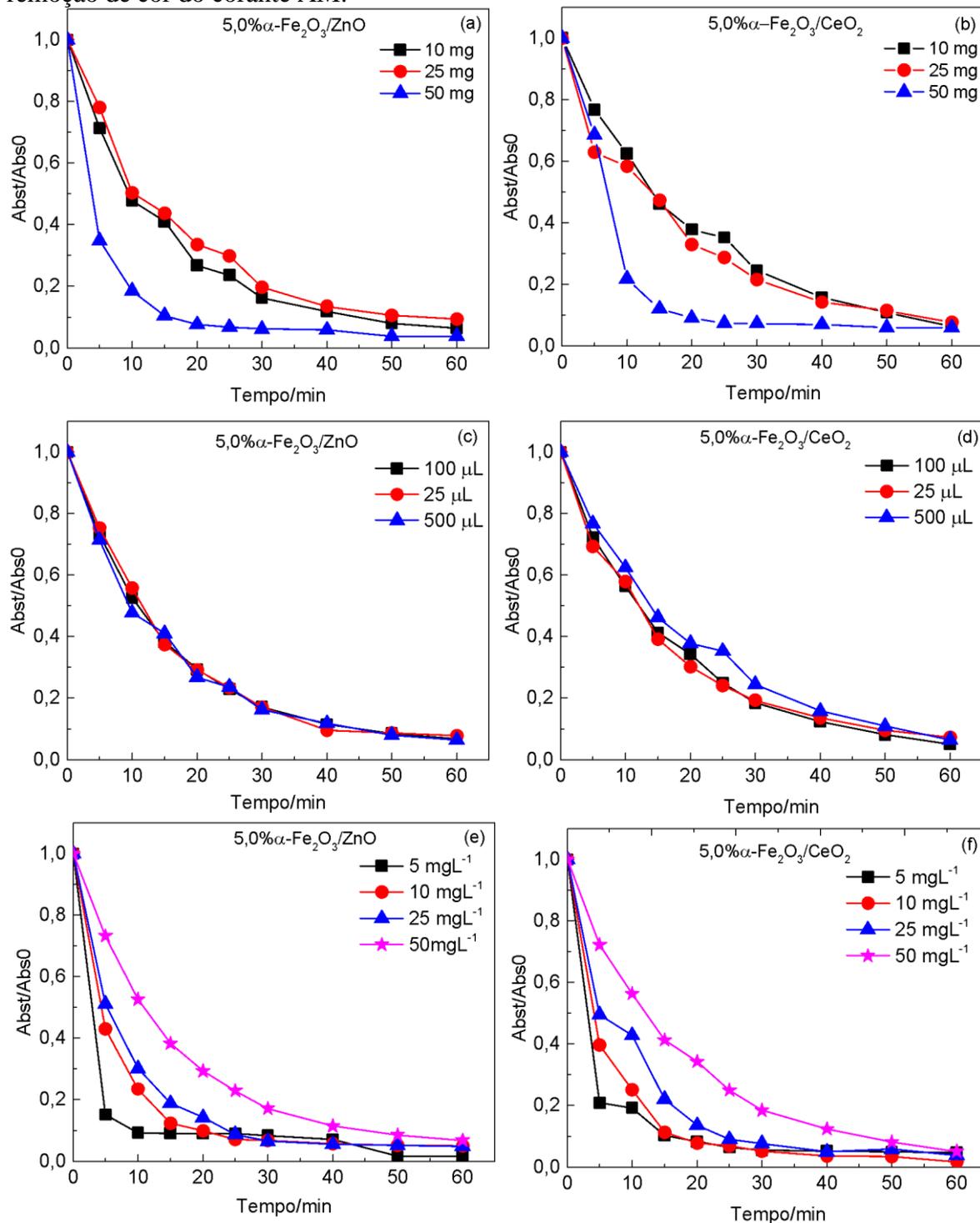


Figura 15. Decaimento de absorvância do corante AM para o estudo de otimização dos parâmetros de degradação via processo foto-Fenton em pH 6,6. (a) e (b) volume fixo de H₂O₂ (30% v/v) (500 μ L), concentração fixa de corante (50 mg L⁻¹) e variação da massa de catalisador, (c) e (d) massa fixa de catalisador (10 mg), concentração fixa de corante (50 mg L⁻¹) e variação do volume de H₂O₂ (30% v/v), (e) e (f) volume fixo de H₂O₂ (30% v/v) (100 μ L), massa fixa de catalisador (10 mg) e variação da concentração do corante.

Ao variar o volume de H₂O₂ (Fig. 15c-d), a taxa de remoção de cor permaneceu constante e próxima de 100%. No volume apropriado, mais radicais podem ser produzidos e estão disponíveis para oxidação do AM. Todavia, se houver um excesso destas espécies, podem reagir com H₂O₂ e formam o radical $\bullet\text{O}_2\text{H}$ e demais radicais que tem menor reatividade, e o excesso de H₂O₂ torna-se um inibidor da remoção do corante (Xue *et al.*, 2009; Zha *et al.*, 2014). Percebe-se então, que a diferença de taxas de remoção é muito pequena quando ocorre a variação de volume de H₂O₂, e com apenas 100 μL obteve-se remoção de ~95% quando aplicados ambos os catalisadores no processo.

Considerando a concentração de corante, de acordo com a Fig. 15e-f, a eficiência de remoção do AM aumenta com a diminuição da concentração, ou seja, com 5,0 e 10 mg L⁻¹ há uma eficiência entre ~95 e ~98%, respectivamente. A capacidade de adsorção saturada em 60 min. diminuiu quando a concentração inicial de AM foi aumentada. Neste caso, o H₂O₂ compete com o excesso de moléculas de AM fazendo com que não haja contato com os sítios ativos na superfície do catalisador (Mirzaei *et al.*, 2017), levando à geração limitada de radicais em solução. Assim, a concentração inicial de AM selecionada foi 10 mg L⁻¹.

Estudou-se também a variação da fonte de radiação UV, considerando as variáveis de degradação já otimizadas. De acordo com a Fig. 16, que mostra o decaimento de absorbância do corante, junto à sua remoção de cor em função de três diferentes fontes de radiação, observa-se que a maior eficiência catalítica ocorre ao utilizar a lâmpada de Hg 250 W. Destaca-se que o comprimento de onda de emissão da luz negra, LED e Hg é de 376 a 405 nm, 380 a 420 nm e 300-780 nm, respectivamente.

A fotossensibilidade do corante AM possui uma faixa de comprimento de onda entre 600 a 690 nm, que é atribuída à quebra de ligação do grupo -RNCH₃, associada às transições $\pi\text{-}\pi^*$ das unidades aromáticas (Bimbi Junior *et al.*, 2022). No caso da radiação da lâmpada de Hg, a proximidade do intervalo de comprimento de onda fornecido e a região de absorção do AM podem explicar a maior porcentagem de remoção observada (Tayade, Natarajan e Bajaj, 2009; Matsunami *et al.*, 2019; Sáenz-Trevizo *et al.*, 2019).

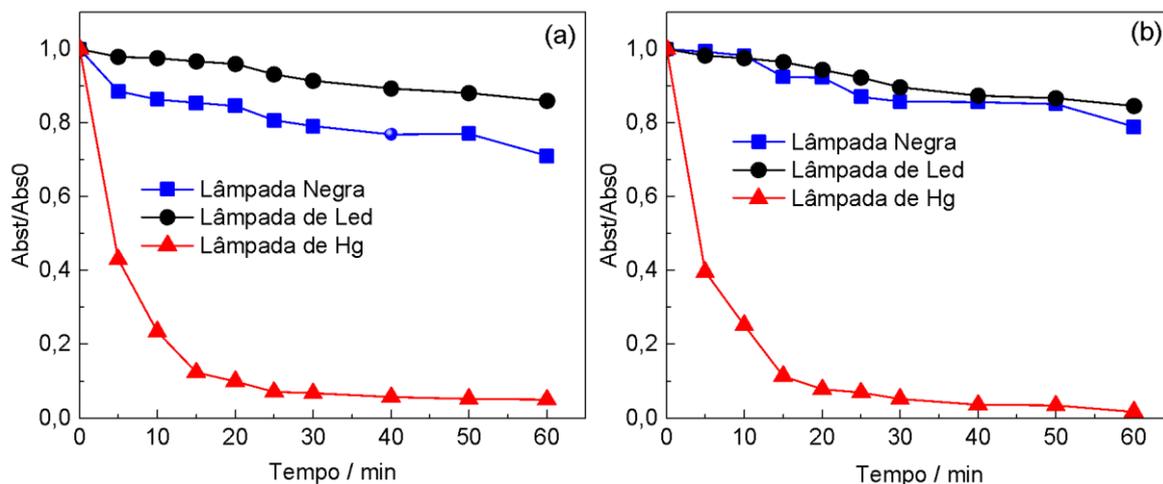


Figura 16. Decaimento de absorvância do corante AM em pH 6,6 via degradação foto-Fenton em condições otimizadas (10 mg de catalisador; 100 μL de H_2O_2 e 10 mg L^{-1} de corante) com variação da fonte de radiação. (a) 5,0% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ e (b) 5,0% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$.

5.3 Aplicação do processo solar foto-Fenton e influência de espécies radicalares ativas na degradação

Para aplicação da degradação do corante no processo solar foto-Fenton, foram realizados experimentos por um período de 120 min. (Fig. 17) utilizando como fonte de radiação, a luz solar, a fim de otimizar o processo para uma fonte de radiação “limpa”. Para estes experimentos, utilizou-se uma caixa de espelhos com dimensões 15 cm \times 15 cm, a fim de evitar a dispersão dos raios incidentes na solução do corante. Dessa, forma observa-se que a taxa de remoção de cor foi de 80 e 85% quando utilizados os catalisadores 5,0% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ e 5,0% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$, respectivamente.

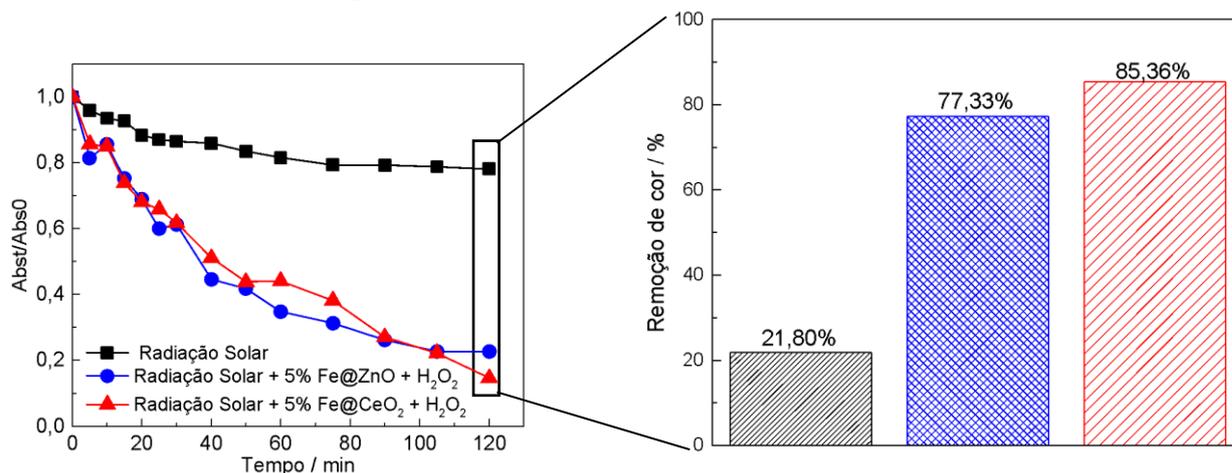


Figura 17. Decaimento de absorvância do corante AM via processo solar foto-Fenton em pH 6,6. Zoom: remoção de cor em função do processo de degradação. Massa de catalisador heterogêneo: 10 mg; volume de H_2O_2 (30% v/v): 100 μL ; concentração do corante AM: 10 mg L^{-1} .

Nesse sentido, considerando a elevada taxa de remoção de cor, é viável e promissora a utilização da radiação solar como fonte de fótons em processos de degradação de moléculas

complexas como o corante AM, uma vez que é uma fonte inesgotável e renovável, podendo ser um processo alternativo e de baixo custo para o tratamento de águas residuárias contaminadas com corantes ou outras moléculas orgânicas tóxicas.

