

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Anelise Mossmann

**PREPARAÇÃO DE FERRO METÁLICO SUPORTADO EM
POLIETILENO PARA USO COMO CATALISADOR FLUTUANTE NA
REAÇÃO FOTO-FENTON**

Santa Maria, RS

2019

Anelise Mossmann

**PREPARAÇÃO DE FERRO METÁLICO SUPORTADO EM POLIETILENO PARA
USO COMO CATALISADOR FLUTUANTE NA REAÇÃO FOTO-FENTON**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**

Orientador: Prof. Dr. Edson Luiz Foletto

Coorientador: Prof. Dr. Sergio Luiz Jahn

Santa Maria, RS

2019

Mossmann, Anelise
PREPARAÇÃO DE FERRO METÁLICO SUPORTADO EM POLIETILENO
PARA USO COMO CATALISADOR FLUTUANTE NA REAÇÃO FOTO
FENTON / Anelise Mossmann.- 2019.
67 p. ; 30 cm

Orientador: Edson Luiz Foletto
Coorientador: Sergio Luiz Jahn
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2019

1. Ferro zero-valente 2. Foto-Fenton heterogêneo 3.
Poliétileno de baixa densidade 4. Catalisador flutuante
5. Ponceau 4R I. Foletto, Edson Luiz II. Jahn, Sergio
Luiz III. Título.

sistema de geração automática de ficha catalográfica da usm. dados fornecidos pelo autor(a). sob supervisão da direção da divisão de processos técnicos da biblioteca central. bibliotecária responsável paula schoenfeldt vatta cxa 10/1728.

Anelise Mossmann

**PREPARAÇÃO DE FERRO METÁLICO SUPORTADO EM POLIETILENO PARA
USO COMO CATALISADOR FLUTUANTE NA REAÇÃO FOTO-FENTON**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**

Aprovado em 25 de março de 2019:



Prof. Sergio Luiz Jahn, Dr. (UFSM)
(Presidente/Coorientador)



Siara Silvestri, Dr. (UFSM)



Prof. Germano Possani, Dr. (UFN)

Santa Maria, RS
2019

AGRADECIMENTOS

A Deus, por guiar meus caminhos e iluminar minhas escolhas.

À minha família, minha mãe Maria de Lourdes e minha irmã Juliane, por me apoiarem e colaborarem para a realização de mais esse sonho. Pelo suporte e incentivo de sempre. Pelo amor e carinho, e por acreditarem em mim.

Ao Professor Edson Luiz Foletto, pela oportunidade do desenvolvimento deste trabalho, pela orientação, pela paciência e acessibilidade e, pela confiança em mim depositada.

A Química Mariana Bassaco pelo apoio na realização das análises.

Ao Professor Edson Muller por contribuir nas análises de MEV-EDS.

Ao Professor Guilherme Dotto, por colaborar na submissão do meu artigo.

Às minhas fiéis amigas Gabriela e Thamara, que sempre estiveram ao meu lado, me dando força em todos os momentos. Obrigada pela amizade!

A amiga e colega, Rejiane, por todos os momentos compartilhados, pelo apoio e incentivo incondicional. Por ser inspiração, exemplo de ser humano e profissional. Obrigada pela amizade, pelo carinho e pela presença em todos os momentos dessa caminhada.

Ao Professor Germano Possani e a Siara Silvestri por serem banca e avaliarem esse trabalho.

Ao Professor Sérgio Luiz Jahn, por presidir minha defesa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSM, aos queridos colegas e professores pelos conhecimentos e momentos compartilhados.

Aos demais funcionários do PPGEQ.

A CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

E a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para minha pós-graduação.

RESUMO

PREPARAÇÃO DE FERRO METÁLICO SUPOSTADO EM POLIETILENO PARA USO COMO CATALISADOR FLUTUANTE NA REAÇÃO FOTO-FENTON

AUTORA: Anelise Mossmann

ORIENTADOR: Edson Luiz Foletto

No presente trabalho, partículas de ferro zero-valente foram suportadas em polietileno de baixa densidade. O material produzido foi utilizado como catalisador flutuante na remoção do azo corante Ponceau 4R de uma solução aquosa via reação foto-Fenton heterogêneo. O material catalisador foi caracterizado por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e imagens fotográficas. No estudo foram analisadas diferentes variáveis de processo, como pH, concentração de peróxido de hidrogênio e de corante. Os resultados obtidos demonstraram excelente aderência do ferro zero-valente na superfície do pellet de polietileno. O catalisador flutuante apresentou atividade catalítica satisfatória, atingindo a descoloração total do corante em 15 min de reação. Observou-se ainda que o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e o oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) foram dominantes na reação. Destacam-se também outras vantagens da utilização do catalisador flutuante, tais como fácil separação da solução aquosa, boa estabilidade e possibilidade de reutilização, já que a eficiência de remoção do corante manteve-se alta após quatro ciclos sucessivos de utilização. Em um âmbito geral, esta pesquisa demonstrou o quão eficiente é a utilização de ferro zero-valente em reações foto-Fenton e ainda, que a proposta de catalisador flutuante desta pesquisa pode ser estimada como potencial alternativa para aplicação em remediações ambientais.

Palavras-chave: ferro zero-valente, foto-Fenton heterogêneo, polietileno de baixa densidade, catalisador flutuante, Ponceau 4R.

ABSTRACT

PREPARATION OF METALLIC IRON SUPPORTED IN POLYETHYLENE FOR USE AS A BUOYANT CATALYST IN PHOTO-FENTON REACTION

AUTHOR: Anelise Mossmann
ADVISOR: Edson Luiz Foletto

In the present paper, zero-valent iron particles were supported on low density polyethylene. The material produced was used as a buoyant catalyst in the removal of the Ponceau 4R azo dye from an aqueous solution via heterogeneous Photo-Fenton reaction. The catalyst material was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) coupled to X-ray dispersive energy (EDS) spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and photographic images. In the study were analyzed different process variables, such as pH, concentration of hydrogen peroxide and dye. The results showed excellent adhesion of zero valence iron to the polyethylene pellet's surface. The buoyant catalyst presented satisfactory catalytic activity, reaching total discoloration of the dye in 15 min of reaction. It was also observed that the hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) and singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) were dominant in the reaction. Other advantages of the buoyant catalyst, such as easy separation of the aqueous solution, good stability and possibility of reuse are also highlighted, since the dye removal efficiency remained high after four successive cycles of use. In general, this research demonstrated how efficient the use of zero-valent iron in photo-Fenton reactions is, and that the proposed buoyant catalyst of this research can be estimated as a potential alternative for application in environmental remediation.

Keywords: zero-valent iron, heterogeneous photo-Fenton, low density polyethylene, buoyant catalyst, Ponceau 4R.

LISTA DE FIGURAS

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 1 - Estrutura química do corante azo Ponceau 4R em sua forma neutra.	6
Figura 2 - Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.....	9

ARTIGO

Fig. 1. Chemical structure of the azo Ponceau 4R dye.....	24
Fig. 2. XRD pattern of ZVI sample.....	27
Fig. 3. FTIR vibrational spectrum of ZVI sample.....	28
Fig. 4. a) SEM image and (b) EDS analysis of ZVI sample.....	29
Fig. 5. Photograph of polyethylene pellet (left), pellet covered with ZVI before reaction (medium) and pellet covered with ZVI after four recycles (right).....	30
Fig. 6. Photographs showing the prepared buoyant catalyst (a) floating on the solution surface and (b) attracted by a magnet.....	31
Fig. 7. Ponceau 4R decolorization at different pH. (Dye concentration = $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 dosage = 2.0 mM).....	32
Fig. 8. Ponceau 4R decolorization at different H_2O_2 dosages. (Dye concentration = $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH = 3.0).....	35
Fig. 9. Ponceau 4R decolorization at different initial dye concentrations. (pH = 3.0, H_2O_2 dosage = 2.3 mM).....	36
Fig. 10. Effect of different scavengers on the Ponceau 4R degradation in the presence of LDPE-supported ZVI catalyst. (Dye concentration = $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH = 3.0, H_2O_2 dosage = 2.3 mM , BQ dosage = 0.05 mM , IPA dosage = 0.1 M , EDTA dosage = 0.05 mM , NaN_3 dosage = 0.43 mM).....	40

LISTA DE TABELAS

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 1 - Potencial oxidativo-redutivo dos oxidantes mais usuais.....	9
Tabela 2 - Principais reações envolvidas no processo Fenton.	11
Tabela 3 - Estudos que empregam ferro zero-valente para remediação de soluções aquosas contendo corantes.....	15
Tabela 4 – Estudos que utilizam materiais catalisadores suportados para aplicação em remediação de soluções aquosas contendo corantes.....	17

ARTIGO

Table 1. Decolorization efficiency and leaching of iron from catalyst after four consecutive cycles. (Dye concentration = $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH = 3.0, H_2O_2 dosage = 2.3 mM, reaction time = 15 and 60 min).....	37
Table 2. The efficiencies of Ponceau 4R decolorization for several processes. (Dye concentration = $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH = 3.0, H_2O_2 dosage = 2.3 mM, reaction time = 15 min).....	38

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
2.1	OBJETIVO GERAL	3
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1	CORANTES.....	4
3.1.1	Considerações gerais.....	4
3.1.2	Azo corante Vermelho Ponceau 4R	6
3.1.3	Tratamentos convencionais aplicados em efluentes contendo corantes.....	7
3.2	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	8
3.2.1	Considerações gerais.....	8
3.2.2	Sistema Fenton e foto-Fenton.....	10
3.3	UTILIZAÇÃO DE FERRO ZERO-VALENTE COMO CATALISADOR	14
3.3.1	Considerações gerais.....	14
3.3.2	Utilização de materiais poliméricos como suporte para catalisador flutuante	16
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
4.1	ARTIGO - PREPARATION OF POLYETHYLENE-SUPPORTED ZERO-VALENT IRON BUOYANT CATALYST AND ITS PERFORMANCE FOR PONCEAU 4R DECOLORIZATION BY PHOTO-FENTON PROCESS.....	20
5	CONCLUSÃO	50
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	51
	REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

Os inúmeros problemas ambientais que vivenciamos nos dias atuais são decorrentes dos maus hábitos da população mundial; além do uso desenfreado dos recursos hídricos, o crescimento das populações e suas necessidades de consumo promoveram a expansão industrial, em número, áreas de atuação e variedade de produtos. Entretanto, a disciplina e a preocupação com o meio ambiente não se fizeram presentes durante muitos anos.

A maioria dos processos industriais utiliza grandes volumes de água, e consequentemente a produção de rejeitos líquidos que, em geral, contém compostos tóxicos e/ou de difícil degradação é bastante elevada. É sabido, que os efluentes líquidos industriais contém uma ampla gama de poluentes orgânicos, e os corantes, em especial, integram uma parcela significativa destes poluentes.

Em um âmbito geral, os sistemas de tratamentos adotados pelas indústrias são bastante precários, bem como a fiscalização em relação ao descarte destes rejeitos. À vista disso, os incentivos à conscientização sobre a necessidade de conservação dos recursos hídricos apoiadas no estabelecimento de legislações e regulamentações, são mais rígidos e recorrentes a cada dia.

Atualmente existem mais de 100.000 corantes disponíveis comercialmente (SECCO, 2015). Dentro deste cenário, destacam-se os corantes sintéticos da classe azo, largamente utilizados e característicos pela presença de uma dupla ligação entre nitrogênios (N=N).

Via de regra, os azo corantes exibem estruturas complexas, que lhes configuram estabilidade química e fotolítica, e ainda resistência à ataques físico-químicos e biodegradação, tornando-os persistentes nos corpos receptores. Ainda que em baixas concentrações, a presença dos corantes nos efluentes é notoriamente perceptível e indesejável, ao passo que além do impacto visual, alguns corantes apresentam potencial mutagênico e cancerígeno.

A biota aquática também sofre diversas alterações, já que a presença da cor acaba por inibir a penetração da luz solar, afetando significativamente a atividade fotossintética, provocando redução do oxigênio dissolvido, colaborando também na eutrofização dos corpos d'água.

Neste contexto, a maioria das indústrias adotam processos de tratamento baseados principalmente em operações unitárias e sistemas físico-químicos. No entanto, existe uma urgência em desenvolver técnicas alternativas para remediação destes efluentes complexos que sejam rápidas, eficientes e de baixo custo. Processos que sejam capazes de converter

poluentes tóxicos em compostos inofensivos ou eliminá-los, ao invés de removê-las para outra fase; como ocorre nos tratamentos convencionais.

Diante desta perspectiva, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm sendo aplicados e se destacando como tecnologias emergentes, por degradarem, de maneira eficaz, uma ampla gama de poluentes orgânicos recalcitrantes, através da ação de fortes radicais oxidantes a base de oxigênio.

Um dos POAs mais atraentes é a reação heterogênea Fenton, onde utilizam-se catalisadores sólidos à base de ferro e consegue-se conciliar a fácil recuperação e posterior reutilização dos catalisadores. Na presença de luz (reação foto-Fenton), obtém-se um aumento significativo na eficiência de degradação do poluente. Portanto, esta é considerada uma alternativa viável e bem conceituada para suprimir os problemas expostos anteriormente.

As vantagens pertinentes ao sistema foto-Fenton podem ser ampliadas no que tange a busca por novos materiais catalisadores. Neste sentido, desde a década passada, há uma crescente atenção voltada à aplicação do ferro zero-valente (FZV/ Fe^0) em técnicas de remediação ambiental. Há grandes perspectivas na degradação de compostos organoclorados e nitrogenados quando utilizadas partículas de FZV. Elas se destacam por serem vantajosas para tratamentos foto-Fenton, dada sua alta ativação UV e excelente desempenho catalítico.