A fim de obter uma melhor compreensão sobre as espécies ativas envolvidas na degradação foto-Fenton quando aplicados os catalisadores 5,0% α -Fe₂O₃/ZnO e 5,0% α -Fe₂O₃/CeO₂, foram adicionados nos experimentos, espécies sequestradoras de radicais. Os compostos utilizados como sequestradores de radicais O₂^{•-}, h⁺, [•]OH e e⁻ foram p-benzoquinona (BQ), oxalato de sódio (OS), álcool isopropílico (AIP), e nitrato de prata (AgNO₃), respectivamente. (Cavicchioli and Gutz, 2002; Li *et al.*, 2018)

Na Fig. 18a verifica-se que a maior influência na degradação do AM, são as espécies [•]OH e e⁻, pois quando adicionados os inibidores há um decréscimo na remoção de cor. Este efeito é devido aos fotoelétrons da BC do ZnO que também são transferidos para a superfície da α -Fe₂O₃, que reagem com íons Fe³⁺ para produzir Fe²⁺, e em seguida são regenerados, o que aumenta a formação de [•]OH (Eq. 25-27), além de que ocorre a decomposição de H₂O₂ em [•]OH pela radiação de luz (Eq. 28) (Yu *et al.*, 2016).

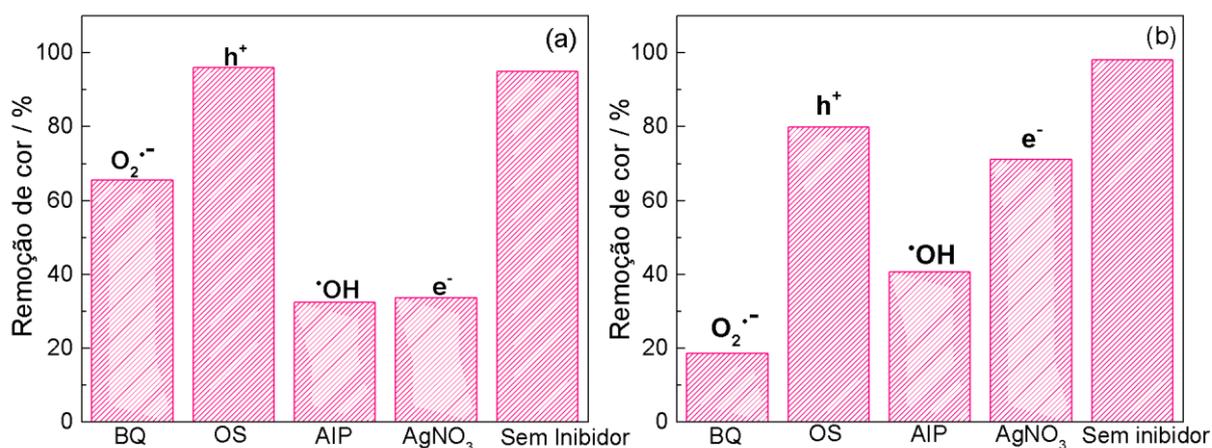


Figura 18. Influência das espécies BQ, OS, AIP e AgNO₃ como sequestradoras de espécies radicalares ativas aplicadas ao processo foto-Fenton. Catalisadores utilizados: (a) 5,0% α -Fe₂O₃/ZnO e (b) 5,0% α -Fe₂O₃/CeO₂. Massa de catalisador: 10 mg; volume de H₂O₂ (30% v/v): 100 μ L; concentração do corante AM: 10 mg L⁻¹; fonte de radiação: lâmpada de Hg 250 W.

Na Fig. 18b observa-se que a maior influência das espécies ativas na degradação, se dá principalmente pelo O₂^{•-}, e em seguida por [•]OH, uma vez que ocorre a uma queda acentuada na resposta de remoção de cor. Para este sistema, os elétrons fotogerados (e⁻_{CB}) podem reagir com aceptores de elétrons como o O₂ adsorvido na superfície do catalisador e o Ce³⁺ também pode reagir com O₂, que é então transformado na espécie O₂^{•-}. Em se tratando do efeito inibidor da espécie [•]OH, este é gerado pela decomposição de H₂O₂ por meio da radiação da luz (Eq. 28) e pela reação entre H₂O₂ com Fe²⁺ e Ce³⁺ (Eq. 40 e 43) (Li *et al.*, 2017).

5.4 Aplicação do processo foto-Fenton em amostras reais de água e o estudo da influência dos íons inorgânicos na degradação

Com objetivo de avaliar a aplicabilidade do processo foto-Fenton na presença dos catalisadores 5,0% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ e 5,0% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$, os experimentos de degradação foram aplicados em amostras reais de água: AR, AP, AT e AF em comparação com a solução do corante em água deionizada (AD), conforme mostra a Fig. 19. Os dados de decaimento de absorbância são mostrados na Fig. S6 (Apêndice).

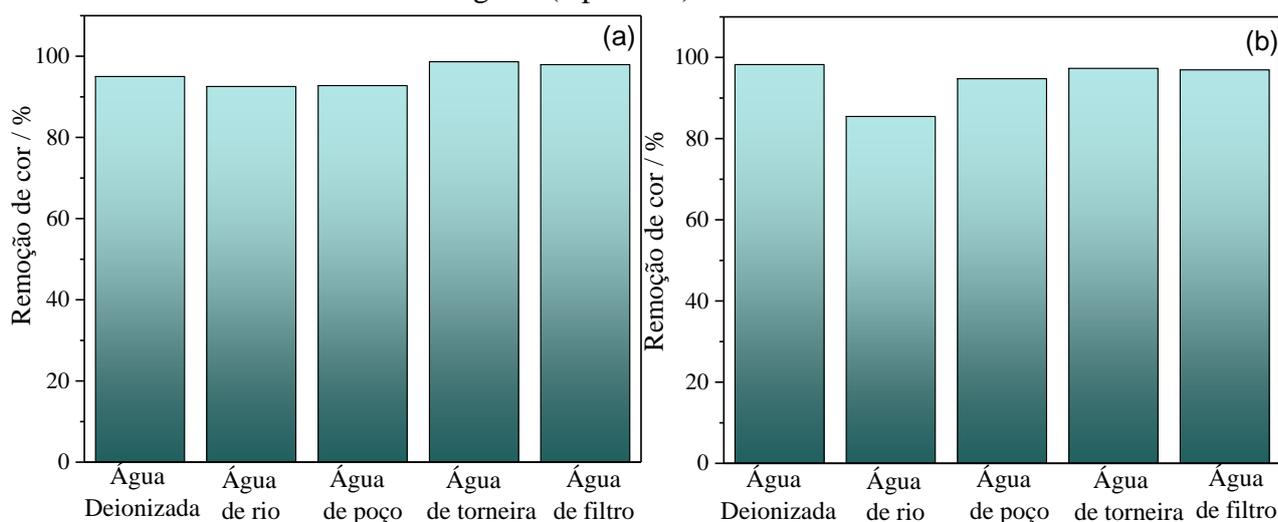


Figura 19. Remoção de cor do AM via processo foto-Fenton aplicado em amostras reais de água de rio, água de poço artesiano, água de torneira e água filtrada. Catalisadores utilizados: (a) 5,0% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ e (b) 5,0% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$. Massa de catalisador: 10 mg; volume de H_2O_2 (30% v/v): 100 μL ; concentração do corante AM: 10 mg L^{-1} ; fonte de radiação: lâmpada de Hg 250 W.

Os resultados apresentados na Fig. 19, mostram que a remoção do corante AM em matrizes reais de água, independente dos catalisadores teve uma pequena redução na eficiência de degradação, principalmente em AR e AP quando comparada ao processo com AD. Isto se deve, provavelmente a possíveis fontes naturais presentes com pequenas interferências nas amostras de água, como íons inorgânicos e/ou matéria orgânica dissolvida. Observa-se também que a remoção do corante em AT apresentou um leve aumento de eficiência na degradação, ou seja, esse resultado pode estar associado à presença de pequenas quantidades de íons Cl^- no meio, o que pode levar a formação de espécies cloradas que apresentam alto poder de oxidação (Fortunato *et al.*, 2022).

De modo geral, o corante AM quando aplicado em todas as amostras de água pode ser removido quase completamente em um curto período de tempo, tendo perspectiva de aplicação em diferentes fontes de águas residuárias.

A ativação do processo foto-Fenton quando aplicado em água deionizada pode diferir significativamente daquela em água real contendo vários compostos orgânicos e inorgânicos. Para simular essas condições foram preparadas soluções contendo $3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de íons Cl^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} e SO_4^{2-} e adicionado à solução de 10 mg L^{-1} de corante. Os experimentos foram realizados na presença dos catalisadores 5,0% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ e 5,0% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ com duração de 60 min., como mostra a Fig. 20, sendo possível observar que todos os íons influenciaram na degradação do corante.

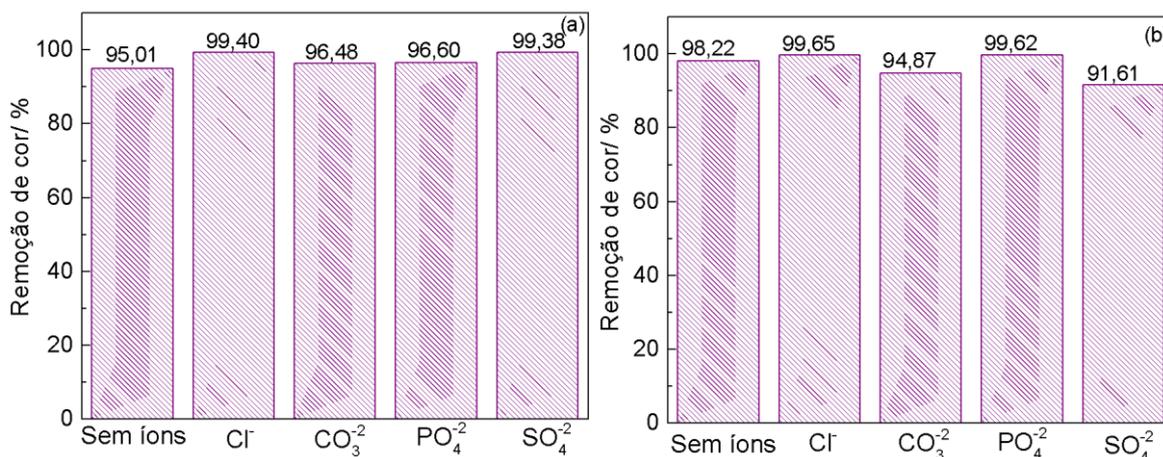


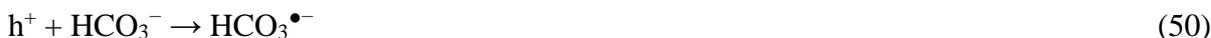
Figura 20. Remoção de cor do AM via processo foto-Fenton na presença de e íons inorgânicos Cl^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} e SO_4^{2-} . Catalisadores utilizados: (a) 5,0% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ e (b) 5,0% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$. Massa de catalisador heterogêneo: 10 mg; volume de H_2O_2 (30% v/v): 100 μL ; concentração do corante AM: 10 mg L^{-1} ; fonte de radiação: lâmpada de Hg 250 W.

Considerando as espécies ativas produzidas no meio com íons Cl^- estas são as principais substâncias que auxiliam na degradação, pois espécies ativas de cloro (Cl_2 , HOCl , ClO^- , ClO_2 , $\text{Cl}\cdot$ e $\text{ClO}\cdot$) possuem alto poder de oxidação. Assim, o Cl^- é oxidado a Cl_2 por transferência de dois elétrons (Eq. 45) e reage com H_2O para formar um ácido fraco (HOCl) (Eq. 46), que está em equilíbrio com ClO^- (Eq.47), além da formação dos radicais $\text{Cl}\cdot$ e $\text{ClO}\cdot$ (Eq. 48 e 49) (Thiam et al., 2015; Nidheesh, Zhou e Oturan, 2018; Ganiyu et al., 2019).

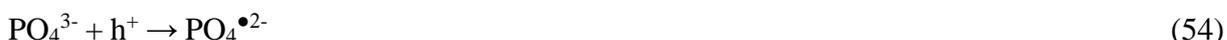
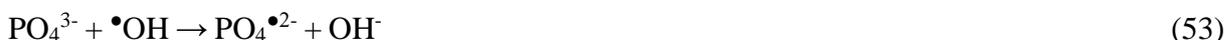


As espécies relacionadas ao $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ provavelmente atuam como sequestrador de h^+ formado na superfície dos catalisadores (Eq. 50), e reagem com $\cdot\text{OH}$ (Eq. 51 e 52) reduzindo

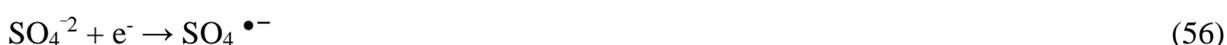
a eficiência da degradação, principalmente para o catalisador 5,0% α -Fe₂O₃/CeO₂, pois o \bullet OH é uma das espécies responsáveis na degradação, conforme mostrado na Fig. 18b (Rincón e Pulgarin, 2004; Saadati, Keramati e Ghazi, 2016).



Ao que se refere à influência do íon PO₄³⁻, este reage com h⁺ e \bullet OH para formar o radical PO₄^{•2-} (Eq.53 e 54). Observa-se que a composição 5,0% α -Fe₂O₃/ZnO foi ligeiramente menos eficiente, já que o \bullet OH é uma das espécies determinantes no processo de degradação quando utilizado este catalisador (Zhao *et al.*, 2018).



Para o íon SO₄²⁻, ocorre a sua oxidação direta para SO₄^{•-} pela oxidação da água. Em sistemas de degradação contendo íons SO₄²⁻, a taxa de produção de SO₄^{•-} está relacionada com a taxa de produção de \bullet OH. Observa-se que houve um decréscimo na remoção de cor do corante quando utilizado no processo o catalisador com a composição 5,0% α -Fe₂O₃/CeO₂, uma vez que os íons SO₄²⁻ consomem \bullet OH para gerar SO₄^{•-} (Eq. 55) (Zhao *et al.*, 2018; Fu *et al.*, 2023), assim como também por uma reação de transferência de um elétron (Eq. 56).



5.5 Estudo e avaliação da toxicidade dos efluentes após o processo de degradação foto-Fenton

De acordo com Art. 34º, § 1º da Resolução nº 357, de 17 de março de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), o efluente descartado não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente (Resolução Conama nº 357, de 17 de março de 2005).

Conforme disposto pelo CONAMA ao que se refere à toxicologia de corpos hídricos contendo efluentes contaminados, realizou-se a avaliação da toxicidade do corante AM após o processo de degradação, utilizando sementes de *Lactuca sativa* L., avaliando alguns critérios como germinação, crescimento da radícula e efeito de toxicidade. O crescimento da radícula foi medido considerando a sua base até a inserção dos cotilédones, e para a determinação da

taxa de germinação, foi considerado o aparecimento efetivo da raiz. Os experimentos foram realizados em triplicata com a contagem de 10 sementes cada.

Tabela 11. Germinação de sementes de *Lactuca sativa* L. na presença de água gerada pelo processo de degradação do corante AM em pH 6,6. Parâmetros estudados: germinação relativa da semente (GRS), crescimento relativo da radícula (CRR), índice de germinação (IG), índice de porcentagem de germinação residual normalizado (IGN) e índice de porcentagem de alongamento radical residual normalizado (IER).

Corante + 5,0% α-Fe₂O₃/ZnO + H₂O₂ + UVA				
Amostras	GRS (%)	CRR (%)	IG (%)	IER (%)
Controle positivo	0	0	0	0
Controle negativo	100	92,5%	84,45	0
Corante AM (10 mg L⁻¹) (100%)	77,77	43,84	34,10	-0,56
50%	88,88	44	39,11	-0,56
25%	81,48	51,69	42,11	-0,48
12,5%	100	73,84	73,84	-0,26
6,25%	100	76,92	59,82	-0,23
Corante + 5,0% α-Fe₂O₃/CeO₂ + H₂O₂ + UVA				
Amostras	GRS (%)	CRR (%)	IG (%)	IER (%)
Controle positivo	0	0	0	0
Corante AM (10 mg L⁻¹) (100%)	82,75	48,64	40,26	-0,51
50%	86,20	51,71	44,57	-0,48
25%	86,20	55,13	47,53	-0,44
12,5%	89,65	55,49	49,75	-0,44
6,25%	93,10	68,10	63,41	-0,31

Conforme mostrado na Tabela 11, observa-se que para o controle positivo (ZnSO₄ 1,0% (m/v)), houve a inibição total das sementes. Por outro lado, para o controle negativo (H₂O em pH 7,0), houve germinação média de 10 sementes e crescimento médio de 2,0 cm das raízes. Foram realizados testes utilizando apenas H₂O em pH 6,6 por se tratar do pH inicial da água quando aplicado o processo de degradação do corante.

Observa-se que ao utilizar o catalisador 5,0% α -Fe₂O₃/ZnO, somente após a diluição de 6,5% ocorreu a germinação de 10 sementes, obtendo-se a taxa de GRS em 93,10%, resultado similar à germinação do controle negativo. Em relação ao tamanho da radícula, observa-se que

foi possível o crescimento destas com tamanho médio de 1,6 cm e CRR de 76,92%. Nota-se que a água gerada na diluição de 12,5 e 6,25% apresentam IRE de -0,26 e -0,23%, respectivamente, o que significa dizer que sua toxicidade é baixa.

Por outro lado, quando o processo foto-Fenton é aplicado com o catalisador 5,0% α -Fe₂O₃/CeO₂, não houve nenhuma germinação em 100%, ou seja, sem a germinação de poucas sementes. No entanto, a água gerada com a diluição em 6,25%, apresentou 93,10% de germinação, e o crescimento das radículas obteve o tamanho médio de 1,70 cm. Assim, foi obtido o CRR de 68,10%, além de apresentar valor de IER em -0,31% resultando em moderada toxicidade.

Dessa forma, de acordo com os valores obtidos para os testes de toxicidade do corante AM em pH 6,6 após o processo foto-Fenton e, os compostos restantes na água gerada não apresentam subprodutos com elevada toxicidade. Com isso, estes bioensaios realizados mostram um conjunto de informações relevantes que permitem um melhor monitoramento dos efluentes tóxicos e/ou contaminados com compostos orgânicos persistentes, aliado a um processo de tratamento eficiente.

5.6 Estudo do reaproveitamento e estabilidade catalítica dos catalisadores

A estabilidade fotocatalítica e a reutilização dos catalisadores ao final do processo de degradação são fatores críticos quando se trata de aplicações em grande escala. A maioria dos fotocatalisadores pode sofrer (foto)corrosão quando expostos a fótons de alta energia. Nesse sentido, foram avaliados o reaproveitamento e a estabilidade (Fig. 21) dos materiais utilizados como catalisadores heterogêneos nos processos de degradação do corante AM.

Para investigar estes fatores, os catalisadores 5,0% α -Fe₂O₃/ZnO e 5,0% α -Fe₂O₃/CeO₂ foram utilizados no processo foto-Fenton e os experimentos nas condições otimizadas de degradação tiveram duração total de 60 min.

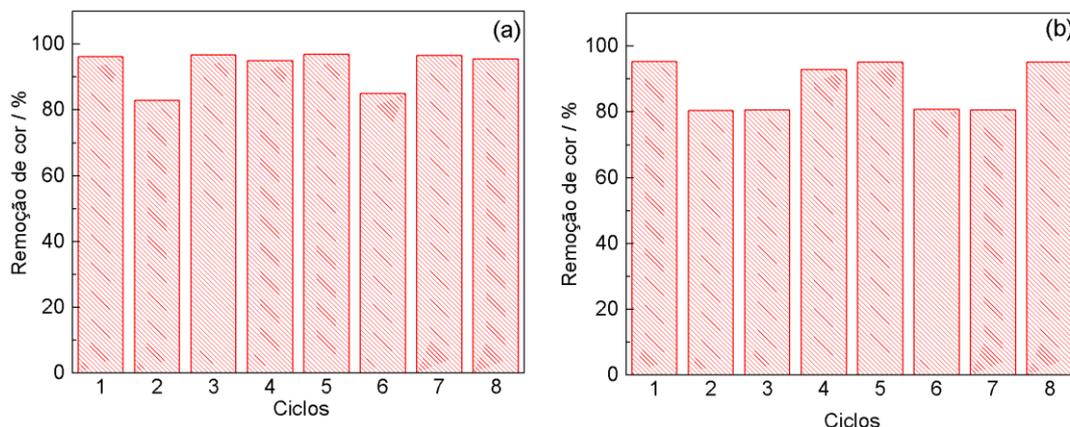


Figura 21. Remoção de cor do corante AM via processo foto-Fenton em pH 6,6 após o estudo de reaproveitamento dos catalisadores heterogêneos (a) 5,0% α -Fe₂O₃/ZnO e (b) 5,0% α -Fe₂O₃/CeO₂. Massa de catalisador: 10 mg; volume de H₂O₂ (30% v/v): 100 μ L; concentração do corante AM: 10 mg L⁻¹; fonte de radiação: lâmpada de Hg 250 W.

Após cada ciclo catalítico, os fotocatalisadores foram separados por centrifugação, lavados com água destilada e secos a 110 °C por 2h, e usado novamente no processo de degradação. Este procedimento foi repetido 8 vezes consecutivas e a taxa de remoção de cor foi medida em cada estágio. A remoção de cor ao utilizar 5,0% α -Fe₂O₃/ZnO foi de 96%, no primeiro e oitavo ciclos, respectivamente, conforme mostra a Fig. 21a. Ao adicionar o catalisador de composição e 5,0% α -Fe₂O₃/CeO₂, a remoção foi de 95% (Fig. 21b) para o primeiro e oitavo ciclo subsequente.

Observam-se pequenas oscilações na eficiência catalítica ao longo dos ciclos, ocasionando leve diminuição na efetividade da taxa remoção de cor, devido ao pequeno acúmulo de corante na superfície do catalisador, o que pode diminuir a atividade do processo oxidativo da molécula (Xu e Wang, 2015; Najafidoust et al., 2021). Ademais, para verificar esse efeito de possível adesão do corante no material durante os ciclos consecutivos de reutilização do catalisador, realizaram-se medidas de espectroscopia no FTIR antes e depois da degradação para verificar se houve qualquer mudança na sua composição.

No que diz respeito ao espectro do corante AM, mostrado na Fig. 22 (espectro de linha azul), observa-se uma banda larga em 3.500 cm⁻¹, referente ao alongamento de O–H, atribuído a H₂O e um pico em 1.135 cm⁻¹ relacionado a formação de carbonatos a partir da interação como CO₂. Observam-se também, bandas em 1.580 e 1.475 cm⁻¹ correspondentes aos grupos de estiramento C=C e deformação angular C-H do anel aromático. Outros picos predominantes são 1.313, 852 e 550 cm⁻¹ que correspondem ao estiramento C–N de aromáticos, ao C-H fora do plano e ao estiramento C–S, respectivamente (Fernees Knupp et al., 1997; Ainane et al., 2014; Dinh et al., 2019)

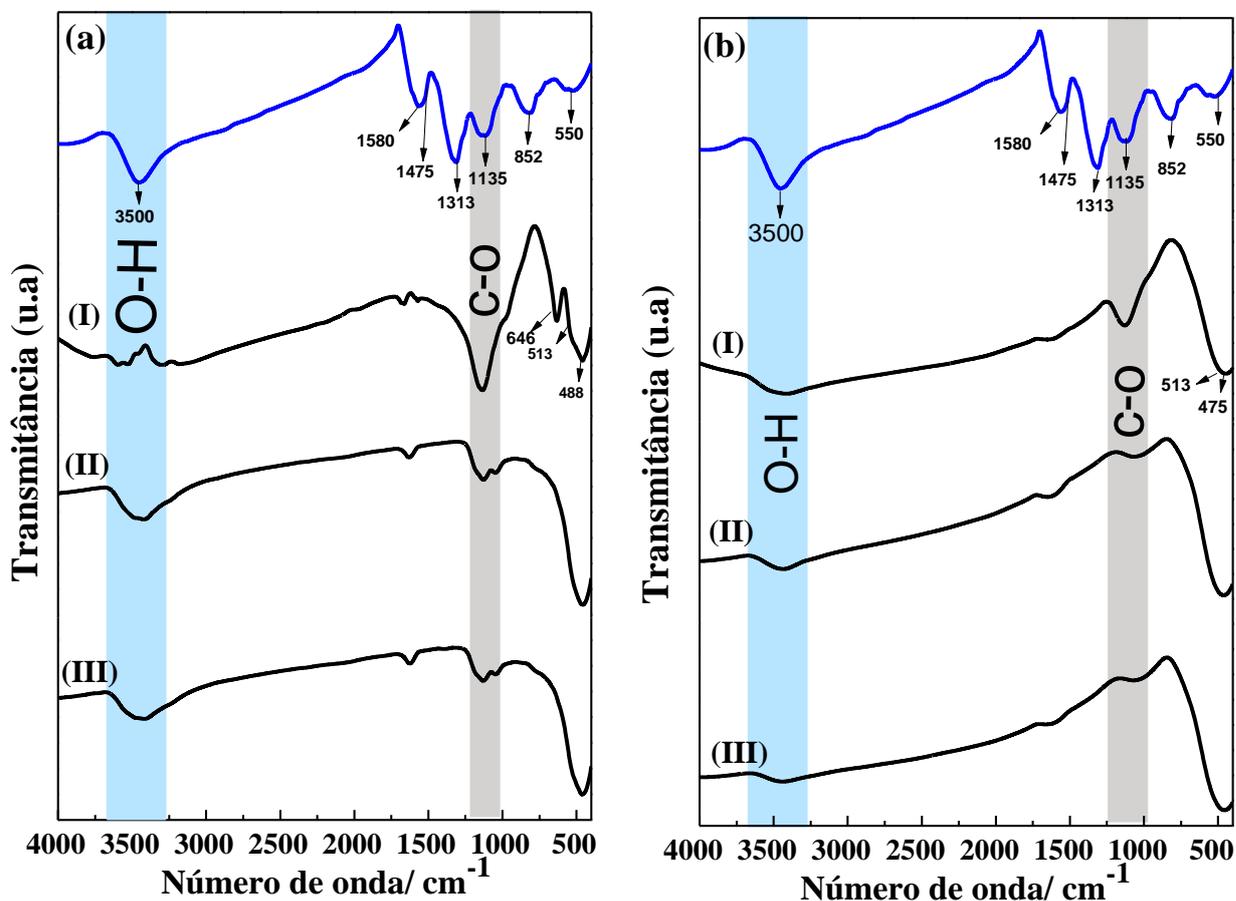


Figura 22. Espectro de FTIR do corante AM (linha azul), (aI) 5,0% α -Fe₂O₃/ZnO antes da degradação, (aII) 5,0% α -Fe₂O₃/ZnO após o processo de fotocatalise, (aIII) 5,0% α -Fe₂O₃/ZnO após o processo foto-Fenton, (bI) 5,0% α -Fe₂O₃/CeO₂ antes da degradação e (bII) 5,0% α -Fe₂O₃/CeO₂ após o processo de fotocatalise, (bIII) 5,0% α -Fe₂O₃/CeO₂ após o processo foto-Fenton.