A fim de potencializar o desempenho da reação foto-Fenton, a proposta desta pesquisa é desenvolver um material catalisador flutuante utilizando técnicas simples e rápidas, através a impregnação de partículas de FZV em polietileno de baixa densidade (PEBD); material quimicamente inerte, mecanicamente estável e com alta durabilidade. Procurar-se-á investigar as propriedades desejáveis do FZV para sua aplicação como catalisador Fenton do corante alimentício Vermelho Ponceau 4R. E por fim, investigar a viabilidade de recuperação e reutilização do catalisador.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente estudo teve como objetivo geral preparar um catalisador flutuante, fazendo uso de partículas de Ferro Zero-Valente (FZV) suportadas em polietileno de baixa densidade (PEBD). Investigou-se a viabilidade de sua aplicação em processo foto-Fenton para o tratamento de efluente sintético contendo corante. O principal objetivo e diferencial deste trabalho foi propor uma metodologia simples, rápida e eficaz para a impregnação do catalisador no suporte polimérico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A fim de atender ao objetivo geral deste estudo, fez-se necessário o cumprimento dos seguintes objetivos específicos:

1. Apresentar metodologia simples e rápida de obtenção do catalisador flutuante.
2. Realizar caracterização físico-química do material catalisador impregnado no suporte polimérico através de técnicas de DRX (Difração de Raios-X), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (SEM-EDS).
3. Aplicar material sintetizado no descoramento de um efluente sintético contendo corante, utilizando o Processo Oxidativo Avançado foto-Fenton.
4. Alcançar a parcial ou total degradação do contaminante do efluente tratado.
5. Estudar a viabilidade de reutilização do catalisador na reação foto-Fenton.
6. Identificar as espécies reativas da reação foto-Fenton.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção, será apresentada uma revisão bibliográfica embasada em leituras especializadas, para melhor entendimento e contextualização da problemática abordada, contendo uma breve descrição sobre corantes sintéticos, evidenciando os azo corantes, em particular o Vermelho Ponceau 4R. Nesta perspectiva, são apresentados tópicos pertinentes ao tratamento de efluentes industriais líquidos contendo corantes via processos convencionais, até os Processos Oxidativos Avançados (POAs). Dentre os POAs, os sistemas Fenton e foto-Fenton heterogêneos são descritos em detalhes, conceitos e aplicações.

Introduz-se a utilização de Ferro Zero-Valente como potencial material catalisador, abordando principalmente suas propriedades e características e, sua aplicabilidade como catalisador flutuante, quando suportado em polietileno de baixa densidade. Aliado a isso, são referenciados também diferentes catalisadores e suportes poliméricos aplicados em POAs para remoção de corantes presentes em soluções aquosas encontradas na literatura.

3.1 CORANTES

3.1.1 Considerações gerais

Corantes são definidos como compostos químicos, aplicados em soluções tanto aquosas quanto em solventes e, que se fixam a um substrato (SECCO, 2015). Secco (2015) também sustenta a ideia de que para ser considerado ideal, um corante deve cumprir alguns requisitos, como ser estável a luz (principalmente a ultravioleta), aos processos de lavagem e a ação da água, bem como deve apresentar fixação uniforme com as fibras do substrato.

No que tange a sua classificação, os corantes são divididos inicialmente em dois grupos: orgânicos e inorgânicos. Esses dois grandes grupos também podem ser divididos em compostos naturais e sintéticos (SECCO, 2015).

As moléculas de corantes orgânicos são caracterizadas pela presença de estruturas funcionais (auxocromos), que são os grupos doadores e receptores de elétrons, e têm como principal função fixar a cor no substrato como, por exemplo, os grupos amino (NH_2), hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e sulfônico (SO_3H). Os átomos auxocromos são ligados a cromóforos, que são responsáveis pela cor que absorve a luz solar, e caracterizam-se pela presença de anéis aromáticos e ligações duplas conjugadas, sendo as mais comuns $>\text{C}=\text{C}<$, $>\text{C}=\text{O}$, $>\text{C}=\text{N}-$ e $-$

N=N-, esta última conhecida por caracterizar o grupamento azo (ligação dupla entre nitrogênios) (CHUNG, 2016; SECCO, 2015).

Os corantes pertencentes ao grupamento azo são atualmente o principal grupo de pigmentos sintéticos no mundo, sendo amplamente utilizados em diversos segmentos industriais, como indústria têxtil, curtumes, papel e celulose, indústria alimentícia, cosmética, de medicamentos, entre outras. Esta ampla aplicabilidade está vinculada a sua estrutura molecular, dada à presença de cadeias orgânicas aromáticas e uma variedade de outros átomos usados em sua síntese que atuam como estabilizadores da ligação $-N=N-$. Isto contribui para a durabilidade e versatilidade da molécula, configurando uma pigmentação mais duradoura e estável, bem como resistência ao oxigênio e variações de pH e temperatura (CHUNG, 2016).

As características que tornam a utilização dos azo corantes tão atrativa e difundem sua aplicação, são também causadoras de diversos problemas ambientais, além de estéticos. Isto se dá, por que durante os procedimentos de tingimento, ocorre uma grande perda das substâncias corantes junto à água de descarte, que podem acabar acumulando e aumentando gradativamente a concentração de corante e conseqüentemente a cor das correntes a serem despejadas nos corpos hídricos receptores (CHUNG, 2016; SECCO, 2015; BENINCA, 2012).

Uma vez que são resistentes a degradação pela luz e microorganismos, afetam diretamente no processo fotossintético das comunidades aquáticas, já que causam a obstrução da penetração e difusão da luz e também a solubilidade de gases no meio aquático. Junto a isso, os azo corantes vem sendo apontados como potenciais agentes tóxicos, mutagênicos e cancerígenos mesmo tendo contato indireto, devido a sua presença de longa data no ambiente (CHUNG, 2016; SECCO, 2015; UMPIERRES, 2017).

No Brasil, não há legislação vigente que estabeleça limites toleráveis de corantes nos efluentes. O controle de despejo é feito através do controle de cor de efluentes líquidos, de acordo com os padrões de qualidade dos corpos d'água que recebem estes despejos. Os padrões de qualidade para corantes encontram-se na Resolução Federal CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986. Por conseguinte, sabe-se que além de muitas indústrias fazerem o descarte de seus efluentes de maneiras impróprias, as que realizam algum tipo de tratamento (em sua grande maioria) contam com sistemas precários e muitas vezes ineficazes.

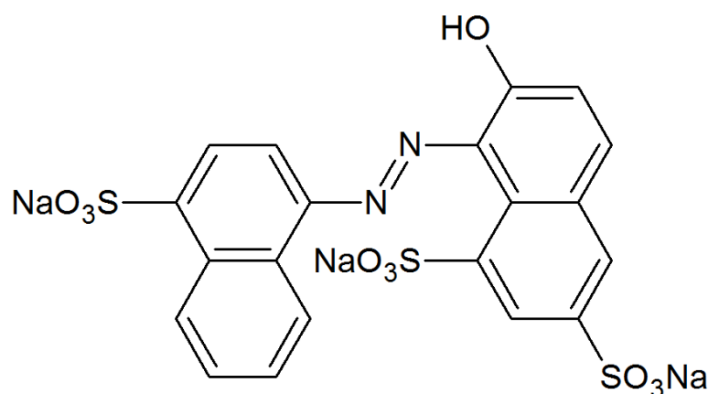
Considerando, portanto, a intensa atividade industrial, conciliada ao crescimento do consumo de água, decorrente dos hábitos populacionais, vê-se, cada vez com mais urgência, a necessidade de incentivos à conscientização sobre a necessidade de conservação dos recursos naturais. Bem como da implementação de regulamentações e políticas públicas voltadas para fiscalização do despejo correto desta classe de efluentes nos recursos hídricos. E por fim, do

investimento em pesquisas e desenvolvimento de tecnologias cada vez mais eficazes, simples e de fácil aplicação que consigam otimizar o tratamento e remediação dos mesmos.

3.1.2 Azo corante Vermelho Ponceau 4R

O corante Vermelho Ponceau 4R é um composto orgânico sintético artificial derivado do carbono. Sua massa molar é de $604.42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e sua fórmula molecular é $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_3\text{Na}_3$ (apresentada na Figura 1). Seu nome na IUPAC é sal trissódio de 1-(4-sulfo-1-naftilazo)-2-naftol-6,8-disulfonato. Também conhecido como Acid Red 18, New Coccine e Food Red 102 é um corante utilizado principalmente na indústria alimentícia, e também na indústria de cosméticos e medicamentos, a fim de conferir a cor vermelha ao produto final (BENINCA, 2012; TANAKA, 2006).

Figura 1 - Estrutura química do corante azo Ponceau 4R em sua forma neutra.



Fonte: (MOSSMANN et al., 2019).

O Ponceau 4R é um corante orgânico artificial que pertence ao grupamento azo, é solúvel em água e ligeiramente em etanol, também é estável na presença de luz, calor e ácidos. Devido a sua boa estabilidade, solubilidade e eficiência de coloração, é utilizado em diversos produtos alimentícios. Não agrega nenhum valor nutritivo aos alimentos e bebidas, apenas lhes confere cor, justificando seu uso como apelo comercial para venda dos produtos. (BENINCA, 2012; ZHANG et al., 2017).

No Brasil, o emprego do Ponceau 4R é permitido na fabricação de balas, caramelos, pastilhas, confeitos, sobremesas com ou sem gelatina, bebidas não alcoólicas a base de soja,

bebidas não alcoólicas, gaseificadas e não gaseificadas, e similares (ANVISA 1999 a, b, c; 2005; 2015). Porém em alguns países como Canadá, EUA, Dinamarca, Finlândia e Noruega seu uso é restringido (BENINCA, 2012; OLIVEIRA et al., 2011; TANAKA, 2006).

É listado como substância proibida pela FDA (Food and Drug Administration) (2011), órgão que regulamenta o uso de aditivos alimentares nos EUA. Estudos realizados por Arnold et al. (2012), McCann et al. (2007) e Stevens et al. (2011) relacionam o consumo de corantes artificiais, incluindo o Ponceau 4R, com alterações comportamentais em crianças, especialmente no diz respeito ao desenvolvimento de Transtorno de Déficit de Atenção e Hiperatividade (TDAH), asma e insônia.

3.1.3 Tratamentos convencionais aplicados em efluentes contendo corantes

Águas coloridas são comumente censuradas por motivos estéticos, o que sugere a necessidade de aplicações de tratamentos em efluentes (que contém corantes) previamente ao seu descarte. No entanto, o tratamento de um efluente colorido, vai além da eliminação da coloração. Tratando-se de corantes da classe azo, em especial, a dificuldade de sua remoção está vinculada à sua natureza recalcitrante, atribuída justamente a presença de grupos sulfonados e da ligação azo, o que acaba limitando sua biodegradação. Entende-se, portanto, a necessidade de que o processo de remoção de cor englobe também a degradação da molécula corante, total ou parcialmente, dando origem a outras moléculas de menor complexidade, para assim ser de fato tolerável para despejo no corpo hídrico receptor (BENINCA, 2012; SECCO, 2015; CHUNG, 2016).

Convencionalmente, a maioria das indústrias utilizam métodos de tratamento que abrangem sistemas físico-químicos e operações unitárias, tais como adsorção, coagulação química, lodo ativado, tratamentos biológicos (aeróbios e anaeróbios) floculação, precipitação, sedimentação, osmose reversa, filtração, entre outros. Todavia, grande parte dos processos citados, são de alto custo, demandam um tempo de operação considerável e ainda, produzem poluentes secundários. Já que basicamente fazem a transferência da molécula poluente de uma fase para outra, ao invés de destruí-la de fato (BENINCA, 2012; SECCO, 2015; SEVERO, 2015; UMPIERRES, 2017).

Neste sentido, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que têm atraído grande interesse tanto na comunidade científica quanto industrial nas últimas décadas. Estes processos vêm sendo utilizados na eliminação (mineralização) de uma ampla gama moléculas orgânicas poluentes de maneira efetiva e promissora.

3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

3.2.1 Considerações gerais

A demanda atual por tecnologias ambientalmente amigáveis impulsiona o desenvolvimento de rotas alternativas que reduzam ou evitem o consumo de produtos químicos e, minimizem a produção de resíduos tóxicos após o tratamento. Neste sentido, os Processos Oxidativos Avançados destacam-se, por serem considerados tecnologias promissoras e eficientes, pois oxidam os compostos orgânicos transformando-os em dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O) e ácidos minerais (FAST et al., 2017; SEVERO, 2015).

Os POAs, como citado anteriormente neste Capítulo, vêm numa crescente ascensão nos últimos anos, tanto no que diz respeito a sua aplicação, quanto ao desenvolvimento e otimização e, também pesquisas voltadas para esses processos.

Conforme Bolton et al. (1996) e Bolton et al. (2001), a maioria dos POAs disponíveis envolvem a geração *in situ* de poderosos oxidantes como por exemplo os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Eles são considerados uma classe importante de tecnologias que envolvem a aceleração da oxidação (e, portanto, a remoção) de uma ampla gama de contaminantes orgânicos recalcitrantes mesmo em baixas concentrações (ppm) e, normalmente ocorrem em condições ambientes de temperatura e pressão (OLIVEIRA, 2016; BENINCA, 2012).

Existem várias tecnologias de processos diferentes que são caracterizadas como POAs, os radicais hidroxila podem ser gerados a partir de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), ozônio (O₃), radiação ultravioleta (UV) ou por uma combinação destes, como por exemplo H₂O₂/UV, H₂O₂/O₃/UV, H₂O₂/O₃ ou O₃/UV e, da combinação de peróxido de hidrogênio com íons ferrosos no chamado Reagente de Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) (AMORIM, 2009; BOLTON et al., 2001; OLIVEIRA, 2016).

Essas tecnologias envolvem diferentes métodos de ativação, processos baseados em outras espécies oxidantes que favorecem os radicais sulfato ou cloreto e, podem potencialmente utilizar diferentes mecanismos de destruição orgânica, atribuindo assim uma grande versatilidade aos POAs (BABUPONNUSAMI E MUTHUKUMAR, 2014; BOLTON et al., 2001; HOU et al., 2015; MIKLOS et al., 2018) . A Tabela 1 apresenta o potencial de redução de alguns oxidantes.