Nas Fig. 22aI e 22bI são mostrados os espectros de 5,0% α -Fe₂O₃/ZnO e 5,0% α -Fe₂O₃/CeO₂, respectivamente antes da degradação. Quando são realizados os processos de fotocatalise (Fig. 22aII e 22bII) e foto-Fenton (Fig. 22aIII e 22bIII) observa-se que não ocorre mudança significativa nos perfis espectrais, sendo um indício da não mudança na estrutura do catalisador, ou ainda demonstrado que há não ocorre adsorção do corante no material.

Dessa forma, ao aliar e avaliar este estudo de estabilidade ao reaproveitamento dos catalisadores, verifica-se que estes materiais são promissores e eficientes para a aplicação em processos de degradação que utilizam fontes de radiação UV, assim como também apresentam forte potencial para aplicação em processos de tratamento de águas residuárias.

6. Conclusão

Materiais do tipo $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ foram sintetizados pelo método de coprecipitação e aplicados com sucesso como catalisadores heterogêneos na degradação fotocatalítica do corante AM. Os catalisadores contendo 5,0% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ foram escolhidos para serem aplicados no sistema fotocatalítico combinado ao processo Fenton, por apresentar características estruturais, morfológicas e texturais favoráveis, além de sua eficiência catalítica equivalente às demais composições.

A taxa de remoção de cor do corante AM alcançou elevados valores para o processo foto-Fenton em apenas 60 min. de reação em uma ampla faixa de pH, comprovando que a degradação pode ocorrer em qualquer meio reacional. Ademais, após a otimização dos parâmetros de degradação, verificou-se que é necessário a utilização de menores quantidades de H_2O_2 , catalisador, além de baixo valor de concentração do corante, o que pode ser atribuído à elevada produção de espécies radicalares com alto poder de oxidação.

O estudo de inibição de radicais durante a degradação, possibilitou verificar qual espécie ativa é majoritariamente responsável pela eficiência catalítica do processo foto-Fenton frente aos catalisadores utilizados. Neste caso, os dados demonstraram que as espécies $\bullet\text{OH}$, e^- e $\text{O}_2\bullet^-$ têm papel importante na oxidação da molécula do corante AM. Isto possibilitou a proposição de um mecanismo de degradação fotocatalítica integrado ao processo Fenton.

Foi possível também avaliar a aplicação da degradação do corante AM em diferentes amostras reais de água, comprovando a eficácia dos catalisadores 5,0% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ e 5,0% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ no processo foto-Fenton, possibilitando o uso do sistema em maior escala, ou seja, nas estações de tratamento de água. O estudo da influência dos íons inorgânicos possibilitou verificar a eficiência catalíticas destas espécies na degradação, sendo o Cl^- o mais efetivo independente do catalisador.

O processo solar foto-Fenton também foi aplicado com efetividade na degradação do AM em pH 6,6, apresentando elevada taxa de remoção. Os subprodutos finais da degradação não apresentaram toxicidade elevada, quando avaliados os efeitos de germinação dos bioensaios com a *Lactuca sativa* L. Em termos de reutilização e estabilidade dos catalisadores, estes demonstraram eficiência catalítica sem a perda de sua efetividade após oito ciclos consecutivos de degradação, além de não haver mudança significativa na composição estrutural.

7. Referências

- Abebe, B., Ananda Murthy, H.C., Zerefa, E.; Abdisa, E. Porous PVA/Zn-Fe-Mn oxide nanocomposites: Methylene blue dye adsorption studies. *Materials Research Express*, 7 (2020) 065002.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab94fc>
- Aboutaleb, W.A., El-Salamony, R.A. Effect of Fe₂O₃-CeO₂ nanocomposite synthesis method on the Congo red dye photodegradation under visible light irradiation. *Materials Chemistry and Physics*, 236 (2019) 121724.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121724>
- Adak, A., Das, I., Mondal, B., Koner, S., Datta, P.; Blaney, L. Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by UV 253.7 and UV-H₂O₂: Reaction kinetics e effects of interfering substances. *Emerging Contaminants*, 5 (2019) 53–60.
<https://doi.org/10.1016/j.emcon.2019.02.004>
- Aguiar, A., Ferraz, A., Contreras, D.; Rodríguez, J. Mecanismo e aplicações da reação de fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. *Química Nova*, 30 (2007) 623–628.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300023>
- Ahmed, S., Rasul, M.G., Brown, R.; Hashib, M.A. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides e phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management*, 92 (2011) 311–330.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.08.028>
- Ainane, T., Khammour, F., Talbi, M.; Elkouali, M. A novel bio-adsorbant of mint waste for dyes remediation in aquandous environments: Study e modeling of isotherms for removal of methylene blue. *Oriental Journal of Chemistry*, 30 (2014) 1183–1189
<https://doi.org/10.13005/ojc/300332>
- Akhtar, J., Tahir, M.B., Sagir, M.; Bamufleh, H.S. Improved photocatalytic performance of Gd e Nd co-doped ZnO nanorods for the degradation of methylene blue. *Ceramics International*, 46 (2020) 11955–11961.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.234>
- Alahabadi, A., Shomoossi, N., Riahimanesh, F. e Salari, M. Development of AC/ZnO/Fe₂O₃ for efficiently adsorptive removal of Tetracycline from water environment: isotherm, kinetic e thermodynamic studies and adsorption mechanism. *Biomass Conversion and Biorefinery* (2023)
<https://doi.org/10.1007/s13399-023-03875-w>
- Al Farraj, D.A., Al-Mohaimed, A.M., Alkufeidy, R.M.; Alkubaisi, N.A. Facile synthesis and characterization of CeO₂-Al₂O₃ nano-heterostructure for enhanced visible-light photocatalysis e bactericidal applications. *Colloids and Interface Science Communications*, 41 (2021) 100335.
<https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100375>

Al-Gaashani, R., Radiman, S., Tabandat, N.; Daud, A.R. Rapid synthesis e optical properties of hematite (α -Fe₂O₃) nanostructures using a simple thermal decomposition method. *Journal of Alloys and Compounds*, 550 (2013) 395–401.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.150>

Ali, D.A., El-Katori, E.E. e Kasim, E.A. Sol-gel sonochemical Triton X-100 templated synthesis of Fe₂O₃/ZnO nanocomposites toward developing photocatalytic degradation of organic pollutants. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, 235 (2021) 239–263.
<https://doi.org/10.1515/zpch-2019-1518>

Alver, Tascioğlu, M.E., Güler, O., Aslan, M., Yazgan, A., Kaya, H., Duran, C., Çuvalcı, H.; Bilgin, S. Optical e Dielectric Properties of PMMA/ α -Fe₂O₃–ZnO Nanocomposite Films. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 29 (2019) 1514–1522.
<https://doi.org/10.1007/s10904-019-01115-1>

Alver, Tascioğlu, M.E., Güler, O., Aslan, M., Yazgan, A., Kaya, H., Duran, C., Çuvalcı, H.; Bilgin, S. Optical e Dielectric Properties of PMMA/ α -Fe₂O₃–ZnO Nanocomposite Films. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 29 (2019) 1514–1522.
<https://doi.org/10.1007/s10904-019-01115-1>

Anju Chanu, L., Joychera Singh, W., Jugeshwar Singh, K.; Nomita Devi, K. Effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of Methylene blue dye solution using manganese doped ZnO nanoparticles. *Results in Physics*, 12 (2019) 1230–1237.
<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.12.089>

Ashraf, G.A., Rasool, R.T., Hassan, M., Zhang, L.; Guo, H. Heterogeneous catalytic activation of BaCu-based M-hexaferrite nanoparticles for methylene blue degradation under photo-Fenton-like system. *Molecular Catalysis*, 505 (2021) 111501.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111501>

Aslam, M., Qamar, M.T., Soomro, M.T., Ismail, I.M.I., Salah, N., Almeelbi, T., Gondal, M.A.; Hameed, A. The effect of sunlight induced surface defects on the photocatalytic activity of nanosized CeO₂ for the degradation of phenol e its derivatives. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180 (2016) 391–402.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.050>

Atla, S.B., Lin, W.R., Chien, T.C., Tseng, M.J., Shu, J.C., Chen, C.C.; Chen, C.Y. Fabrication of Fe₃O₄/ZnO magnetite core shell e its application in photocatalysis using sunlight. *Materials Chemistry e Physics*, 216 (2018) 380–386.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.06.020>

Ben Ayed, S., Mansour, L., Vaiano, V., Halim Harrath, A., Ayari, F.; Rizzo, L. Magnetic Fe₃O₄-natural iron ore/calcium alginate bandads as heterogeneous catalyst for Novacron blue dye degradation in water by (photo)Fenton process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 438 (2023) 114566.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.114566>

Bimbi Junior, F., Neves, C., do Nascimento, M., Falcão, E.; Barros, W. Photo-Fenton-Based Degradation of Methylene Blue Dye Using Hydroxyapatite Nanoparticles Doped with Fe₃O₄/γ-Fe₂O₃. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 33 (2022) 1441.
<https://doi.org/10.21577/0103-5053.20220079>

Brillas, E. A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, e coupling with conventional e other photo-assisted advanced Technologies. *Chemosphere* 250 (2020) 126198.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126198>

Brillas, E.; Garcia-Segura, S. Benchmarking recent advances e innovative technology approaches of Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and related processes: A review on the relevance of phenol as model molecule. *Separation and Purification Technology* 237 (2020) 116337. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116337>

Cavicchioli, A. and Gutz, I.G.R. Effect of Scavengers on the Photocatalytic Digestion of Organic Matter in Water Samples Assisted by TiO₂ in Suspension for the Voltammetric Determination of Heavy Metals, *Journal Brazilian Chemical Society* 13 (4) (2002)
<https://doi.org/10.1590/S0103-50532002000400006>

Chakraborty, A., Sarangapany, S., Mishra, U.; Mohanty, K. Granden Synthesized Magnetically Separable Iron Oxide Nanoparticles for Efficient Heterogeneous Photo-Fenton Degradation of Dye Pollutants. *Journal of Cluster Science* 33 (2022) 675–685.
<https://doi.org/10.1007/s10876-021-02010-x>

Coronado, J.M., Maira, A.J., Martínez-Arias, A., Conesa, C. e Soria, J. EPR study of the radicals formed upon UV irradiation of ceria-based photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 150 (2002) 213-221.
[https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00092-8](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00092-8)

Culica, M.E., Chibac-Scutaru, A.L., Melinte, V.; Coseri, S. Cellulose acetate incorporating organically functionalized CeO₂ NPs: Efficient materials for UV filtering applications. *Materials*, 13(13), (2020) 1–15.
<https://doi.org/10.3390/ma13132955>

da Silva-Neto, M.L., de Oliveira, M.C.A., Dominguez, C.T., Lins, R.E.M., Rakov, N., de Araújo, C.B., Menezes, L. de S., de Oliveira, H.P.; Gomes, A.S.L. UV reom laser emission from flexible ZnO-Ag-enriched electrospun cellulose acetate fibandar matrix. *Scientific Reports*, 9(1) (2019) 11765.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-48056-w>

Dezfuli, A.S., Ganjali, M.R., Naderi, H.R.; Norouzi, P. A high performance supercapacitor based on a ceria/graphene nanocomposite synthesized by a facile sonochemical method. *RSC Advances* 5 (2015) 46050–46058.
<https://doi.org/10.1039/c5ra02957k>

Din, M.I., Khalid, R., Najeeb, J.; Hussain, Z. Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies- a critical review. *Journal of Cleaner Production* 298 (2021) 126567.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126567>

Dinh, V.P., Huynh, T.D.T., Le, H.M., Nguyen, V.D., Dao, V.A., Hung, N.Q., Tuyen, L.A., Lee, S., Yi, J., Nguyen, T.D.; Tan, L. V. Insight into the adsorption mechanisms of methylene blue and chromium (III) from aqueous solution onto pomelo fruit peel. *RSC Advances*, 9 (2019) 25847–25860.

<https://doi.org/10.1039/c9ra04296b>

El-Salamony, R.A., Amdeha, E., Badawy, N.A., Ghoneim, S.A.; Al-Sabagh, A.M. Visible light sensitive activated carbon-metal oxide (TiO₂, WO₃, NiO, and SnO) nano-catalysts for photo-degradation of methylene blue: a comparative study. *Toxicological e Environmental Chemistry* 100(2) (2018) 143–156.

<https://doi.org/10.1080/02772248.2018.1497634>

El Rouby, W.M.A., Farghali, A.A.; Hamdedein, A. Microwave synthesis of pure e doped cerium (IV) oxide (CeO₂) nanoparticles for methylene blue degradation. *Water Science and Technology* 74(10) (2016) 2325–2336.

<https://doi.org/10.2166/wst.2016.420>

Emadian, S.S., Ghorbani, M.; Bakeri, G. Magnetically separable CoFe₂O₄/ZrO₂ nanocomposite for the photocatalytic reduction of hexavalent chromium under visible light irradiation. *Synthetic Metals*, 267 (2020) 116470.

<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116470>

Fernees Knupp, V., Nicesio, I.C., De Magalhães Queiroz, F., Mendes Matos, R., De B. e Passos, F.T. Synthesis and structural characterization of palladium and platinum mono-and bimetallic complexes with liges containing nitrogen. *Química Nova* 20 (1997).

<https://doi.org/10.1590/S0100-40421997000400008>

Flores, K., Valdes, C., Ramirez, D., Eubanks, T.M., Lopez, J., Herneez, C., Alcoutlabi, M.; Parsons, J.G. The effect of hybrid zinc oxide/graphene oxide (ZnO/GO) nano-catalysts on the photocatalytic degradation of simazine. *Chemosphere* 259 (2020) 127414.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127414>

Fortunato, A.B., Bimbi Júnior, F.E., Moreira, J.M., Barros, T.S.B. de, Pereira, A.L. de J., Trindade, M.A.G., Colman, T.A.D., Suegama, P.H., Barros, W.R.P., Gozzi, F.; Carvalho, C.T. de. Buriti biomass as catalysts based on activated carbon/Fe₃O₄ for ciprofloxacin removal by heterogeneous photo-Fenton process. *Journal of Water Process Engineering*, 50 (2022) 103263.

<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103263>

Fouda, A., Salem, S.S., Wassel, A.R., Hamza, M.F.; Shaheen, T.I. Optimization of green biosynthesized visible light active CuO/ZnO nano-photocatalysts for the degradation of organic methylene blue dye. *Heliyon* 6 (2020) 04896.

<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04896>

Fu, R., Zhang, P.S., Jiang, Y.X., Sun, L.; Sun, X.H. Wastewater treatment by anodic oxidation in electrochemical advanced oxidation process: Advance in mechanism, direct e indirect oxidation detection methods. *Chemosphere*, 311 (2023) 136993.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136993>

Furler, P., Scheffe, J.R.; Steinfeld, A. Syngas production by simultaneous splitting of H₂O e CO₂ via ceria redox reactions in a high-temperature solar reactor. *Energy e Environmental Science* 5 (2012) 6098–6103.

<https://doi.org/10.1039/c1ee02620h>

Ganiyu, S.O., Oturan, N., Raffy, S., Cretin, M., Caussere, C.; Oturan, M.A. Efficiency of plasma elaborated sub-stoichiometric titanium oxide (Ti₄O₇) ceramic electrode for advanced electrochemical degradation of paracetamol in different electrolyte media. *Separation and Purification Technology* 208 (2019) 142–152.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.03.076>

Gaya, U.I.; Abdullah, A.H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress e problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9 (2008) 1–12.

<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>

Giri, A.S.; Golder, A.K. Ciprofloxacin degradation from aquandous solution by Fenton oxidation: Reaction kinetics e degradation mechanisms. *RSC Advances* 4 (2014) 6738–6745.

<https://doi.org/10.1039/c3ra45709e>

Gnanamozhi, P., Renganathan, V., Chen, S.M., Peiyan, V., Antony Arockiaraj, M., Alharbi, N.S., Kadaikunnan, S., Khaled, J.M.; Alanzi, K.F. Influence of Nickel concentration on the photocatalytic dye degradation (methylene blue e reactive red 120) e antibacterial activity of ZnO nanoparticles. *Ceramics International*, 46 (2020) 18322–18330.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.054>

Gou, Y., Chen, P., Yang, L., Li, S., Peng, L., Song, S.; Xu, Y. Degradation of fluoroquinolones in homogeneous and heterogeneous photo-Fenton processes: A review. *Chemosphere*. 270 (2021) 129481.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129481>

Guo, Y., Liu, T., Wang, N., Luo, Q., Lin, H., Li, J., Jiang, Q., Wu, L.; Guo, Z. Ni-doped α -Fe₂O₃ as electron transporting material for planar heterojunction perovskite solar cells with improved efficiency, reduced hysteresis and ultraviolet stability. *Nano Energy* 38 (2017) 193–200.

<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.05.026>

Gupta, A., Saurav, J.R. e Bhattacharya, S. Solar light based degradation of organic pollutants using ZnO nanobrushes for water filtration. *RSC Advances* 5 (2015) 71472–71481.

<https://doi.org/10.1039/c5ra10456d>

Haber, F., Weiss, J., Seph, J.O.; Eiss, W. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts, *Journal American of the Chemical Society* 45 (1923) 2493-2503.

<https://doi.org/10.1021/ja01664a003>

Habib, I.Y., Burhan, J., Jaladi, F., Lim, C.M., Usman, A., Kumara, N.T.R.N., Tsang, S.C.E.; Mahadi, A.H. Effect of Cr doping in CeO₂ nanostructures on photocatalysis e H₂O₂ assisted

methylene blue dye degradation. *Catalysis Today* 375 (2021) 506–513.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.008>

Hezam, A., Namratha, K., Drmosh, Q.A., Ponnamma, D., Wang, J., Prasad, S., Ahamed, M., Cheng, C.; Byrappa, K. CeO₂ Nanostructures Enriched with Oxygen Vacancies for Photocatalytic CO₂ Reduction. *ACS Applied Nano Materials* 3 (2020) 138–148.
<https://doi.org/10.1021/acsnm.9b01833>

Hosseini-Zori, M., Bondioli, F., Manfredini, T.; Taheri-Nassaj, E. Effect of synthesis parameters on a hematite-silica red pigment obtained using a coprecipitation Route. *Dyes and Pigments* 77 (2008) 53–58.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.03.006>

Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C.; Herrmann, J.-M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental* 31 (2001) 145–157.
[https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00276-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00276-9)

Iqbal, J., Shah, N.S., Khan, Z.U.H., Rizwan, M., Murtaza, B., Jamil, F., Shah, A., Ullah, A., Nazzal, Y.; Howari, F. Visible light driven doped CeO₂ for the treatment of pharmaceuticals in wastewater: A review. *Journal of Water Process Engineering* 49 (2022) 103130.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103130>

James, A., Rodney, J.D., Rao, L., Bhat, B.R.; Udayashankar, N.K. Bi-functional LaM_xFe_{1-x}O₃ (M= Cu, Co, Ni) for photo-fenton degradation of methylene blue and photoelectrochemical water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy* 48 (2023) 17536–17552.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.203>

Jansi Rani, B., Ravi, G., Yuvakkumar, R., Ravicheran, S., Ameen, F.; AlNadhary, S. Sn doped α -Fe₂O₃ (Sn=0,10,20,30 wt%) photoanodes for photoelectrochemical water splitting applications. *Renewable Energy* 133 (2019) 566–574.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.10.067>

Jayababu, N., Poloju, M., Shruthi, J.; Reddy, M.V.R. Ultrasensitive resistivity-based ethanol sensor based on the use of CeO₂-Fe₂O₃ core-shell microclusters. *Microchimica Acta*, 186 (2019) 712.
<https://doi.org/10.1007/s00604-019-3809-7>

Jia, Y., Ni, J.; Fang, F. Thermal decomposition of ferrous oxalate nanowires to porous nanowire-like α -Fe₂O₃ with a good gas-sensing properties. *Materials Science in Semiconductor Processing* 125 (2021) 105650.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105650>

Kafle, B.P., Acharya, S., Thapa, S.; Poudel, S. Structural e optical properties of Fe-doped ZnO transparent thin films. *Ceramics International* 42(1) (2016) 1133–1139.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.042>

Kayani, F.B., Rafique, S., Akram, R., Hussain, M., Raja, K.; Khan, J.S. Fabrication of novel chitosan@Ag/CeO₂ hybrid nanocomposites for the study of antibacterial activity. *Physica E: Low-Dimensional Systems e Nanostructures*, 149 (2023) 115683. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2023.115683>

Khalid, N.R., Hammad, A., Tahir, M.B., Rafique, M., Iqbal, T., Nabi, G.; Hussain, M.K. Enhanced photocatalytic activity of Al and Fe co-doped ZnO nanorods for methylene blue degradation. *Ceramics International* 45 (2019) 21430–21435. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.132>

Khan, M.M., Ansari, S.A., Pradhan, D., Han, D.H., Lee, J.; Cho, M.H. Defect-induced band gap narrowed CeO₂ nanostructures for visible light activities. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 53 (2014) 9754–9763. <https://doi.org/10.1021/ie500986n>

Koplak, O., Haziematova, O., Litvinova, L., Dmitriev, O.; Morgunov, R. Effect of α -Fe₂O₃ microbeads on CoFeB/Ta/CoFeB magnetic switching e magnetic instabilities. *Superlattices and Microstructures* 121 (2018) 23–32. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.07.019>

Kusmierek, E. A CeO₂ semiconductor as a photocatalytic e photoelectrocatalytic material for the remediation of pollutants in industrial wastewater: A review. *Catalysts* 10 (2020) 1–54. <https://doi.org/10.3390/catal10121435>

Lee, K.M., Lai, C.W., Ngai, K.S.; Juan, J.C. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water Research* 88 (2016) 428–448. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>

Li, G., Zou, B., Feng, S., Shi, H., Liao, K., Wang, Y., Wang, W.; Zhang, G. Synthesis of N-Doped TiO₂ with good photocatalytic property. *Physica B: Condensed Matter*, 588 (2020) 412184. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412184>

Li, K., Zhao, Y., Song, C.; Guo, X. Magnetic ordered mesoporous Fe₃O₄/CeO₂ composites with synergy of adsorption e Fenton catalysis. *Applied Surface Science* 425 (2017) 526–534. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.041>

Li, M.-M., Xu, Q.-J., Han, J., Yun, H.; Min, Y. Inhibition Action e Adsorption Behavior of Granden Inhibitor Sodium Carboxymethyl Cellulose on Copper. *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 9028-9041. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.11.041>

Li, S., Zhang, J., Cao, Y., Yang, Y., Xie, T.; Lin, Y. Visible light assisted heterogeneous photo-Fenton-like degradation of Rhodamine B based on the Co-POM/N-TiO₂ composites: Catalyst properties, photogenerated carrier transfer e degradation mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical e Engineering Aspects*, 648 (2022) 129248. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129248>

- Li, S., Hu, S., Jiang, W., Liu, Y., Zhou, Y., Liu, J. and Wang, Z. Facile synthesis of cerium oxide nanoparticles decorated flower-like bismuth molybdate for enhanced photocatalytic activity toward organic pollutant degradation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 530, 171–178 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.06.084>.
- Li, X., Wang, Y., Liu, W., Jiang, G.; Zhu, C. Study of oxygen vacancies influence on the lattice parameter in ZnO thin film. *Materials Letters* 85 (2012) 25–28. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.06.107>
- Lichtfouse, Eric., Schwarzbauer, Jan and Robandart, D. Environmental chemistry: granden chemistry and pollutants in ecosystems. *Environmental chemist* (2005) 780. <https://doi.org/10.1007/b137751>
- Lin, J., Luo, Z., Liu, J.; Li, P. Photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous solution by using ZnO-SnO₂ nanocomposites. *Materials Science in Semiconductor Processing* 87 (2018) 24–31. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.07.003>
- Liu, C., Wang, P., Huang, P., Yang, Z; Zhou, G. Photo-induced heterogeneous regeneration of Fe(II) in Fenton reaction for efficient polycyclic antibiotics removal e in-depth charge transfer mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science* 638 (2023) 768-777. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.02.010>
- Liu, Y., Zhao, Y.; Wang, J. Fenton/Fenton-like processes with in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for degradation of emerging contaminants: Advances e prospects. *Journal of Hazardous Materials*. 404 (2021) 124191. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124191>
- Lu, S., Ma, Y.; Zhao, L. Production of ZnO-CoO_x-CeO₂ nanocomposites e their dye removal performance from wastewater by adsorption-photocatalysis. *Journal of Molecular Liquids*, 364 (2022) 119924. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119924>
- Masoudnia, S., Juybari, M.H., Mehrabian, R.Z., Ebadi, M.; Kaveh, F. Efficient dye removal from wastewater by functionalized macromolecule chitosan-SBA-15 nanofibandars for biological approaches. *International Journal of Biological Macromolecules* 165 (2020) 118–130. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.158>
- Matafonova, G.; Batoev, V. Recent advances in application of UV light-emitting diodes for degrading organic pollutants in water through advanced oxidation processes: A review. *Water Research*. 132 (2018) 177–189. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.079>
- Matsunami, D., Yamanaka, K., Mizoguchi, T.; Kojima, K. Comparison of photodegradation of methylene blue using various TiO₂ films e WO₃ powders under ultraviolet e visible-light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 369 (2019) 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.10.020>