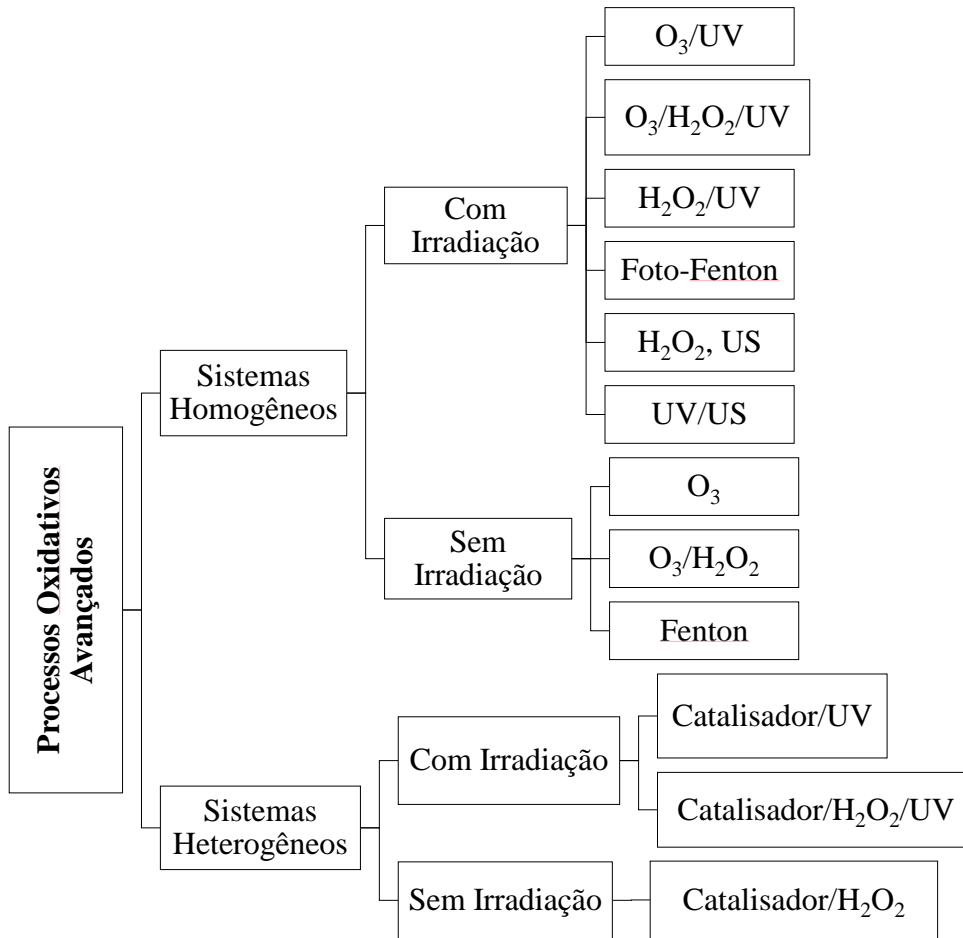
Tabela 1 - Potencial oxidativo-redutivo dos oxidantes mais usuais.

Oxidante	Potencial oxidante (V)
Flúor (F ₂)	3,03
Radical hidroxila (\cdot OH)	2,80
Oxigênio atômico (O)	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,77
Permanganato de potássio (KMnO ₄)	1,67
Dióxido de cloro	1,5
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Oxigênio (O ₂)	1,23
Bromo (Br ₂)	1,09

Fonte: (Adaptado BABUPONNUSAMI E MUTHUKUMAR, 2014).

Os POAs convencionais são classificados de acordo com a fase reativa: homogênea e heterogênea. No sistema homogêneo, o meio catalisador apresenta apenas uma fase, enquanto que no sistema heterogêneo o meio reacional está na fase líquida ou gasosa e o catalisador na fase sólida (OLIVEIRA, 2016). Alguns POAs convencionais, característicos por utilizarem em particular o agente radical hidroxila, são apresentados na Figura 2 que segue.

Figura 2 - Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.



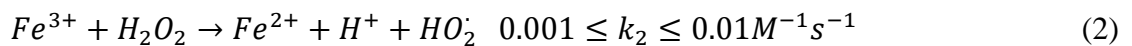
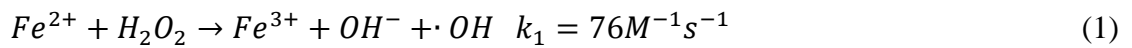
Fonte: (Adaptado BABUPONNUSAMI E MUTHUKUMAR, 2014; LU et al., 1994).

Dos POAs apresentados na Figura 2, destaca-se a reação Fenton, um sistema homogêneo, mas que pode ser empregado em meio heterogêneo, como uma alternativa promissora e, é o foco da presente pesquisa. À vista disso, os processos oxidativos avançados Fenton e foto-Fenton serão abordados mais detalhadamente no tópico que segue.

3.2.2 Sistema Fenton e foto-Fenton

O primeiro relato sobre a utilização de sais ferrosos (Fe^{2+}) para ativação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ocorreu em 1894, por H.J.H. Fenton, aplicado na oxidação de ácido tartárico, dando origem ao processo Fenton (BABUPONNUSAMI E MUTHUKUMAR, 2014; BENINCA, 2012; DEVI et al., 2016). E este, nas últimas décadas, tem se tornado cada vez mais atrativo entre os POAs, dada sua simplicidade, baixo custo, disponibilidade, baixa toxicidade dos reagentes, além de ser um dos métodos mais eficazes para a degradação dos poluentes orgânicos persistentes (POP) presentes nas águas residuais.

A reação Fenton tradicional homogênea é conhecida pela oxidação catalítica de compostos orgânicos através da reação do H_2O_2 como oxidante e íons de ferro como catalisador para formar espécies altamente ativas e, principalmente, não-seletivas, principalmente radicais hidroxila, com potencial de oxidação 2,8V, a partir de um mecanismo de Haber-Weiss (representado nas Eqs. 1 e 2), sob condições ácidas de pH (pH~3) (SECCO, 2015; HOU, 2015; POURAN et al., 2014).

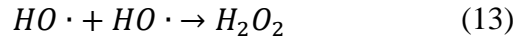
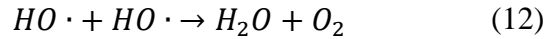
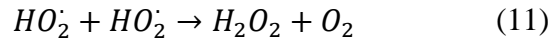
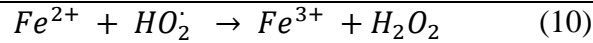


Estas equações descrevem o mecanismo básico do sistema Fenton. Onde na Eq. 1 ocorre a oxidação dos íons ferrosos a férricos para decomposição do H_2O_2 em radicais hidroxila e na Eq. 2, o excesso de H_2O_2 acarreta na redução dos íons férricos para formarem novamente íons ferrosos, e outros radicais (BABUPONNUSAMI E MUTHUKUMAR, 2014; HOU et al., 2015; MUNOZ et al., 2015).

Entretanto, o processo é muito mais complexo e inclui muitas outras reações, que podem ser classificadas em três processos de radicais livres: iniciação (Eqs. 1 e 2), propagação (Eqs. 3-6), e terminação (Eqs. 7-13), conforme a Tabela 2:

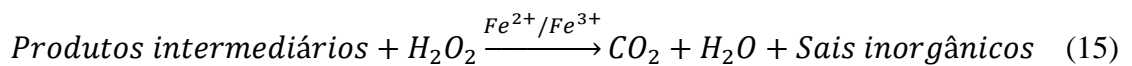
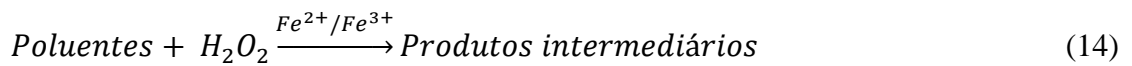
Tabela 2 - Principais reações envolvidas no processo Fenton.

	Reação	Eq.
Propagação	$H_2O_2 + HO\cdot \rightarrow HO_2\cdot + H_2O$	(3)
	$RH + HO\cdot \rightarrow R\cdot + H_2O$	(4)
	$R\cdot + Fe^{2+} \rightarrow RH + Fe^{3+}$	(5)
	$R\cdot + Fe^{3+} \rightarrow R^+ + Fe^{2+}$	(6)
Terminação	$R\cdot + R\cdot \rightarrow R-R$	(7)
	$Fe^{3+} + HO_2\cdot \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$	(8)
	$Fe^{2+} + HO\cdot \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$	(9)



Fonte: (Adaptado MUNOZ et al., 2015).

As Eqs. 14 e 15 que seguem representam, de maneira geral, a degradação de poluentes e a formação de espécies intermediárias, que podem ser ainda oxidadas até CO_2 , H_2O e sais inorgânicos através do processo Fenton (MUNOZ et al., 2015; SECCO, 2015):



Além da geração de radicais livres, outros dois determinantes da reação Fenton são a quantidade de peróxido de hidrogênio e o pH. Processos Fenton são fortemente dependentes do pH da solução, a faixa ótima é estabelecida entre de 2,5-3,0 (independentemente do substrato alvo). A pHs mais elevados, a atividade do reagente de Fenton é reduzida, devido à formação de precipitado de óxido férrico, onde menos radicais hidroxila são gerados (e seu potencial de oxidação do $\cdot OH$ é reduzido). Do contrário, em valores de pH muito baixos, a alta concentração de H^+ pode promover o sequestro de $\cdot OH$, reduzindo também a eficiência da reação (BABUPONNUSAMI E MUTHUKUMAR, 2012; 2014; DU et al., 2017; GAMA, 2012; SEVERO, 2015; WANG et al., 2016).

A concentração de peróxido de hidrogênio também desempenha um papel importante na eficiência geral do processo de degradação. Em um meio com excesso de peróxido de hidrogênio pode ocorrer à eliminação dos radicais $\cdot OH$, bem como a formação indesejada do radical hidroperoxila ($HO_2 \cdot$), que possui um menor potencial de oxidação ($E^\circ = 1,24$ eV). Além disso $\cdot OH$, em um meio de excesso de peróxido, tem a tendência de recombinar-se e reagir (BABUPONNUSAMI E MUTHUKUMAR, 2012; 2014; GAMA, 2012; SEVERO, 2015; WANG et al., 2016, ZHA, et al., 2014).

Portanto, embora a reação de Fenton tenha provado ser um dos métodos mais eficazes para degradar poluentes orgânicos recalcitrantes em águas residuais, existem algumas limitações no sistema tradicional homogêneo. i) a dependência de um sistema com faixa bastante restrita de pH (ácido), para evitar precipitação do ferro como hidróxido em reação aquosa; ii) a produção de lodo de hidróxido férrico no processo necessita uma operação de separação adicional para sua remoção, além de dificultar a recuperação do catalisador; iii) os custos relacionados ao peróxido de hidrogênio, bem como a acidificação e subsequente neutralização podem limitar a aplicação dos sistema Fenton homogêneo em escala industrial. (DEVI et al., 2016; HOU et al., 2015; POURAN et al., 2014).

Algumas dessas limitações podem ser superadas, empregando o sistema Fenton em meio heterogêneo. Em sistemas heterogêneos, utilizam-se partículas de catalisador na forma de pós finamente divididos ou nano-estruturados que podem ser suportados em uma matriz sólida, por meio de imobilização de íons de ferro ou de óxidos de ferro sobre suportes, os quais podem ser aplicados diretamente na reação química (OLIVEIRA, 2016).

Neste contexto, o uso de catalisadores sólidos na chamada oxidação heterogênea de Fenton é uma alternativa promissora. Dentre as principais vantagens de se utilizar a tecnologia é que esta não gera lodo, e assim, não são necessários processos de tratamento posteriores. Já que, as partículas a base de ferro, por terem propriedades magnéticas, podem ser separadas e recuperadas ao final do tratamento por campo magnético. O que vem a possibilitar, além da recuperação, a reutilização do catalisador. Mantendo também a eficácia da reação em uma faixa um pouco mais ampla de pH (ANCHIETA, 2015; MUNOZ et al., 2015; POURAN et al., 2014).

No entanto, a reação heterogênea possui uma taxa de reação mais lenta em relação à homogênea, devido à presença de uma pequena fração de ferro na superfície do catalisador (POURAN et al., 2015). Com base nesta perspectiva, tem-se como alternativa a utilização de um processo foto-Fenton heterogêneo.

Na reação foto-Fenton, ocorre a combinação dos reagentes Fenton com irradiação de luz UV-Vis (podendo ser solar ou uma fonte de luz artificial). Esta combinação colabora positivamente na eficiência da oxidação de compostos, pois a taxa de decomposição é acelerada na presença da radiação UV-Vis. Visto que durante a reação foto-Fenton tem-se a geração adicional de radicais $\cdot\text{OH}$ através de reações de regeneração entre os íons ferrosos e férricos e peróxido de hidrogênio (Eq. 16) e, também, através da fotólise do peróxido de hidrogênio (Eq. 17). (BABUPONNUSAMI E MUTHUKUMAR, 2014; POURAN et al., 2015).



Além da taxa de oxidação mais alta, há uma queda considerável na utilização total de ferro e também na geração de lodo no foto-Fenton em comparação com a reação de Fenton, bem como ocorre uma redução no consumo excessivo de oxidantes como o peróxido de hidrogênio (DEVI et al., 2016; POURAN et al., 2015).

Ao tratar-se dos catalisadores heterogêneos, é ampla a gama de materiais que têm sido utilizados em sistemas Fenton/foto-Fenton, entre eles, tem-se o ferro zero-valente. Por tratar-se de material utilizado nesta pesquisa, no tópico a seguir será abordado, mais detalhadamente, a utilização do mesmo como catalisador heterogêneo em sistema foto-Fenton.

3.3 UTILIZAÇÃO DE FERRO ZERO-VALENTE COMO CATALISADOR

3.3.1 Considerações gerais

O ferro zero-valente é um material vantajoso para tratamentos foto-Fenton, dada sua alta ativação UV e ótimos desempenhos catalíticos. É considerado um material apto para remoção de uma ampla gama de poluentes devido sua alta reatividade, contemplando metais pesados, corantes, fármacos, nitratos, entre outros; é menos tóxico quando comparado a outros materiais e ainda, é mais econômico, visto seu baixo custo e ampla disponibilidade e, é adequado para aplicações ambientais, pois permite trabalhar com uma produção muito menor de resíduos (BARNDÖK et al., 2016; BLANCO et al., 2016; EZZATAHMADI et al., 2017; RAMAN e KANMANI, 2016; TAN et al., 2015).