Miao, H., Huang, Gui Fang, Liu, J.H., Zhou, B.X., Pan, A., Huang, W.Q.; Huang, Guo Fang. Origin of enhanced photocatalytic activity of F-doped CeO₂ nanocubes. *Applied Surface Science* 370 (2016) 427–432. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.122>

Mirzaei, A., Chen, Z., Haghghat, F.; Yerushalmi, L. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – A review. *Chemosphere* 174 (2017) 665–688. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.019>

Mishra, J., Singh, G., Kaur, N.; Ganguli, A.K. Role of linker molecules on morphology of tripodal liges based functionalized ZnO nanoparticles e its effect on photocatalysis. *Inorganic Chemistry Communications* 148 (2023) 110333. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110333>

Mishra, M.; Chun, D.M. α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review. *Applied Catalysis A: General* 498 (2015) 126–141. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.023>

Nagaraju, P., Puttaiah, S.H., Wantala, K.; Shahmoradi, B. Preparation of modified ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of chlorobenzene. *Applied Water Science*, 10 (2020) 137. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01228-w>

Najafidoust, A., Abbasi Asl, E., Kazemi Hakki, H., Sarani, M., Bananifard, H., Sillanpaa, M.; Etemadi, M. Sequential impregnation e sol-gel synthesis of Fe-ZnO over hydrophobic silica aerogel as a floating photocatalyst with highly enhanced photodecomposition of BTX compounds from water. *Solar Energy* 225 (2021) 344–356. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.07.035>

Nidheesh, P. V., Zhou, M.; Oturan, M.A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere* 197 (2018) 210–227. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.195>

Nidheesh, P.V., Gehimathi, R.; Ramesh, S.T. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: A review. *Environmental Science and Pollution Research*. Springer Verlag 20 (2013) 2099–2132. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1385-z>

Oller, I., Gernjak, W., Maldonado, M.I., Pérez-Estrada, L.A., Sánchez-Pérez, J.A.; Malato, S. Solar photocatalytic degradation of some hazardous water-soluble pesticides at pilot-plant scale. *Journal of Hazardous Materials* 138 (2006) 507–517. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.075>

Ouyang, J., Zhao, Z., Suib, S.L.; Yang, H. Degradation of Congo Red dye by a Fe₂O₃@CeO₂-ZrO₂/Palygorskite composite catalyst: Synergetic effects of Fe₂O₃. *Journal of Colloid and Interface Science* 539 (2019) 135–145. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.12.052>

Ouyang, J., Zhao, Z., Yang, H., He, J.; Suib, S.L. Surface redox characters e synergetic catalytic properties of macroporous ceria-zirconia solid solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 366 (2019) 54–64.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.083>

Pinheiro, A.C.N., Bernardino, T.S., Junior, F.E.B., Lanza, M.R.V.; Barros, W.R.P. 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*, 8 (2020) 103621. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103621>

Ponce, J., Erade, J.G. da S., dos Santos, L.N., Bulla, M.K., Barros, B.C.B., Favaro, S.L., Hioka, N., Caetano, W.; Batistela, V.R. Alkali pretreated sugarcane bagasse, rice husk e corn husk wastes as lignocellulosic biosorbands for dyes. *Carbohydrate Polymer Technologies e Applications 2* (2021) 100061.

<https://doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100061>

Priyadarshini, M., Das, I., Ghangrekar, M.M.; Blaney, L. Advanced oxidation processes: Performance, advantages, e scale-up of emerging Technologies. *Journal of Environmental Management*. 316 (2022) 115295.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115295>

Qayoom, M., Khurshed, &, Shah, A., Peit, A.H., Firdous, A., Ghulam; Dar, N. Dielectric e electrical studies on iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized by modified solution combustion reaction for microwave applications. *Journal of Electroceramics* 45 (2020) 7-14.

<https://doi.org/10.1007/s10832-020-00219-2>

RA, E. Advances in Photo-catalytic Materials for Environmental Applications. *Research and Reviews: Journal of Material Sciences* 4 (2016) 26-50.

<https://doi.org/10.4172/2321-6212.1000145>

Reddy, P.V.L., Kim, K.H., Kavitha, B., Kumar, V., Raza, N.; Kalagara, S. Photocatalytic degradation of bisphenol A in aqueous media: A review. *Journal of Environmental Management*. 213 (2018) 189–205.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.059>

Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Acesso em 15 de abril de 2023.

http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=450

Rincón, A.G.; Pulgarin, C. Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on E. coli K12 photocatalytic inactivation by TiO₂: Implications in solar water disinfection. *Applied Catalysis B: Environmental* 51 (2004) 283–302.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.03.007>

Romero, R., Contreras, D., Segura, C., Schwederski, B.; Kaim, W. Hydroxyl radical production by a heterogeneous Fenton reaction supported in insoluble tannin from bark of *Pinus radiata*. *Environmental Science and Pollution Research* 24 (2017) 6135–6142.

<https://doi.org/10.1007/s11356-016-7532-1>

Rufus, A., Sreeju, N.; Philip, D. Synthesis of biogenic hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles for antibacterial and nanofluid applications. *RSC Advances*, 6, (2016) 94206–94217.
<https://doi.org/10.1039/c6ra20240c>

Ruppert, G., Bauer, R.; Heisler, G. The photo-Fenton reaction-an effective photochemical wastewater treatment process. *J. Photochem Photobiol. A: Chemistry* 73 (1993) 75-78.
[https://doi.org/10.1016/1010-6030\(93\)80035-8](https://doi.org/10.1016/1010-6030(93)80035-8)

Saadati, F., Keramati, N.; Ghazi, M.M. Influence of parameters on the photocatalytic degradation of tetracycline in wastewater: A review. *Critical Reviews in Environmental Science e Technology* 46 (2016) 757–782. <https://doi.org/10.1080/10643389.2016.1159093>

Sáenz-Trevizo, A., Pizá-Ruiz, P., Chávez-Flores, D., Ogaz-Parada, J., Amézaga-Madrid, P., Vega-Ríos, A.; Miki-Yoshida, M. On the Discoloration of Methylene Blue by Visible Light. *Journal of Fluorescence* 29 (2019) 15–25.
<https://doi.org/10.1007/s10895-018-2304-6>

Samadi, M., Zirak, M., Naseri, A., Khorashadizade, E.; Moshfegh, A.Z. Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. *Thin Solid Films* 605 (2016) pp. 2–19.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.12.064>

Saxena, M., Sharma, N.; Saxena, R. Highly efficient e rapid removal of a toxic dye: Adsorption kinetics, isotherm, e mechanism studies on functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Surfaces and Interfaces* 21 (2020) 100639. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100639>

Selvaraj, S., Mohan, M.K., Navaneethan, M., Ponnusamy, S.; Muthamizhchelvan, C. Synthesis e photocatalytic activity of Gd doped ZnO nanoparticles for enhanced degradation of methylene blue under visible light. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 103 (2019) 104622.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104622>

Shekar G. C., S., Alkanad, K., Hezam, A., Alsalmeh, A., Al-Zaqri, N.; Lokanath, N.K. Enhanced photo-Fenton activity over a sunlight-driven ignition synthesized α -Fe₂O₃-Fe₃O₄/CeO₂ heterojunction catalyst enriched with oxygen vacancies. *Journal of Molecular Liquids* 335 (2021) 116186.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116186>

Shi, W., Fu, Y., Hao, C., Guo, F.; Tang, Y. Heterogeneous photo-Fenton process over magnetically recoverable MnFe₂O₄/MXene hierarchical heterostructure for boosted degradation of tetracycline. *Materials Today Communications*, 33 (2022) 104449.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104449>

Shirzadi, A.; Nezamzadeh-Ejhieh, A. Enhanced photocatalytic activity of supported CuO-ZnO semiconductors towards the photodegradation of mefenamic acid aqueous solution as a semi real sample. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 411 (2016) 222–229.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.10.027>

Singh, J., Kaur, S., Kaur, G., Basu, S.; Rawat, M. Biogenic ZnO nanoparticles: A study of blueshift of optical band gap e photocatalytic degradation of reactive yellow 186 dye under direct sunlight. *Granden Processing e Synthesis* 8 (2019) 272–280.

<https://doi.org/10.1515/gps-2018-0084>

Singh, K., Kumar, K., Srivastava, S.; Chowdhury, A. Effect of rare-earth doping in CeO₂ matrix: Correlations with structure, catalytic e visible light photocatalytic Properties. *Ceramics International* 43 (2017) 17041–17047.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.116>

Sirajudheen, P., Karthikeyan, P., Vigneshwaran, S.; Meenakshi, S. Synthesis and characterization of La(III) supported carboxymethylcellulose-clay composite for toxic dyes removal: Evaluation of adsorption kinetics, isotherms e thermodynamics. *International Journal of Biological Macromolecules* 161 (2020) 1117–1126.

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.103>

Sukriti, Che, P., Singh, V.; Kumar, D. Rapid visible light-driven photocatalytic degradation using Ce-doped ZnO nanocatalysts. *Vacuum*, 178 (2020) 109364.

<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109364>

Suman, Singh, S., Ankita, Kumar, A., Kataria, N., Kumar, S.; Kumar, P. Photocatalytic activity of α -Fe₂O₃@CeO₂ e CeO₂@ α -Fe₂O₃ core-shell nanoparticles for degradation of Rose Bandangal dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021) 106266.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106266>

Supattarasakda, K., Petcharoen, K., Permpool, T., Sirivat, A.; Lerdwijitjarud, W. Control of hematite nanoparticle size and shape by the chemical precipitation method. *Powder Technology* 249 (2013) 353–359.

<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.08.042>

Tahir, M., Fakhar-e-Alam, M., Atif, M., Mustafa, G.; Ali, Z. Investigation of optical, electrical e magnetic properties of hematite α -Fe₂O₃ nanoparticles via sol-gel and co-precipitation method. *Journal of King Saud University - Science* 35(5) (2023) 102695.

<https://doi.org/10.1016/j.jksus.2023.102695>

Tayade, R.J., Natarajan, T.S.; Bajaj, H.C. Photocatalytic degradation of methylene blue dye using ultraviolet light emitting diodes. *Industrial e Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 10262–10267.

<https://doi.org/10.1021/ie9012437>

Thiam, A., Brillas, E., Centellas, F., Cabot, P.L.; Sirés, I. Electrochemical reactivity of Ponceau 4R (food additive E124) in different electrolytes e batch cells. *Electrochimica Acta* 173 (2015) 523–533.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.085>

Tian, Z., Wu, T., Hu, R., Yu, J., Cheng, J.; Li, L. Enhanced efficiency of organic solar cells by using a ZnO-Fe₂O₃ electron transport layer. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 103 (2022) 890–897.

<https://doi.org/10.1007/s10971-022-05877-y>

Vasheghani Farahani, M.S., Nikzad, M.; Ghorbani, M. Fabrication of Fe-doped ZnO/nanocellulose nanocomposite as an efficient photocatalyst for degradation of methylene blue under visible light. *Cellulose* 29 (2022) 7277–7299.
<https://doi.org/10.1007/s10570-022-04735-y>

Waghchaure, R.H., Adole, V.A.; Jagdale, B.S. Photocatalytic degradation of methylene blue, rhodamine B, methyl orange e Eriochrome black T dyes by modified ZnO nanocatalysts: A concise review. *Inorganic Chemistry Communications* 143 (2022) 109764.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109764>

Wang, Y., Geng, Q., Yang, J., Liu, Y.; Liu, C. Hybrid System of Flocculation-Photocatalysis for the Decolorization of Crystal Violet, Reactive Red X-3B, e Acid Orange II Dye. *ACS Omega* 5 (2020) 31137–31145.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04285>

Xiang, D., Lu, S., Ma, Y.; Zhao, L. Synergistic photocatalysis-fenton reaction of flower-shaped CeO₂/Fe₃O₄ magnetic catalyst for decolorization of high concentration congo red dye. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical e Engineering Aspects* 647 (2022) 129021.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129021>

Xie, J., Zhang, L., Li, M., Hao, Y., Lian, Y., Li, Z. e Wei, Y. α -Fe₂O₃ modified ZnO flower-like microstructures with enhanced photocatalytic performance for pentachlorophenol degradation. *Ceramics International*, 41 (2015) 9420–9425.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.320>

Xie, Y. and Yuan, C. Visible-light responsive cerium ion modified titania sol e nanocrystallites for X-3B dye photodegradation. *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 251–259.
[https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00211-X](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00211-X)

Xiong, G., Pal, U., Serrano, J.G., Ucer, K.B.; Williams, R.T. Photoluminescence e FTIR study of ZnO nanoparticles: The impurity e defect perspective. *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics* 3 (2006) 3577–3581.
<https://doi.org/10.1002/pssc.200672164>

Xu, L. and Wang, J. Degradation of 2,4,6-trichlorophenol using magnetic nanoscaled Fe₃O₄/CeO₂ composite as a heterogeneous Fenton-like catalyst. *Separation and Purification Technology* 149 (2015) 255–264.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.05.011>

Xue, X., Hanna, K., Abdelmoula, M. e Deng, N. Adsorption e oxidation of PCP on the surface of magnetite: Kinetic experiments e spectroscopic investigations. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89 (2009) 432–440.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.12.024>

Yang, Z., Zou, L., Xia, J., Qiao, Y., Bai, F., Wang, Q.; Cai, D. Spatiotemporal variation characteristics e source identification of water pollution: Insights from urban water system. *Ecological Indicators*, 139 (2022) 108892.
<https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2022.108892>

Yu, L., Chen, J., Liang, Z., Xu, W., Chen, L.; Ye, D. Degradation of phenol using Fe₃O₄-GO nanocomposite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Separation and Purification Technology* 171 (2016) 80–87.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.07.020>

Zamiri, R., Ahangar, H.A., Kaushal, A., Zakaria, A., Zamiri, G., Tobaldi, D.; Ferreira, J.M.F. Dielectrical properties of CeO₂ nanoparticles at different temperatures. *Plos One*, 10 (2015) 0122989.

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0122989>

Zha, S., Cheng, Y., Gao, Y., Chen, Z., Megharaj, M.; Naidu, R. Nanoscale zero-valent iron as a catalyst for heterogeneous Fenton oxidation of amoxicillin. *Chemical Engineering Journal* 255 (2014) 141–148.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.057>

Zhang, H., Xue, G., Chen, H.; Li, X. Magnetic biochar catalyst derived from biological sludge and ferric sludge using hydrothermal carbonization: Preparation, characterization and its circulation in Fenton process for dyeing wastewater treatment. *Chemosphere* 191 (2018) 64–71.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.026>

Zhang, L., Huo, S., Li, W., Song, L., Fu, W., Li, J.; Gao, M. Improved heterogeneous photo-Fenton-like degradation of ofloxacin through polyvinylpyrrolidone modified CuFeO₂ catalyst: Performance, DFT calculation and mechanism. *Separation and Purification Technology*, 311 (2023) 123261.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123261>

Zhang, M. hui, Dong, H., Zhao, L., Wang, D. xi, Meng, D. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. *Science of the Total Environment* 670 (2019) 110–121.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180>

Zhao, C., Wang, Z., Wang, C., Li, X.; Wang, C.C. Photocatalytic degradation of DOM in urban stormwater runoff with TiO₂ nanoparticles under UV light irradiation: EEM-PARAFAC analysis and influence of co-existing inorganic ions. *Environmental Pollution* 243 (2018) 177–188.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.08.062>

Zheng, X., Huang, M., You, Y., Peng, H.; Wen, J. Core-shell structured α -Fe₂O₃@CeO₂ heterojunction for the enhanced visible-light photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin* 101 (2018) 20–28.

<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.01.007>

Apêndice

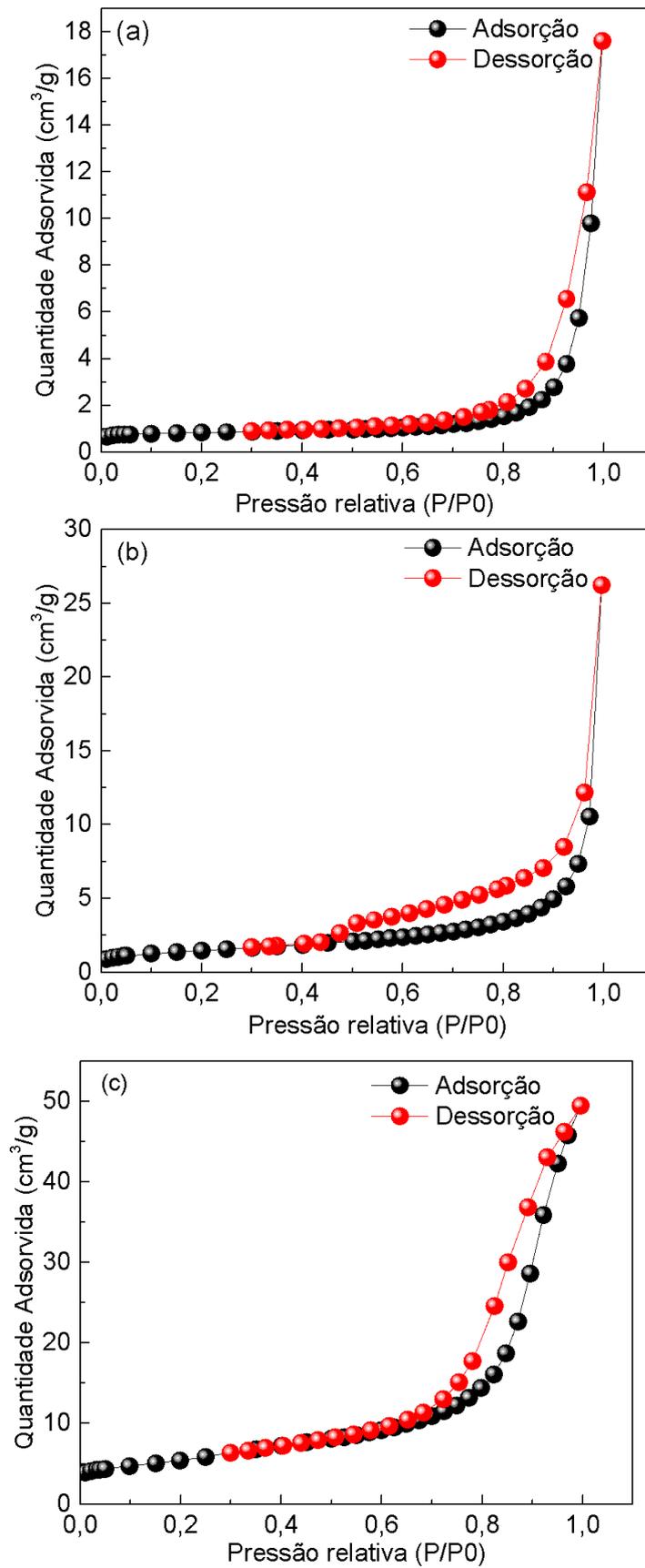


Fig. S1. Isothermas de adsorção-dessorção de (a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (b) ZnO e (c) CeO_2 .

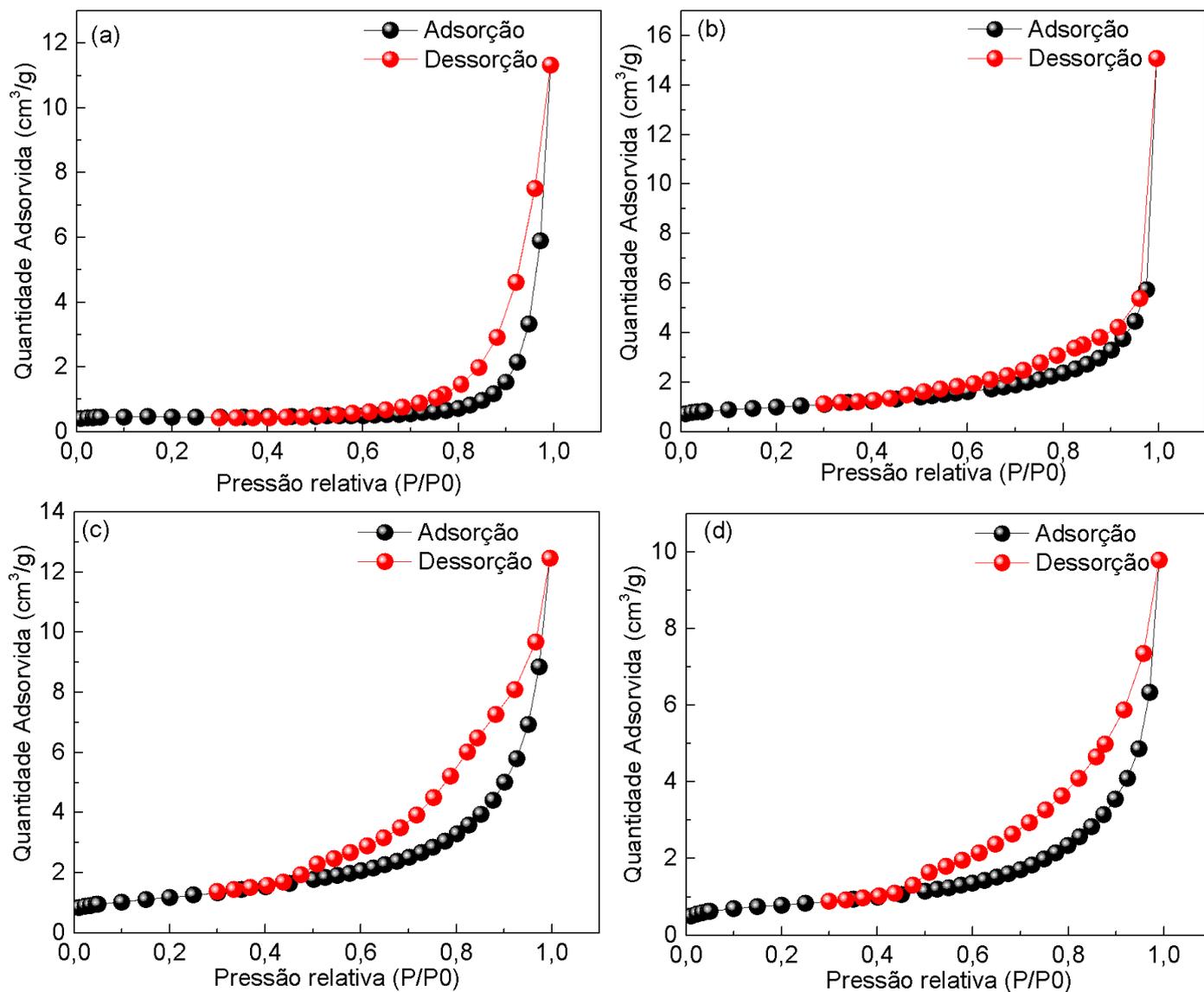


Fig. S2. Isothermas de adsorção-dessorção dos catalisadores (a) 2,5% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, (b) 5,0% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, (c) 10% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ e (d) 15% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$.