A utilização de ferro zero-valente (FZV) para remediação de corantes foi iniciada por Chen em 2004, que aponta o material como um poderoso agente redutor e doador de elétrons. A aplicação do FZV na degradação de corantes está recebendo grande atenção nos últimos anos, pois as partículas de FZV são altamente reativas ao poluente. (EZZATAHMADI et al., 2017; RAMAN e KANMANI, 2016).

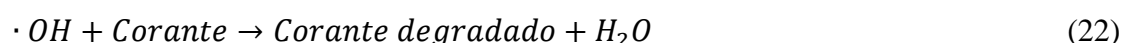
Uma variedade de mecanismos de remoção de poluentes tem sido usada para materiais FZV, incluindo degradação redutiva, precipitação, adsorção e degradação oxidativa. As partículas FZV são boas doadoras e as moléculas de corante são excelentes receptores de

elétrons. Portanto, o FVZ atua transferindo os elétrons para os poluentes, transformando-os em espécies menos tóxicas ou não tóxicas. O processo clássico de Fenton é caracterizado pela reação de íons Fe^{2+} com H_2O_2 para geração de radicais que irão, por conseguinte, degradar os poluentes orgânicos recalcitrantes. O ferro zero-valente é facilmente oxidado para o íon Fe^{2+} na presença de oxidantes. (BARNDÖK et al., 2016; DEVI et al., 2009; EZZATAHMADI et al., 2017).

Devi et al. (2009), destacam uma série de mecanismos de reações possíveis com a interação FZV/ H_2O_2 em processos oxidativos avançados. Em sua generalidade, algumas delas são apresentadas abaixo (Eq. 18-21):



Os radicais gerados durante processo de redução reagem com moléculas de corante para induzir a quebra da ligação cromóforo (-N=N-). As partículas FZV também atuam na ligação auxocromo para descolorir as moléculas de corante e os compostos orgânicos intermediários resultantes, como CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (Eq. 22) (EZZATAHMADI et al., 2017; DEVI et al., 2009; SATAPANAJARU et al., 2011).



A Tabela 3, a seguir, exhibe alguns estudos disponíveis na literatura que trazem a utilização de FZV em remediações de corantes de soluções aquosas.

Tabela 3 – Estudos que empregam ferro zero-valente para remediação de soluções aquosas contendo corantes.

Corante	pH	% Remoção da cor	Tempo de Reação	Referência
Vermelho Ácido 18	3,0	Total descoloração	15 min	Barbusiński e Majewski, 2003

visual alcançada				
Alaranjado de Metila	3,0	100 %	16 min	Devi et al., 2009
Azul Reativo MR				
Remazol	2,0-12,0	97 %	15 min	Dutta et al., 2016
Brilhante Laranja 3RID				
Alaranjado de Metila	4,0-9,0	90-100 %	10-60 min	Fan et al., 2009
Alaranjado de Metila	-	100 %	3 min	Haji et al., 2011
Preto Reativo 5				
Vermelho Reativo 198	3,0	100 %	120 min	Satapanajaru et al., 2011
Alaranjado de Metila	3,19-3,33	47-61 %	-	Shahwan et al., 2011
Azul de Metileno	3,11-3,30	86-96 %	-	
Preto Ácido 24	-	100 %	10 min	Shu et al., 2009
Alaranjado de Metila	3,0	99 %	10 min	Tantiwa et al., 2013

Fonte: (O AUTOR).

Outra peculiaridade do FZV, é que suas partículas agregam-se rapidamente devido à sua área de superfície altamente reativa, sendo favoráveis à imobilização em suportes, melhorando assim sua estabilidade (EZZATAHMADI et al., 2017; RAMAN E KANMANI, 2016).

3.3.2 Utilização de materiais poliméricos como suporte para catalisador flutuante

Catalisadores flutuantes podem ser aplicados para remediações *in loco*, ou seja, diretamente nos reservatórios de águas residuais contaminados, sem qualquer equipamento ou instalação especial. Também podem ser utilizados para a remoção de contaminantes orgânicos

insolúveis em suspensão de maneira mais eficiente, uma vez que potencializa a utilização de luz (devido à sua capacidade de flutuação) e a oxigenação do catalisador pela proximidade com a interface ar/água. Além de serem promissores na viabilização de sua fácil recuperação e reutilização sem perda significativa de material, bem como atividade catalítica, reduzindo, subsequentemente, custos operacionais (HAN e BAI, 2010; MAGALHÃES et al., 2011; SINGH et al., 2013).

O material a ser utilizado como suporte para impregnação do catalisador necessita, entretanto, apresentar algumas características para tal aplicabilidade: afinidade com o material catalisador, não afetar atividade catalítica no processo de fixação, apresentar estabilidade para utilização em longo prazo e à degradação por radicais oxidativos e, por fim, evitar que ocorra lixiviação do catalisador durante a reação (FABIYI e SKELTON, 2000; SINGH et al., 2013).

Os materiais poliméricos são, portanto, potenciais suportes para catalisadores flutuantes. São materiais quimicamente inertes, mecanicamente estáveis e com alta durabilidade; são baratos e prontamente disponíveis; sendo termoplásticos, possuem propriedades que aumentam a capacidade de revestimento através de métodos simples; geralmente apresentam alta resistência à radiação UV e não sofrem oxidação rapidamente e, em sua maioria, estão disponíveis na densidade de 0,9-2,0 g.cm⁻³ viabilizando o desenvolvimento de catalisadores flutuantes (FABIYI e SKELTON, 2000; MAGALHÃES et al., 2011; SHAN et al., 2010; SINGH et al., 2013).

Magalhães et al. (2011), sugere que o polietileno de baixa densidade é um suporte adequado para tais aplicações, uma vez que é um material inócuo, com boa estabilidade química, mecânica e térmica; além de ser um material hidrofóbico.

A título de conhecimento, a Tabela 4 a seguir apresenta alguns estudos que trazem o FZV, bem como o dióxido de titânio (TiO₂) (material catalisador comumente utilizado), suportados em materiais poliméricos ou não. Destaca-se que até o momento da presente pesquisa não foram encontrados estudos que tragam o FZV suportado em PEBD.

Tabela 4 – Estudos que utilizam materiais catalisadores suportados para aplicação em remediação de soluções aquosas contendo corantes.

Suporte	Catalisador	Corante	Processo	Eficiência de descoloração	Referências
<i>Pellets</i> de	TiO ₂	Azul de	Aplicação	100 % - 150	Magalhães et al.,

PEBD		Metileno	de radiação	min/240 min	2011
			UV		
			artificial		
			e solar		
Biopolímero	FZV	Amarelo Ácido 17	Catálise	97,8% - 100 min	Rakhshae, 2011
Resina	FZV	Ácido Azul 113	Somente catalisador	100 % - 60 min	Shu et al., 2010
Celulose	FZV	Alaranja do de metila		62,5-66,4 % - 60 min	Wang et al., 2015
		Azul de Metila	Catálise	93,1-94,1 % - 60 min	
		Azul de Metileno		74-80,9 % - 60 min	
		Laranja Ácido 7		82,5-88 % - 60 min	
Resina	FZV	Laranja Ácido 7	Catálise	70-85% - 6 min	Zhao et al., 2008

Fonte: (O AUTOR).

Neste trabalho, descreve-se, portanto, a obtenção de um catalisador flutuante por um processo simples, utilizando catalisador ferro zero-valente e polietileno de baixa densidade como suporte flutuante.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussões deste trabalho estão apresentados na forma de um artigo, o qual foi publicado no periódico "Journal of Environmental Chemical Engineering", <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102963>. O artigo encontra-se estruturado de acordo com a formatação do periódico.

ARTIGO - PREPARATION OF POLYETHYLENE-SUPPORTED ZERO-VALENT IRON BUOYANT CATALYST AND ITS PERFORMANCE FOR PONCEAU 4R DECOLORIZATION BY PHOTO-FENTON PROCESS.

4.1 ARTIGO - PREPARATION OF POLYETHYLENE-SUPPORTED ZERO-VALENT IRON BUOYANT CATALYST AND ITS PERFORMANCE FOR PONCEAU 4R DECOLORIZATION BY PHOTO-FENTON PROCESS

Anelise Mossmann¹, Guilherme Luiz Dotto^{1,*}, Dachamir Hotza², Sérgio Luiz Jahn¹, Edson Luiz Foletto¹

¹ Department of Chemical Engineering, Federal University of Santa Maria (UFSM), 97.105-900, Santa Maria, RS, Brazil

²Graduate Program in Materials Science and Engineering (PGMAT), Federal University of Santa Catarina (UFSC), 88.040-900, Florianópolis, SC, Brazil

* E-mail: guilherme_dotto@yahoo.com.br

Highlights

- A novel polyethylene-supported zero-valent iron buoyant catalyst was developed.
- The new catalyst was tested for the treatment of a colored effluent by photo-Fenton.
- Total decolorization of Ponceau 4R dye was attained at 15 min of reaction.
- The buoyant catalyst exhibited easy separation, good stability and recyclability.

Abstract

In this work, zero-valent iron powders were supported onto polyethylene pellet using thermal attachment method at low temperature (120 °C). Polyethylene-supported zero-valent iron was used as a photo-Fenton buoyant catalyst for the removal of Ponceau 4R dye from aqueous solution under visible light. The material was characterized by X-ray diffraction (XRD),

scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and photographic images. Through the results, excellent adherence of zero-valent iron powders onto the polyethylene pellet surface was obtained. The material showed satisfactory catalytic activity, reaching total decolorization of Ponceau 4R dye at 15 min of reaction. In addition, the buoyant catalyst exhibited other advantages such as easy separation from aqueous solution, good stability and recyclability. Therefore, this research exhibited the great potential of polyethylene-supported zero-valent iron as a photo-Fenton buoyant catalyst to apply in environmental remediation.

Keywords: photo-Fenton, Ponceau 4R, zero-valent iron, polyethylene, buoyant.

1. Introduction

Organic dyes are widely used in various industrial segments such as textile, pharmaceutical and food industries, cosmetics and leather industry. The dyes that present azo group (N=N), in particular, are part of a significant portion of those used in the industries currently [1, 2]. They usually exhibit complex structures, which give them great stability against physical-chemical attacks and biodegradation, which makes them persistent in water bodies. This significantly affects aquatic photosynthetic activity, due to the reduction of light penetration and consequently of dissolved oxygen, and also contributes to the eutrophication of water bodies [3-7]. Azo dyes may also present toxic potential, carcinogenic agents and mutagenic effects to humans [1,7].

Among the conventional techniques used in remediation of wastewater containing organic pollutants, especially colored effluents, the Advanced Oxidative Processes (AOPs)

have emerged as promising alternative technologies for efficient elimination of the organic pollutant molecules from aqueous solution [8,9].

The heterogeneous Fenton reaction is one of the most interesting AOPs, where iron-based catalysts such as FeOOH and Fe-based metal-organic frameworks in presence of hydrogen peroxide generates highly reactive and nonselective $\bullet\text{OH}$ radicals, which have powerful oxidizing ability and efficiency to degrade the persistent and nonbiodegradable organic molecules from aqueous solution. In addition, the catalysts can be easily separated from the treated wastewater for subsequent reuse [8]. In the presence of light (photo-Fenton reaction), the rate and efficiency of the pollutant degradation is significantly increased [2,10-15].

Recently, Raman and Kanmani [4] presented a review highlighting the use of zero-valent iron (ZVI/Fe^0) as a potential catalyst material used for the dyes degradation. In the current decade, the use of ZVI has received increasing attention to its application in environmental recovery techniques, being more precisely, in the dyes degradation. [4,16]. Due to its high activation by the light irradiation, excellent catalytic performances and high reactivity to the pollutants, ZVI particles are able to remove different types of contaminants, such as, heavy metals, dyes, drugs, phenol and nitrate, are less toxic when compared to other analogous materials used in dye degradation, and also because they are more affordable [16-18].

Another attractive feature of the ZVI is that its particles rapidly aggregate due to their highly reactive surface area, being favorable to immobilization on supports, thus improving their stability [4]. The substrates inclusion can give the catalyst material greater efficiency in photo-Fenton systems (particularly), since it favors light activity in the reaction and provides greater contact with the pollutant molecules. In addition, it ensures a minimization of material loss due to its easy retrieval and application and subsequently reduce operating costs [6,19].

A material which will support the catalyst impregnation has to present characteristics for such applicability, such as, affinity with the catalyst material, does not affect catalytic activity in the impregnation process, has stability for long-term use and, finally, prevent that the catalyst being leached during the reaction [6]. In this sense, the polymers have characteristics that make them feasible to be used as carriers for catalysts, since they are chemically, mechanically stable and high durability inert materials, are cheap and readily available, and being thermoplastic, have thermo-softening properties that increase the coating capacity by simple methods. In addition, many have high resistance to UV radiation and do not undergo oxidation rapidly and are mostly available in the density of $0.9\text{-}2.0\text{ g cm}^{-3}$, allowing the development of floating catalysts [6,20,21].

In order to associate all these relevant characteristics, this work aimed to develop a floating catalyst using ZVI particles supported on low density polyethylene (LDPE). It was investigated the feasibility of its application in photo-Fenton process for the treatment of synthetic effluent containing dye.

2. Material and Methods

2.1 Materials

Low density polyethylene (LDPE) pellets were used as support for zero-valent iron (ZVI/Fe⁰). ZVI sample (CAS number: 7439-89-6; molecular weight of $55.85\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) was supplied by Merck Millipore. The model molecule used was a commercial food dye, Ponceau 4R (trisodium 2-hydroxy-1-(4-sulphonato-1 naphthylazo)-naphthalene-6,8-disulphonate, azo dye (also known as Acid Red 18); color index (C.I) 16255; molecular weight of $604.42\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

¹); it was purchased from Duas Rodas Ltda (Brazil). The chemical structure of Ponceau 4R is illustrated in Fig. 1.