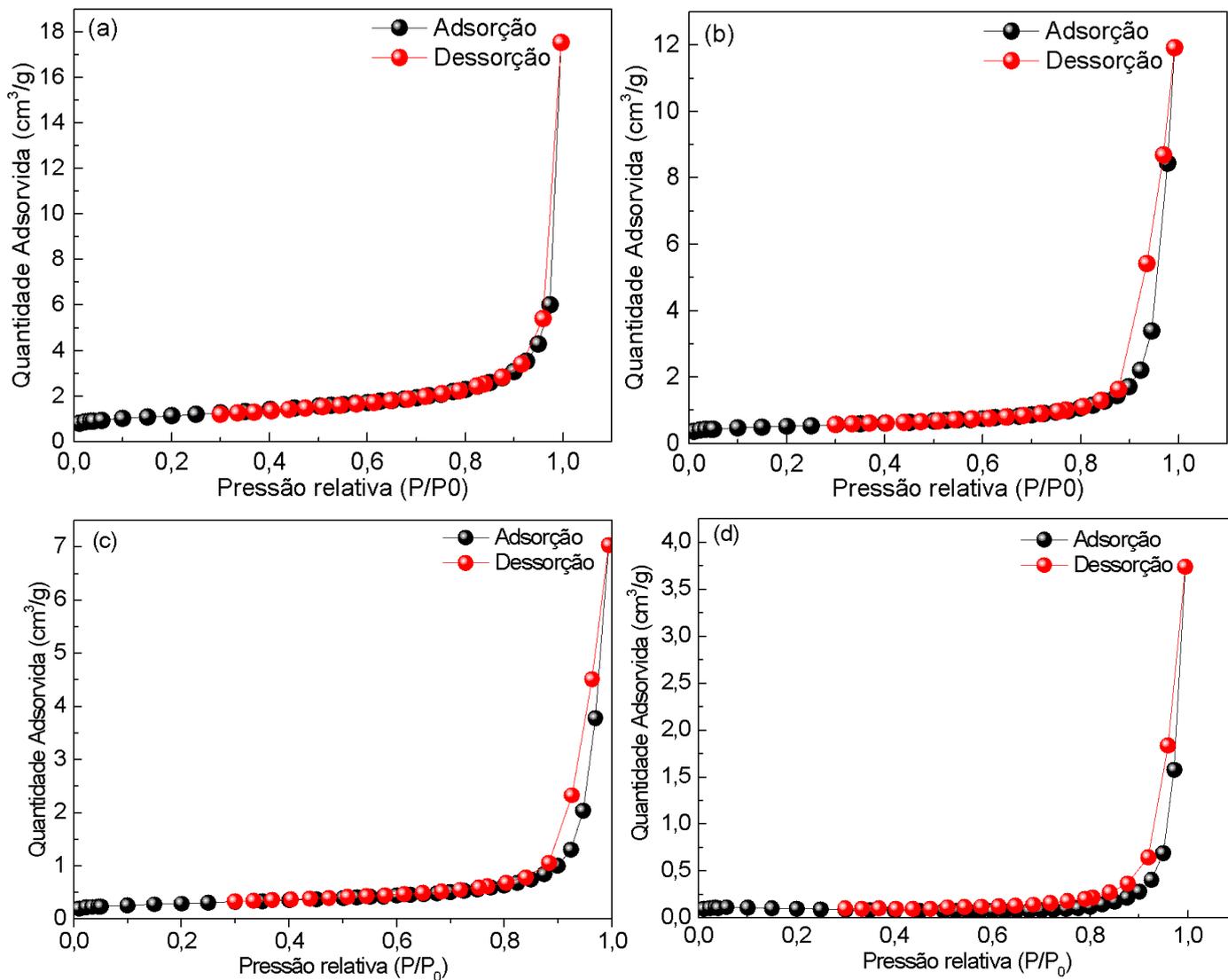


Fig. S3. Isothermas de adsorção-dessorção dos catalisadores (a) 2,5% α -Fe₂O₃/CeO₂, (b) 5,0% α -Fe₂O₃/CeO₂, (c) 10% α -Fe₂O₃/CeO₂ e (d) 15% α -Fe₂O₃/CeO₂.

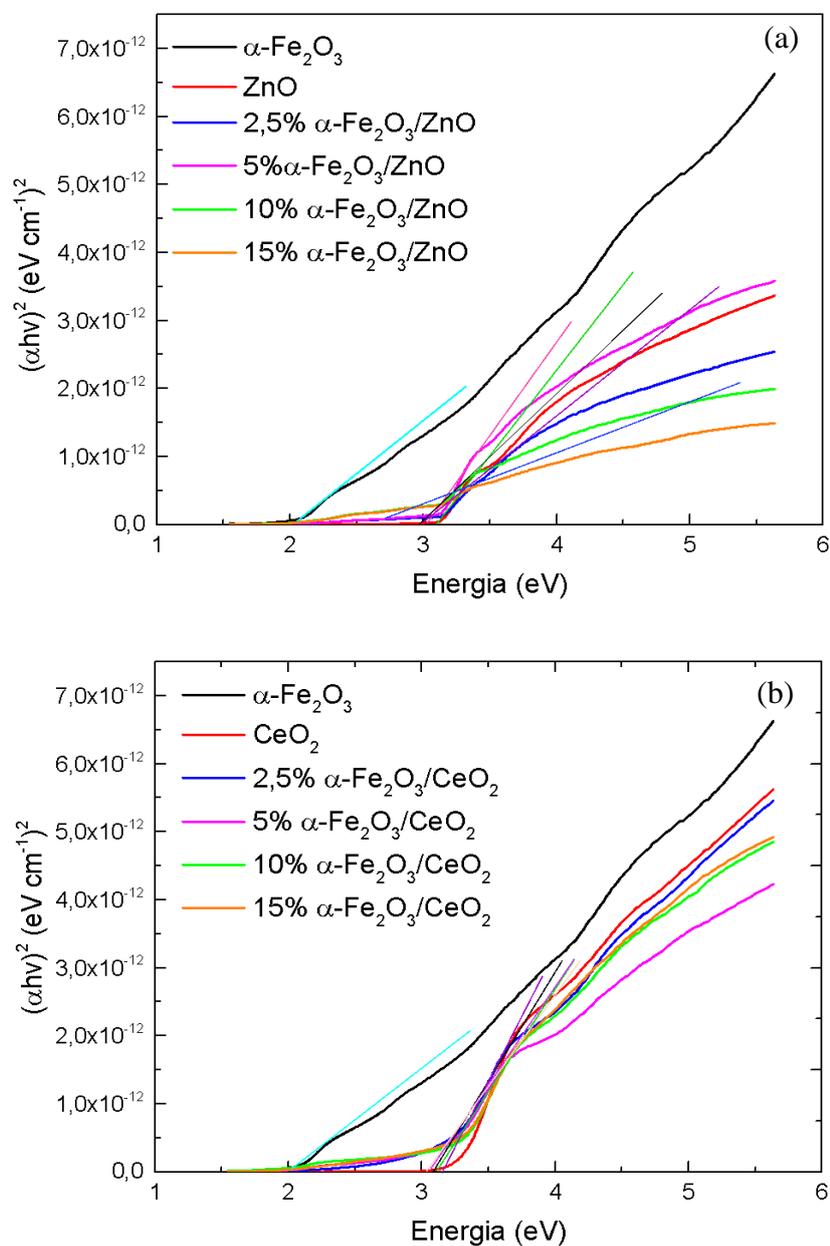


Fig. S4. Diagrama de Tauc obtido para os catalisadores (a) ZnO, 2,5% α -Fe₂O₃/ZnO, 5,0% α -Fe₂O₃/ZnO, 10% α -Fe₂O₃/ZnO e 15% α -Fe₂O₃/ZnO, (b) CeO₂, 2,5% α -Fe₂O₃/CeO₂, 5,0% α -Fe₂O₃/CeO₂, 10% α -Fe₂O₃/CeO₂ e 15% α -Fe₂O₃/CeO₂.

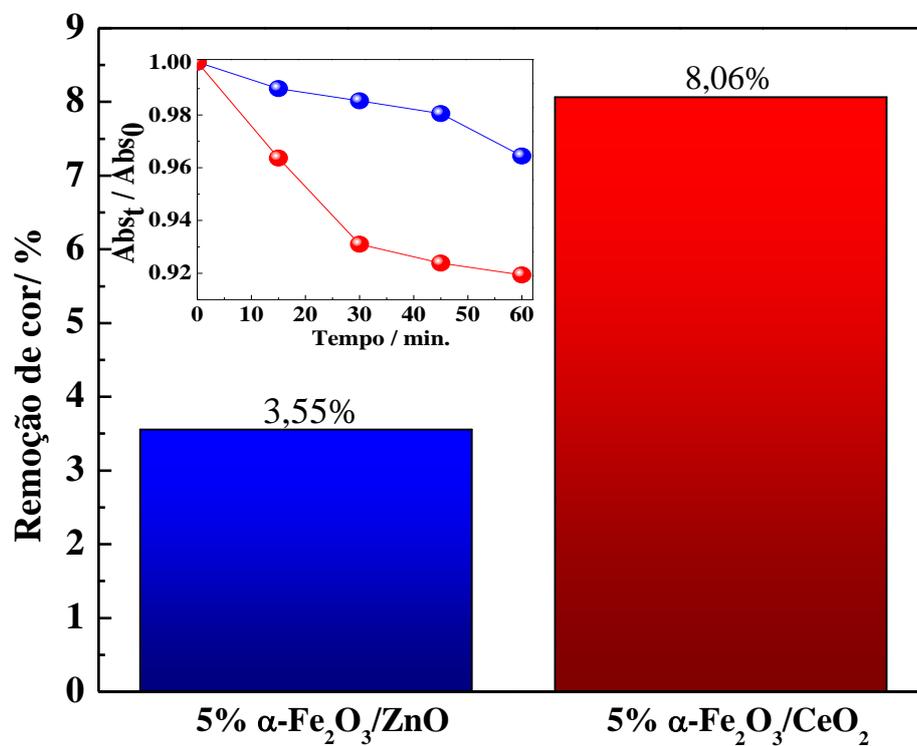


Figura S5. Remoção de cor do corante AM em pH 1,6 via processo foto-Fenton utilizando os catalisadores 5,0% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ e 5,0% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$. Massa de catalisador: 50 mg; volume de H_2O_2 (30% v/v): 100 μL ; concentração do corante AM: 50 mg L^{-1} ; fonte de radiação: lâmpada de Hg 250 W.

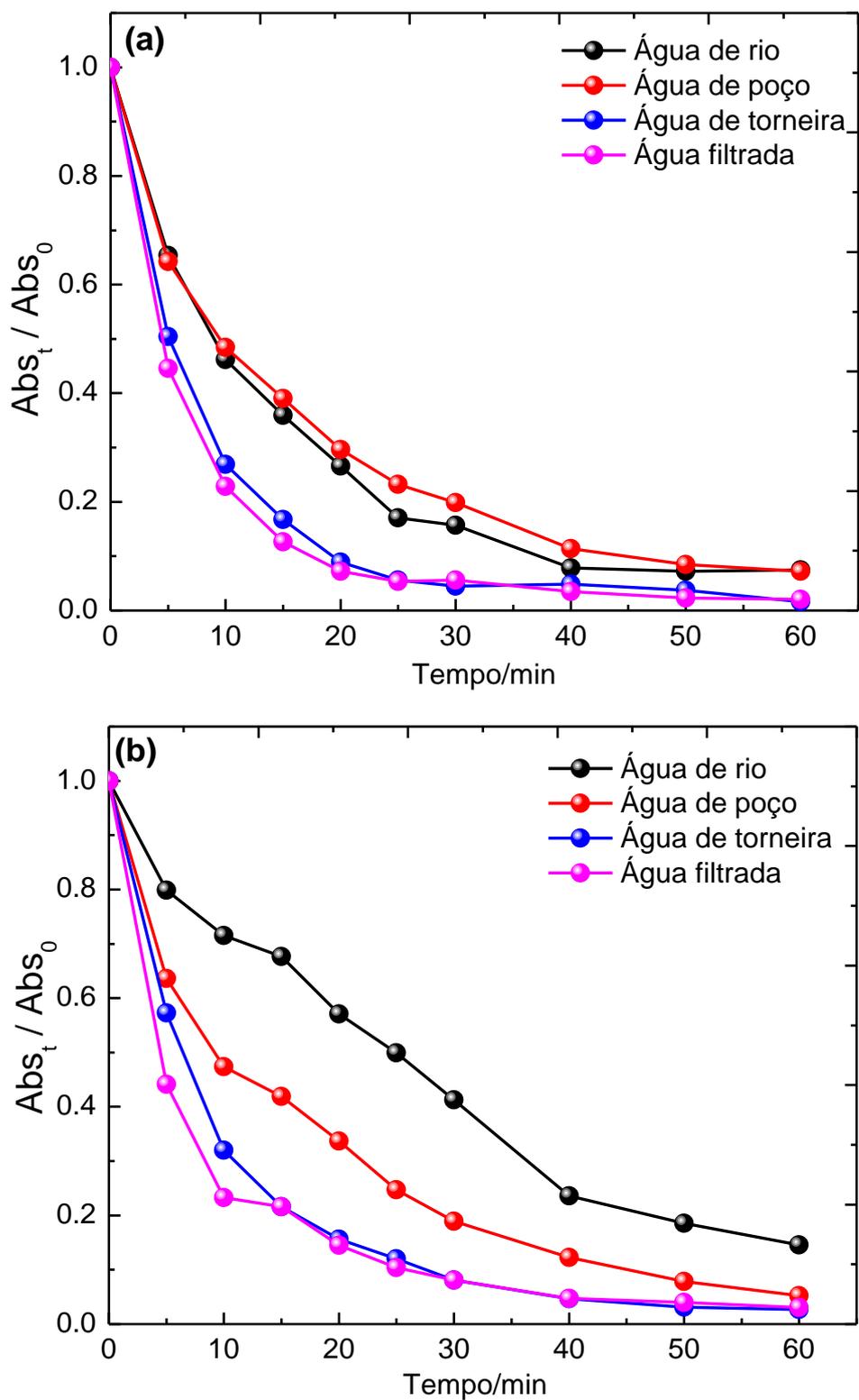


Figura S6. Decaimento de absorvância do corante AM via processo foto-Fenton aplicado em amostras reais de água de rio, água de poço artesiano, água de torneira e água filtrada. Catalisadores utilizados: (a) 5,0% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ e (b) 5,0% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$. Massa de catalisador: 10 mg; volume de H_2O_2 (30% v/v): 100 μL ; concentração do corante AM: 10 mg L^{-1} ; fonte de radiação: lâmpada de Hg 250 W.