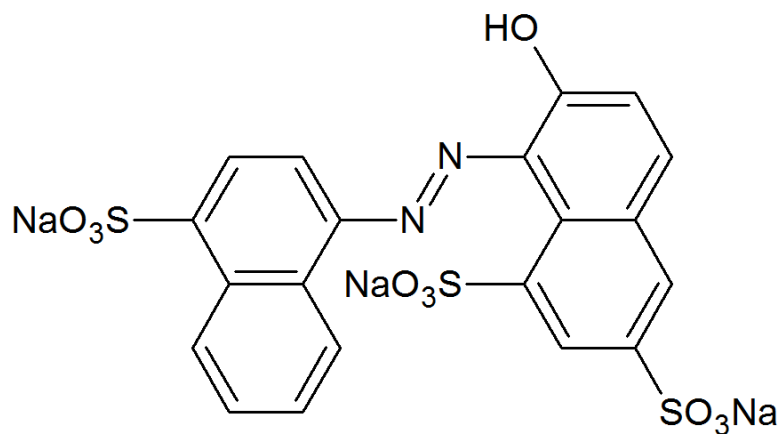


Fig. 1. Chemical structure of the azo Ponceau 4R dye.

2.2 Preparation of LDPE-supported ZVI buoyant catalyst

The LDPE-supported ZVI buoyant catalyst was prepared by heat treatment, and the procedure for fixing ZVI onto the LDPE pellet occurred as follows: the LDPE pellets were placed in crucibles and covered by the ZVI powder. The crucibles were then put in an oven at 120 °C (LDPE melting point) in order to adhere the ZVI particles on the surface of polyethylene pellets. After 180 min, the crucibles were taken out and allowed to cool at room temperature. Once cooled sufficiently, it was then mechanically sealed and residual ZVI powder was washed and rinsed off using distilled water.

2.3 Characterization of ZVI

The X-ray diffraction (XRD) was used to identify the crystalline phase structure of ZVI. XRD was performed on a Rigaku MiniFlex 300 diffractometer with a Cu-K α

($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) radiation source, 30 kV, 10 mA. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) measurements of ZVI were carried out by a Shimadzu IR-Prestige-21 spectrometer. FTIR spectra were measured in the range of 4500 to 500 cm^{-1} . The morphology of the sample was observed by field emission gun scanning electron microscopy (SEM-FEG, Carl Zeiss, Sigma 300 VP). Elemental analysis was done using Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) attachment to SEM. Photographic images obtained by a digital camera were also used to characterize the materials.

2.4 Reaction apparatus, experimental essays and analytical procedures

The simulated wastewater was prepared by dilution of commercial dye Ponceau 4R onto distilled water. The dye aqueous solution was subjected to photo-Fenton treatment. A glass batch reactor (150 mL capacity, 8 cm inner length, 5 cm inner diameter) opened to the atmosphere at room temperature, and irradiated by spiral commercial fluorescent lamp (85 W, Empalux, *luminous efficacy* of 65 lumens/W) was employed in experiments. The lamp was fixed 10 cm above the surface of the aqueous solution. In a typical experiment, the reactor was charged with one unit of catalyst (LDPE-supported ZVI) and 50 mL of aqueous solution, kept under continuous magnetic and continuous stirring in dark to attain the adsorption equilibrium. After the adsorption stage, H_2O_2 was added to the solution as an oxidant agent. Then, the suspension was irradiated by the lamp to initiate the photo-Fenton reaction. Throughout the process, aliquots were collected at set times intervals (15 min). Photo-Fenton experiments were conducted using different reaction conditions: variation of pH (from 2.5 to 3.0) and at pH = 8.35 (natural pH of solution), variation of H_2O_2 (30 % v/v) dosage (from 1.1 to 3.4 mM) and variation of initial dye concentration (from 50 to 150 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). The experiments were developed in order to evaluate the effects of these parameters on the dye

degradation process. The initial pH of the solution was adjusted by adding H₂SO₄ 0.1 M. Lastly, the recyclability of the LDPE-supported ZVI catalyst was studied in order to verify its efficiency and stability on the dye decolorization after four consecutive tests. The stability of catalyst was determined from the Fe leached content (in terms of Fe²⁺ and Fe³⁺) in the solution by flame atomic absorption spectrometry (Agilent 240FS).

The dye concentration in the collected aliquots was determined by the absorbance reading on an UV-Vis spectrophotometer (Kasuki, IL-226-NM), at the wavelength of maximum absorbance ($\lambda_{max} = 508$ nm). The dye removal efficiency in terms of decolorization (%*D*) was defined by Equation (1):

$$\%D = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Where, C_0 is the initial dye concentration and C_t is the dye concentration at reaction time t .

The radical scavengers isopropanol (IPA), benzoquinone (BQ), sodium azide (NaN₃) and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) were used in order to identify the reactive species generated during the degradation process of Ponceau 4R, such as hydroxyl radical (\bullet OH), singlet oxygen (¹O₂), superoxide radicals (\bullet O₂⁻) and holes (h⁺).

3. Results and discussion

3.1 Characteristics of ZVI

The XRD pattern of the ZVI sample is shown in Fig. 2. The structure analysis of the ZVI particles reveals characteristics broad peaks at $2\theta = 44.65^\circ$, 64.98° and 82.28° , indicating

that the zero-valent iron is predominantly present in the sample [22-24]. These peaks represent a BCC structure (Body-centered Cubic Crystal), Fe^0 (110), BCC Fe^0 (200), and BCC Fe^0 (211), respectively, and reveal the disordered Fe^0 present in the samples on a broad peak [23,25]. Also, no signal corresponding to iron oxide with 2θ value at 36° was observed [22], confirming the purity of the sample.

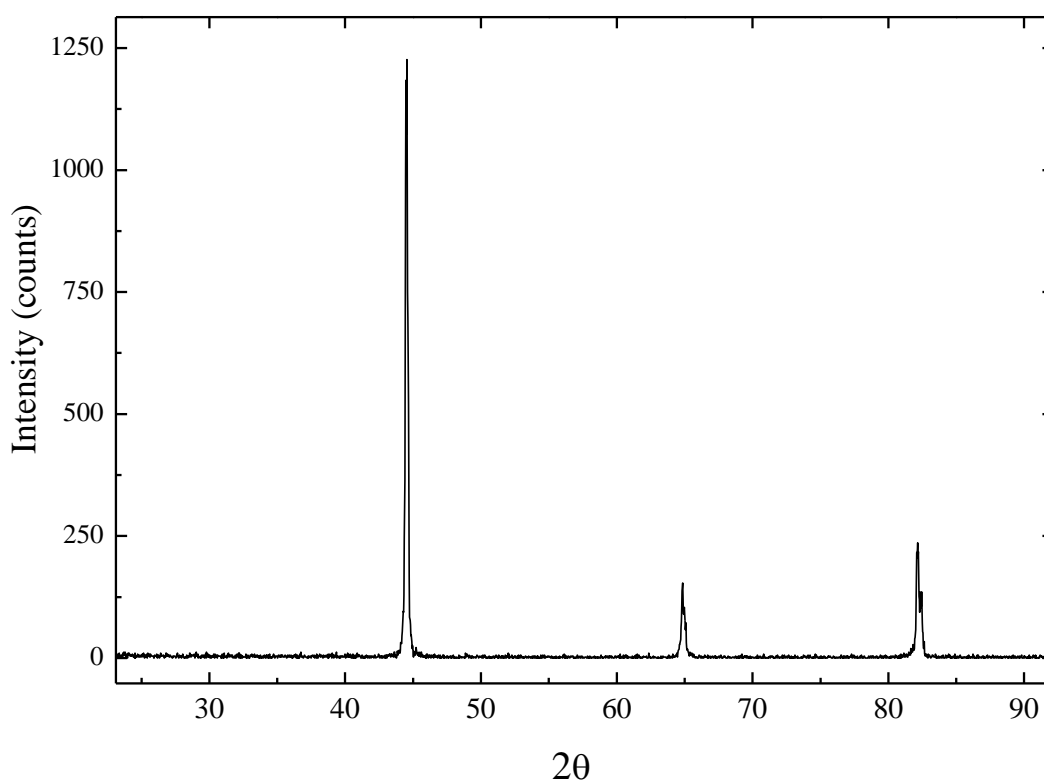


Fig. 2. XRD pattern of ZVI sample.

FTIR spectrum of the ZVI is displayed in Fig. 3. Bands at 3437 cm^{-1} and 1642 cm^{-1} corresponds to OH^- vibrations of surface adsorbed moisture from atmosphere [26-28]. Band at 1054 cm^{-1} indicates the presence of $\gamma\text{-FeOOH}$ -lepidocrocite from oxidation of zero-valent iron in moisture [11,29], whereas the band at 630 cm^{-1} can be assigned to the Fe-O stretching mode [30].

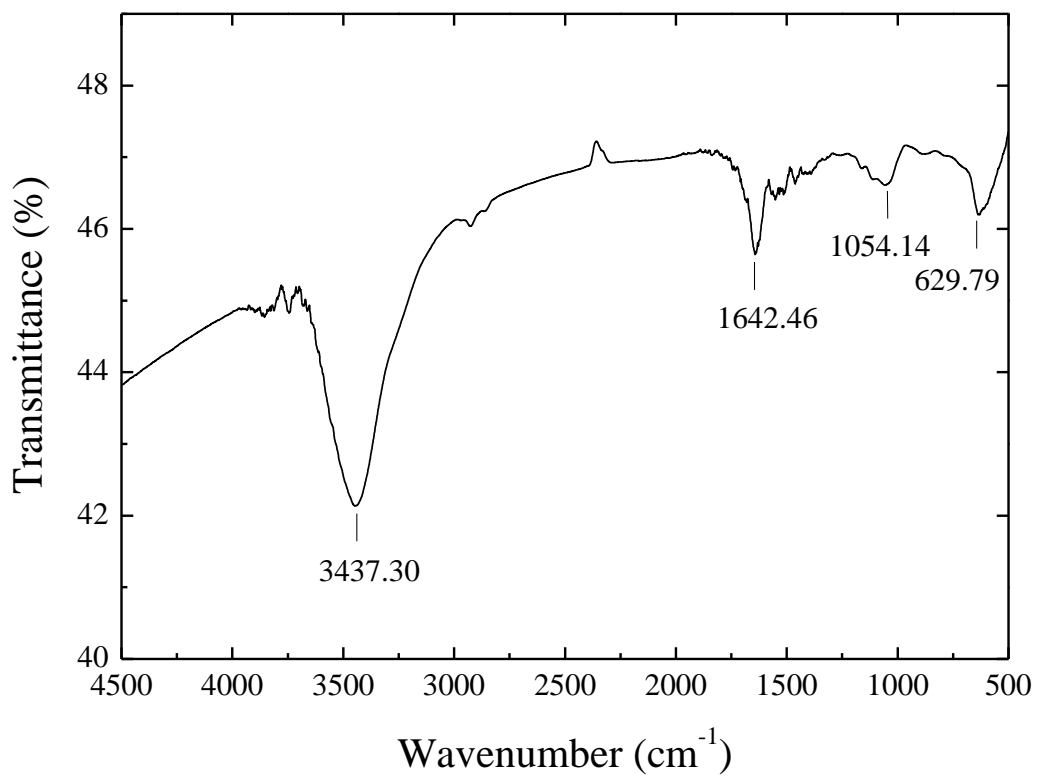


Fig. 3. FTIR vibrational spectrum of ZVI sample.

Fig. 4 shows SEM image of ZVI particles and chemical composition from EDS analysis. From Fig. 4a, particles with spherical shape and different sizes (below 100 μm) can be observed. From EDS analysis (Fig. 4b), Fe is the unique metallic constituent of the sample.

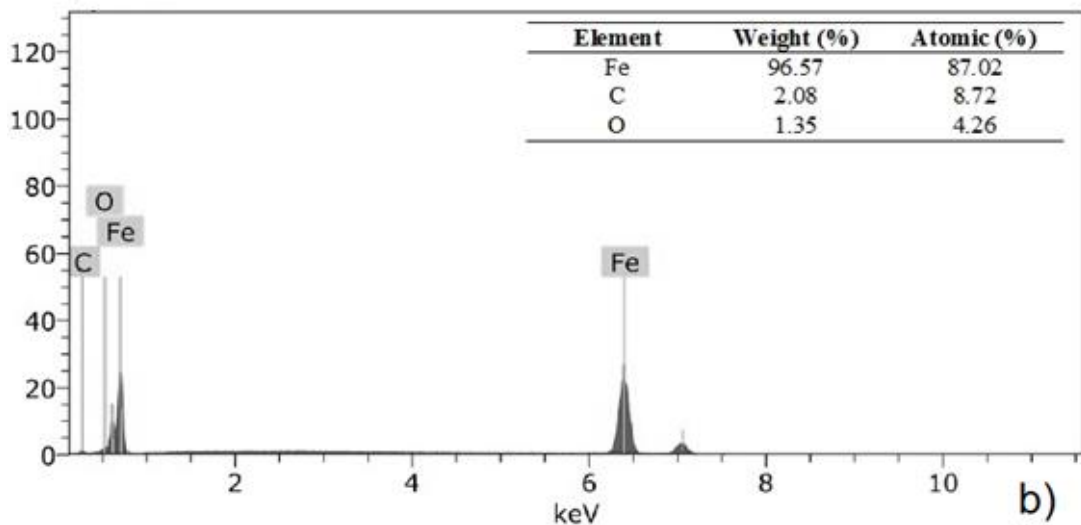
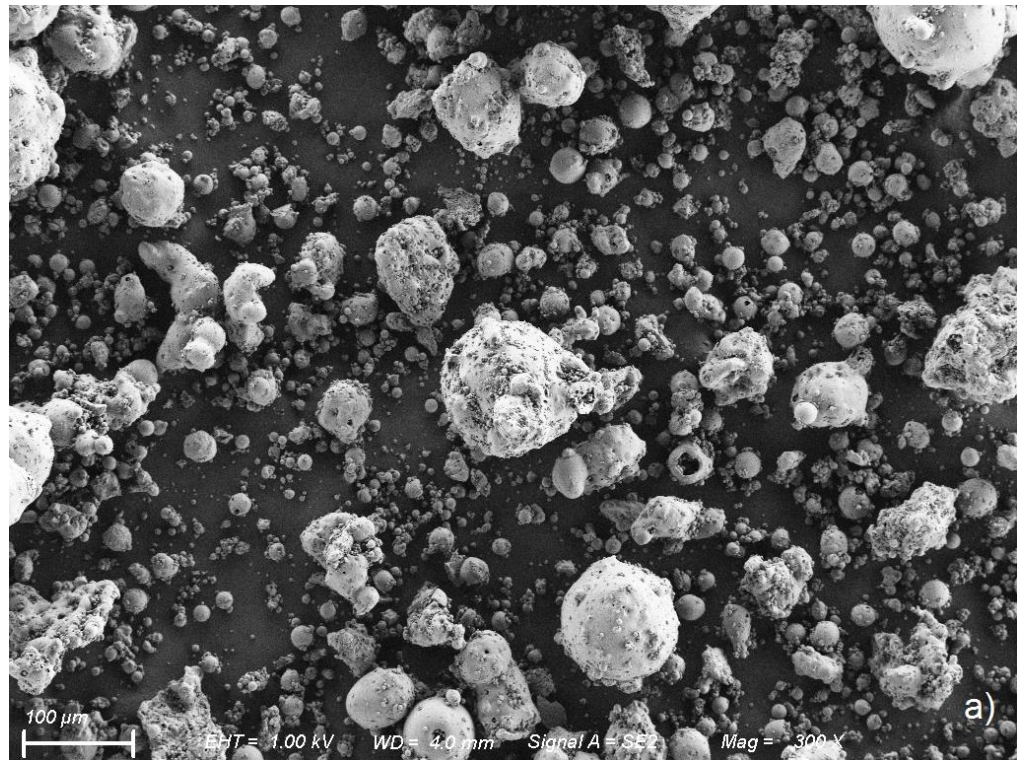


Fig. 4. a) SEM image and (b) EDS analysis of ZVI sample.

Fig. 5 shows the polyethylene pellets with and without ZVI coating. The iron amount impregnated on the polyethylene pellet was calculated by difference of weight between the original sample and the impregnated sample. The iron amount was 0.072 g per pellet, obtained from average value among three prepared samples. All the pellets show a diameter

around 4 mm. The pellet covered with ZVI (right image) no showed any change in its shape and weight after four reaction cycles. This result indicates that the Fe^0 presented excellent adherence on the pellet surface.

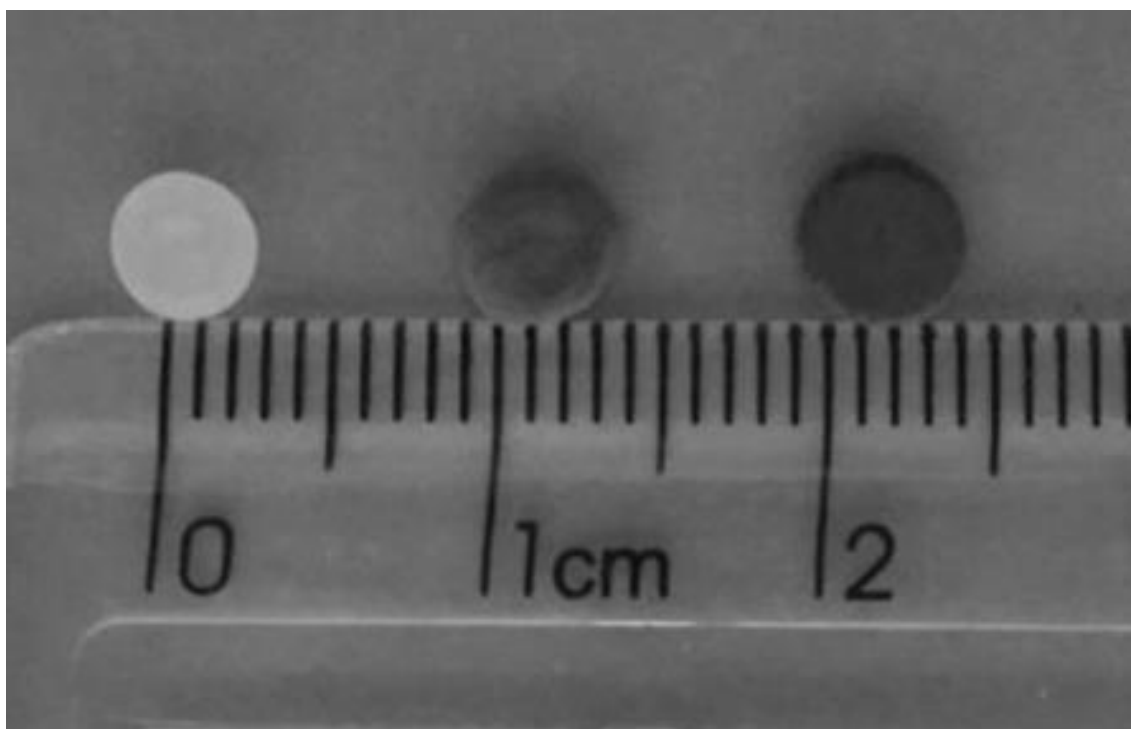


Fig. 5. Photograph of polyethylene pellet (left), pellet covered with ZVI before reaction (medium) and pellet covered with ZVI after four recycles (right).

Fig. 6 shows the buoyant catalyst in water and attracted by a magnet. Due to magnetic property of zero-iron [31,32], LDPE-supported ZVI catalyst can be easily separated and recovered from the aqueous solution by a magnetic field for further reutilization, as shown in Fig. 6a. In addition, this catalyst shows floating property (Fig. 6b), which can be also separated from liquid solution by flotation process.

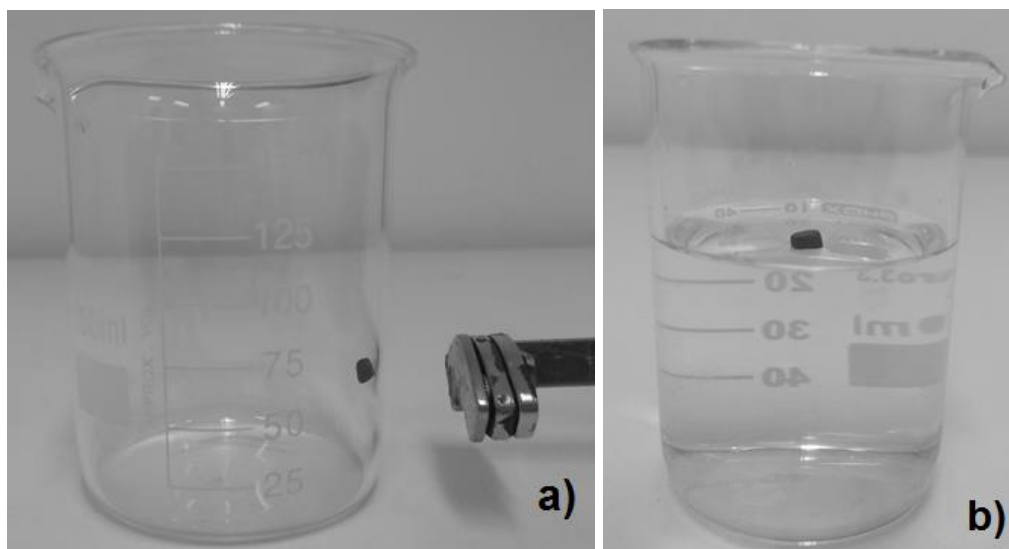


Fig. 6. Photographs showing the prepared buoyant catalyst (a) attracted by a magnet and (b) floating on the solution surface.

3.2 Effect of pH

Experiments were carried out to observe the effect of the initial pH of the solution on the Ponceau 4R decolorization. The decolorization efficiency at different pH is shown in Fig. 7.

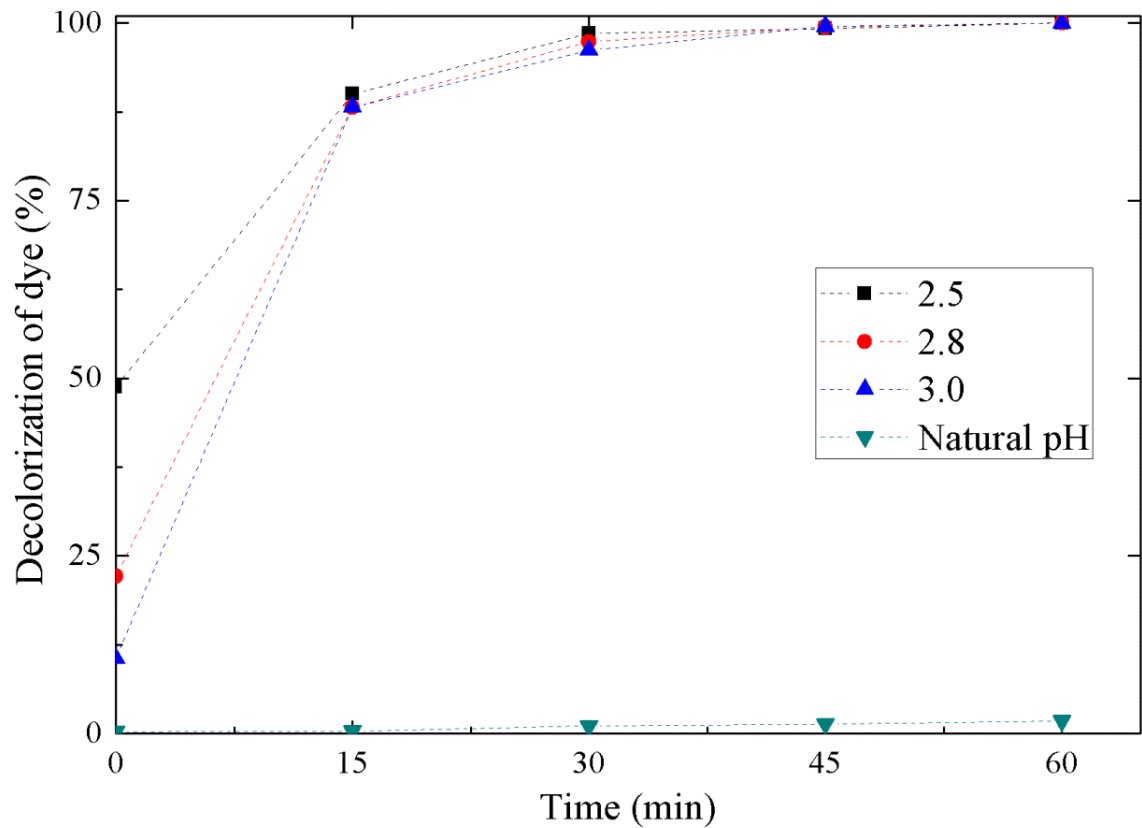


Fig. 7. Ponceau 4R decolorization at different pH. (Dye concentration = $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 dosage = 2.0 mM).

It can be stated from Fig. 7 that the decolorization of dye is noticeably faster and more efficient under acidic conditions. This behavior has been previously observed during the treatment of other pollutant molecules using ZVI [13,22,33-35]. Eqs. (2) and (3) show that at low pH, Fe^0 releases Fe^{2+} to the solution, and this ferrous ion will decompose H_2O_2 into the Fenton reaction, releasing the hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$), which are responsible by the dye oxidation, according to Eq. (4) [2,36].





Moreover, this predisposition for better efficiency in acid pH is explained, because at low pH, the removal of the passivation layers of the ZVI nucleus can occur, making them free to react with the azo bond of the dye molecule [5]. The zero load point (pHzlp) of the ZVI is approximately 8 [37], indicating that at low pH, the surface of the ZVI is positively charged, and the dye molecules with sulfonic group (SO_3^-) negative, attract the ZVI particles [5,38]. This behavior supports the theory that the Fenton reaction is more effective in acid media. On the other hand, under alkaline conditions, such as the natural pH of the solution in this study, the decolorization rate is considerably slower. At high pH value, the ferrous ions dissolved on the surface of ZVI are dominant in the reaction, leading to collision with $\bullet OH$ radicals in the solution for the production of oxides and hydroxides (Fe^{2+} or Fe^{3+}). These compounds precipitate on the surface of the ZVI, occupying the reactive sites, thus hindering the reaction as well as the access of the contaminating molecules [2,5,38]. As the decolorization efficiencies of the Ponceau 4R azo dye were very similar for the acid pH range (2.5 to 3.0), it was, therefore, chosen to maintain the initial pH of the solution at 3.0 in the following experiments of this work. In this experimental condition, 96 % removal was obtained at 30 min of reaction time, reaching maximum efficiency during the experiment, in addition to requiring a lower amount of H_2SO_4 to adjust the pH parameter.

3.3 Effect of H_2O_2 dosage

The effect observed in the reaction on the Ponceau 4R decolorization at different dosages of H_2O_2 is shown in Fig. 8. The dosage variation occurred based of the estimate

obtained from the stoichiometric calculation, which determines the amount of H_2O_2 required for complete degradation of the dye molecule. In this case, 2.0 mM and, from this value, the dosages were made for more and for less. It can be observed in Fig. 8 an increase in the percentage of dye removal with increasing the H_2O_2 dosage, reaching 100 % removal at 30 min with 2.3 mM. This efficiency was very similar in successive dosage increases. Thus, the amount of 2.3 mM H_2O_2 was determined to be the ideal for the dye decolorization reaction of this study. Regarding the lower dosages, the percentages of removal were similarly lower, being 88 and 95 % for 1.1 and 1.5 mM, respectively, at 30 min. This behavior is justified by the increase of the amount of H_2O_2 in the reaction that corroborates to the increase in the $\bullet\text{OH}$ generation [14,22,35]. Similar considerations have been reported in other previous studies [15,36,39], which have also observed the effects of H_2O_2 dosing on the degradation efficiency of organic compounds.

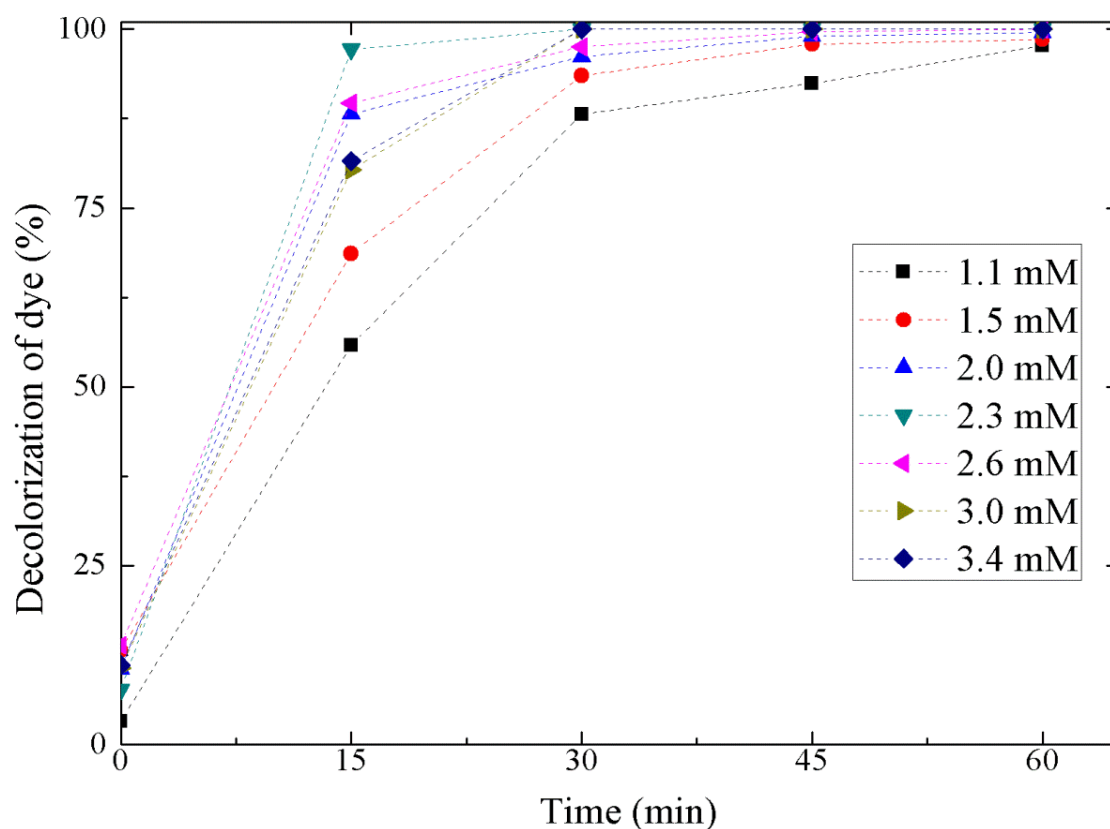


Fig. 8. Ponceau 4R decolorization at different H₂O₂ dosages. (Dye concentration = mg·L⁻¹, pH = 3.0).

3.4 Effect of initial dye concentration

The decolorization efficiency of a compound also depends on its initial concentration. In order to study this effect, experiments were carried out by varying the initial concentration of the Ponceau 4R dye from aqueous solution, keeping constant the other parameters (pH and H₂O₂ dosage). The percentage of dye decolorization as a function of its initial concentration is shown in Fig. 9. It is observed in Fig. 9 that the dye was rapidly removed over the entire concentration range studied, reaching efficiency over 90 % in all cases at 30 min of reaction. This fact reflects the success of the photo-Fenton/ZVI system supported on LDPE. However, it is important to note that at a less dye concentration (50 mg·L⁻¹), degradation reached 100 % efficiency at 15 min, and at a superior concentration (150 mg·L⁻¹), maximum efficiency was not reached, even with more reaction time. This occurs as the following explanation: as the initial concentration of dye increases, the availability of a sufficient number of •OH is reduced. In addition, the penetration of light into the solution ends up being weaker due to the more intense staining [2,14, 38, 40,41].

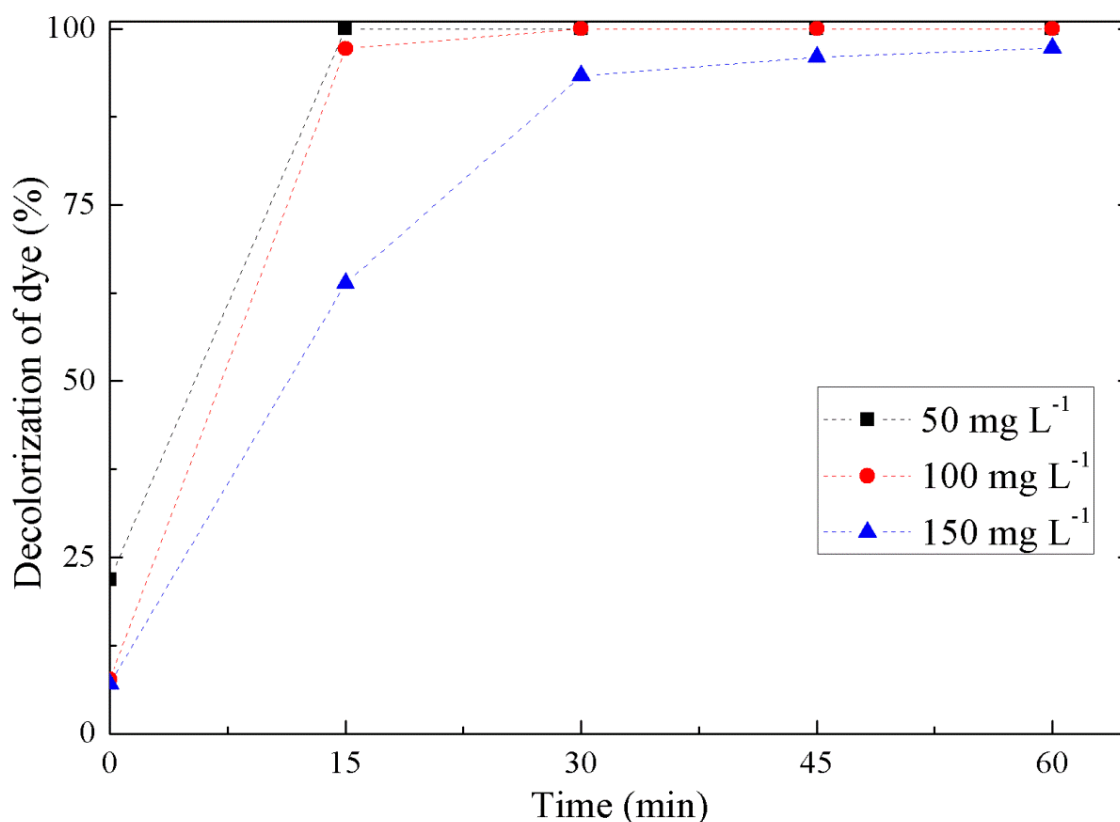


Fig. 9. Ponceau 4R decolorization at different initial dye concentrations. (pH = 3.0, H₂O₂ dosage = 2.3 mM).

3.5 Recycling efficiency of LDPE-supported ZVI buoyant catalyst

The efficiency of recycling of the LDPE-supported buoyant ZVI catalyst was investigated under the ideal conditions reported in the previous sections (dye initial concentration = 50 mg·L⁻¹, pH = 3.0, H₂O₂ dosage = 2.3 mM). The results are shown in Table 1. The tests were conducted at 60 min, and at the end of each test, the catalyst was washed with distilled water and dried at room temperature for 24 h. The dye solution and H₂O₂ were replaced in the reactor using the same catalyst. It was observed that the decolorization efficiency was slightly reduced with the test sequence. In the first 15 min, 100% efficiency was achieved in the first run of the experiment, and in the subsequent tests, the efficiencies

reached were at 97.67, 94.15 and 84.14 %. By the end of 60 min, the decolorization efficiency remained at 100% in the first test, while that for the subsequent runs, were 98.69, 98.43 and 92.57 %, respectively. Despite this decline in the decolorization efficiency, according to its sequence of reuses, it is still quite high and shows that besides the easy separation of the heterogeneous system, the possibility of reusing the catalyst is another additional advantage of the support usage. This decrease in performance is therefore justified by the extent to which the tests were performed, $\bullet\text{OH}$ generation was lower and, the excess Fe^{2+} ions acting as an $\bullet\text{OH}$ inhibitor, or precipitated as iron hydroxides, leading to deactivation of the iron surface [2]. In relation to the leached Fe content, it was very low, significantly lower than the value established by Brazilian environmental legislation (CONAMA) [42] for effluent disposal ($15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). This result suggests that the material produced in this study, for use as a catalyst in the heterogeneous photo-Fenton reaction for the degradation of organic pollutant from aqueous solution, presents a satisfactory stability, clearly indicating the feasibility of reuse without loss of activity.

Table 1. Decolorization efficiency and leaching of iron from catalyst after four consecutive cycles. (Dye concentration = $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH = 3.0, H_2O_2 dosage = 2.3 mM, reaction time = 15 and 60 min).

Number of cycles	%, <i>D</i> (15 min)	%, <i>D</i> (60 min)	Fe leached ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
1st	100	100	4.3
2nd	97.67	98.69	3.1
3rd	94.15	98.43	2.8
4th	84.14	92.57	1.0

3.6 Efficiency evaluation of the photo-Fenton/LDPE-supported ZVI system

To emphasize further the efficiency of the LDPE-supported buoyant ZVI catalyst in heterogeneous photo-Fenton reaction, processes such as Fenton, photo-Fenton, catalyst/light, H₂O₂/light and direct photolysis (visible light alone) were performed for comparison purposes. The experiments were also conducted under ideal conditions for the decolorization of Ponceau 4R red dye, and the results obtained are presented in Table 2. The decolorization efficiencies indicated in Table 2 shows that for direct photolysis, H₂O₂/light and catalyst/light, less than 5 % of dye removal was obtained, being this result almost insignificant, even in the smallest concentration of the dye. On the other hand, the addition of visible light to the Fenton system, which configures the photo-Fenton, promoted an increase in dye decolorization from 89.68 to 100 %. Previous studies, also evaluating the decolorization of solutions containing azo dyes and other organic compounds, point out similar behavior and, suggest that, under effect of irradiation, a greater reduction of Fe³⁺ to Fe²⁺ is obtained. The Fe²⁺ formed in this way acts as a source of •OH, thus increasing the process efficiency [2,11,12,14,15].

Table 2. The efficiencies of Ponceau 4R decolorization for several processes. (Dye concentration = 50 mg·L⁻¹, pH = 3.0, H₂O₂ dosage = 2.3 mM, reaction time = 15 min).

Process	Decolorization efficiency (%)
Photolysis (light)	1.99
H ₂ O ₂ /light	3.97
Catalyst/light	4.73
Fenton	89.68
photo-Fenton	100

3.7 Effect of radical scavengers on the Ponceau 4R degradation

In photo-Fenton degradation process, it is possible to verify the generation of some active species, which are responsible for the degradation efficiency of the organic compound. In order to indicate which of the species are dominant, tests were carried out using different scavengers. The results obtained are shown in Fig. 10. It was observed that the inhibitory effect of IPA and NaN_3 were more pronounced in the reaction, followed by EDTA and BQ, which had a rather weak inhibitory effect, reducing the efficiency of dye decolorization by 51.6, 31.8, 20.0 and 0.5 %, respectively. Therefore, this result suggests that the hydroxyl radical ($\bullet\text{OH}$) and singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) are the dominant species in the reaction. However, since the inhibitory effect was not 100 % for either case, the contribution of holes (h^+) and the superoxide radical ($\bullet\text{O}_2^-$) cannot be discarded, since somehow, they also play a role in oxidation and degradation reactions.

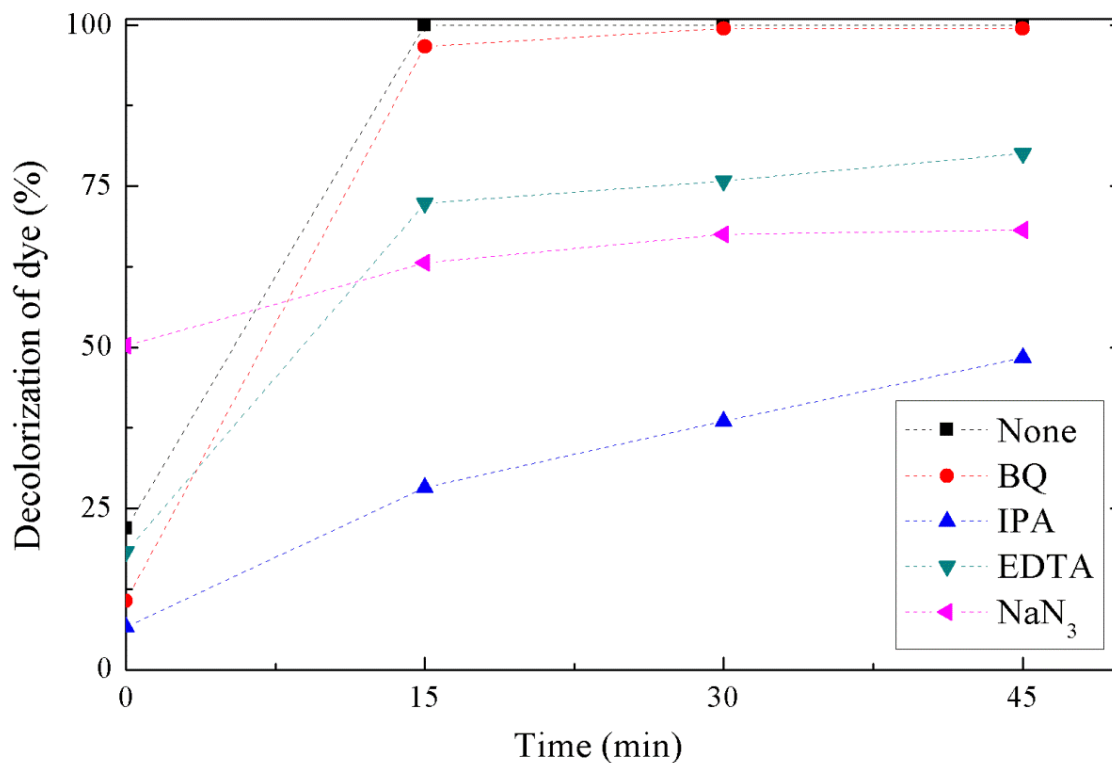
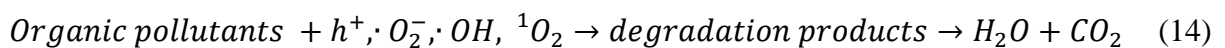


Fig. 10. Effect of different scavengers on the Ponceau 4R degradation in the presence of LDPE-supported ZVI catalyst. (Dye concentration = 50 mg·L⁻¹, pH = 3.0, H₂O₂ dosage = 2.3 mM, BQ dosage = 0.05 mM, IPA dosage = 0.1 M, EDTA dosage = 0.05 mM, NaN₃ dosage = 0.43 mM).

Based on the experimental observations as aforementioned and those reported in literature [21, 39, 43-46], a simplified general mechanism for the dye degradation could be depicted as follows (Eqs. 5-14). The visible light of the photo-Fenton system acts under the catalyst, moving the e⁻ from the valence band, forming pairs of electron-holes, as shown in Eq. (5):



Then, oxidative species are produced by a series of photogenerated electron-hole reactions (Eqs. 6-14):



4. Conclusions

The LDPE-supported ZVI buoyant catalyst proposed in this study have been successfully prepared using a fast and simple method, and this application for remediation of

contaminated water was very promising. This material was used in a heterogeneous photo-Fenton system and exhibited favorable catalytic activity in decolorization of Ponceau 4R dye, reaching 100 % of efficiency at 15 min of reaction. The hydroxyl ($\bullet\text{OH}$) and singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) were the dominant species in the reaction. The efficiency and stability of the catalyst was highly maintained after four cycles of reuse. Lastly, the proposed catalyst in this work could be also tested for the treatment of other emerging organic pollutants from liquid solutions.

Acknowledgements

The authors would like to thank CAPES (Brazilian Federal Agency for Support and Evaluation of Graduate Education) and CNPq (National Council for Scientific and Technological Development) for their financial support.

References

- [1] K. Bevziuk, A. Chebotarev, D. Snigur, Y. Bazel, M. Fizer, V. Sidey, Spectrophotometric and theoretical studies of the protonation of Allura Red AC and Ponceau 4R, *J. Mol. Struct.* 1144 (2017) 216-224. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.05.001>.
- [2] L.G. Devi, S.G. Kumar, K.M. Reddy, C. Munikrishnappa, Photo degradation of methyl orange an azo dye by advanced Fenton process using zero valent metallic iron: Influence of various reaction parameters and its degradation mechanism, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 459-467. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.017>.

- [3] U. Pagga, D. Brown, The degradation of dye-stuffs. Part II. Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere* 15 (1986) 479–491. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(86\)90542-4](https://doi.org/10.1016/0045-6535(86)90542-4).
- [4] C.D. Raman, S. Kanmani, Textile dye degradation using nano zero valent iron: A review, *J. Environ. Manage.* 177 (2016) 341–355. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.034>.
- [5] T. Satapanajaru, C. Chompuchan, P. Suntornchot, P. Pengthamkeerati, Enhancing decolorization of Reactive Black 5 and Reactive Red 198 during nano zerovalent iron treatment, *Desalination* 266 (2011) 218–230. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.08.030>.
- [6] S. Singh, H. Mahalingam, P.K. Singh, Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review, *Appl. Catal. A: Gen.* 462– 463 (2013) 178– 195. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.04.039>.
- [7] A. Thiam, E. Brillas, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, I. Sirés, Routes for the electrochemical degradation of the artificial food azo-colour Ponceau 4R by advanced oxidation process, *Appl. Catal. B: Environ.* 180 (2016) 227–236. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.039>.
- [8] C.G. Anchietá, E.C. Severo, C. Rigo, M.A. Mazutti, R. C. Kuhn, E.I. Muller, E.M.M. Flores, R.F.P.M. Moreira, E.L. Foletto, Rapid and facile preparation of zinc ferrite (ZnFe_2O_4) oxide by microwave-solvothermal technique and its catalytic activity in heterogeneous photo-Fenton reaction, *Mater. Chem. Phys.* 160 (2015) 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.04.016>.
- [9] B.C.B. Salgado, M.I.C. Nogueira, K.A. Rodrigues, G.M.M.S. Sampaio, H.L.B. Buarque, R. S. Araújo, Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/ H_2O_2), *Engenharia Sanitária e Ambiental* 14 (2009) 1–8. <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522009000100001>.

- [10] C.G. Anchieta, A. Cancelier, M.A. Mazutti, S.L. Jhan, R.C. Kunh, A. Gündel, O. Chiavone-Filho, E. L. Foletto, Effects of solvent diols on the synthesis of ZnFe₂O₄ particles and their use as heterogeneous photo-Fenton catalysts, *Materials (Basel)* 7 (2014) 6281–6290. <https://doi.org/10.3390/ma7096281>.
- [11] L.G. Devi, M. Srinivas, M.L.A. Kumari, Heterogeneous advanced photo-Fenton process using peroxymonosulfate and peroxydisulfate in presence of zero valent metallic iron: A comparative study with hydrogen peroxide photo-Fenton process, *J. Water Proc. Eng.* 13 (2016) 117–126. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.08.004>.
- [12] S. Haji, B. Benstaali, N. Al-Bastaki, Degradation of methyl orange by UV/H₂O₂ advanced oxidation process, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 134–139. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.050>.
- [13] V. Kavitha, K. Palanivelu, The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol, *Chemosphere* 55 (2004) 1235–1243. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.12.022>.
- [14] H.-Y. Shu, M.-C. Chang, C.-C. Chang, Integration of nanosized zero-valent iron particles addition with UV/H₂O₂ process for purification of azo dye Acid Black 24 solution, *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 1178–1184. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.106>.
- [15] S. Zha, Y. Cheng, Y. Gao, Z. Chen, M. Megharaj, R. Naidu, Nanoscale zero-valent iron as a catalyst for heterogeneous Fenton oxidation of amoxicillin. *Chem. Eng. J.* 255 (2014) 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.057>.
- [16] N. Ezzatahmadi, G.A. Ayoko, G.J. Millar, R. Speight, C. Yan, J. Li, S. Li, J. Zhu, Y. Xi, Clay-supported nanoscale zero-valent iron composite materials for the remediation of contaminated aqueous solutions: A review, *Chem. Eng. J.* 312 (2017) 336–350. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.154>.

- [17] H. Barndöck, L. Blanco, D. Hermosilla, A. Blanco, Heterogeneous photo-Fenton processes using zero valent iron microspheres for the treatment of wastewaters contaminated with 1,4-dioxane, *Chem. Eng. J.* 284 (2016) 112–121. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.097>.
- [18] K.B. Tan, M. Vakili, B.A. Horri, P.E. Poh, A.Z. Abdullah, B. Salamatinia, Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms, *Sep. Purif. Technol.* 150 (2015) 229–242. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.07.009>.
- [19] H. Han, R. Bai, Highly effective buoyant photocatalyst prepared with a novel layered-TiO₂ configuration on polypropylene fabric and the degradation performance for methyl orange dye under UV–Vis and Vis lights, *Sep. Purif. Technol.* 73 (2010) 142–150. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.03.017>.
- [20] F. Magalhães, F.C.C. Moura, R.M. Lago, TiO₂/LDPE composites: A new floating photocatalyst for solar degradation of organic contaminants, *Desalination* 276 (2011) 266–271. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.061>.
- [21] A.Y. Shan, T.I.M. Ghazi, A.S. Rashid. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review, *Appl. Catal. A: Gen.* 389 (2010) 1–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.053>.
- [22] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, Removal of phenol by heterogenous photo electro Fenton-like process using nano-zero valent iron, *Sep. Purif. Technol.* 98 (2012) 130–135. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.04.034>.
- [23] W.-S. Lin, H.-M. Lin, H.-H. Chen, Y.-K. Hwu, Y.-J. Chiou, Shape effects of iron nanowires on hyperthermia treatment, *J. Nanomater.* 60 (2013) 85–91. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/237439>.

- [24] C. Tan, Y. Dong, D. Fu, N. Gao, J. Ma, X. Liu, Chloramphenicol removal by zero valent iron activated peroxymonosulfate system: Kinetics and mechanism of radical generation, *Chem. Eng. J.* 334 (2018) 1006–1015. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.020>.
- [25] Y.-H. Lin, H.-H. Tseng, M.-Y. Wey, M.-D. Lin, Characteristics of two types of stabilized nano zero-valent iron and transport in porous media, *Sci. Total Environ.* 408 (2010) 2260-2267. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.01.039>.
- [26] G. Dong, L. Huang, X. Wu, C. Wang, Y. Liu, G. Liu, L. Wang, X. Liu, H. Xia, Effect and mechanism analysis of MnO₂ on permeable reactive barrier (PRB) system for the removal of tetracycline, *Chemosphere* 193 (2018) 702-710. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.085>.
- [27] Rana A, Kumari N, Tyagi M, Jagadevan S (2018) Leaf-extract mediated zero-valent iron for oxidation of Arsenic (III): Preparation, characterization and kinetics. *Chem. Eng. J.* 347:91-100. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.075>.
- [28] Z. Wen, Y. Zhang, C. Dai, Removal of phosphate from aqueous solution using nanoscale zero valent iron (nZVI), *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 457 (2014) 433-440. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.06.017>.
- [29] S. Bashkova, T.J. Bandosz, Adsorption/reduction of NO₂ on graphite oxide/iron composites, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 10884-10891. <https://doi.org/10.1021/ie901054p>.
- [30] M. Baikousi, A.B. Bourlinos, A. Douvalis, T. Bakas, D.F. Anagnostopoulos, J. Tucek, K. Šafářová, R. Zboril, M.A. Karakassides, Synthesis and characterization of γ -Fe₂O₃/Carbon hybrids and their application in removal of hexavalent chromium ions from aqueous solutions, *Langmuir* 28 (2012) 3918-3930. <https://doi.org/10.1021/la204006d>.
- [31] D. Rosická, J. Šembera, Influence of structure of iron nanoparticles in aggregates on their magnetic properties, *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 527. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-527>.

- [32] N. Pérez, L. Ruiz-Rubio, J.L. Vilas, M. Rodríguez, V. Martínez-Martínez, L.M. León, Synthesis and characterization of near-infrared fluorescent and magnetic iron zero-valent nanoparticles, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 315 (2016) 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.09.004>.
- [33] J. Du, W. Guo, X. Li, Q. Li, B. Wang, Y. Huang, N. Ren, Degradation of sulfamethoxazole by a heterogeneous Fenton-like system with microscale zero-valent iron: Kinetics, effect factors, and pathways, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 81 (2017) 232–238. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.10.017>.
- [34] C.-C. Lin, S.-T. Hsu, Performance of nZVI/H₂O₂ process in degrading polyvinyl alcohol in aqueous solutions, *Sep. Purif. Technol.* 203 (2018) 111-116. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.03.041>.
- [35] L. Wang, J. Yang, Y. Li, J. Lv, J. Zou, Removal of chlorpheniramine in a nanoscale zero-valent iron induced heterogeneous Fenton system: Influencing factors and degradation intermediates, *Chem. Eng. J.* 284 (2016) 1058–1067. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.042>
- [36] K. Barbusiński, J. Majewski, Discoloration of azo dye acid red 18 by Fenton reagent in the presence of iron powder, *Polish J. Environ. Stud.* 2 (2003) 151-155.
- [37] X.-Q. Li, D.W. Elliott, W.-X. Zhang, Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 31 (2006) 111–122. <https://doi.org/10.1080/10408430601057611>.
- [38] J. Fan, Y. Guo, J. Wang, M. Fan, Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zero valent iron particles, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 904–910. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.091>.

- [39] R. Li, Y. Gao, X. Jin, Z. Chen, M. Megharaj, R. Naidu, Fenton-like oxidation of 2,4-DCP in aqueous solution using iron-based nanoparticles as the heterogeneous catalyst, *J. Coll. Interf. Sci.* 438 (2015) 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.09.082>.
- [40] S. Dutta, R. Saha, H. Kalita, A.N. Bezbaruah, Rapid reductive degradation of azo and anthraquinone dyes by nanoscale zero-valent iron, *Environ. Technol. Innovat.* 5 (2016) 176–187. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2016.03.001>.
- [41] T. Shahwana, S. Abu Sirriah, M. Nairat, E. Boyac, A.E. Eroglu, T.B. Scott, K.R. Hallam, Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes, *Chem. Eng. J.* 172 (2011) 258–266. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.103>.
- [42] National Council on Environmental (Brazil). In: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Accessed 26 August 2018.
- [43] B.-L. Fei, N.-P. Deng, J.-H. Wang, Q.-B. Liu, J.-Y. Long, Y.-G. Li, X. Mei, A heteropoly blue as environmental friendly material: an excellent heterogeneous Fenton-like catalyst and flocculent, *J. Hazard. Mater.* 340 (2017) 326–335. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.023>.
- [44] T. Soltani, B.-K. Lee, Improving heterogeneous photo-Fenton catalytic degradation of toluene under visible light irradiation through Ba-doping in BiFeO₃ nanoparticles, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 425 (2016) 199–207. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.10.009>.
- [45] T. Harada, T. Yatagai, Y. Kawase, Hydroxyl radical generation linked with iron dissolution and dissolved oxygen consumption in zero-valent iron wastewater treatment process, *Chem. Eng. J.* 303 (2016) 611–620. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.047>.
- [46] T. Maezono, M. Tokumura, M. Sekine, Y. Kawase, Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: Generation and consumption of hydroxyl radicals

during the discoloration of azo-dye Orange II, Chemosphere 82 (2011) 1422–1430.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.052>.

5 CONCLUSÃO

A proposta deste trabalho foi, primeiramente, impregnar um material catalisador (ferro zero-valente) em pellets de polietileno de baixa densidade (suporte), através de um método simples e rápido; a fim de desenvolver um catalisador flutuante para posterior utilização em tratamento de efluente sintético contendo corante via processo oxidativo avançado foto-Fenton heterogêneo. A molécula poluente utilizada foi o azo corante Vermelho Ponceau 4R, largamente aplicado na indústria alimentícia, e também na indústria de cosméticos e medicamentos.

Realizaram-se caracterizações físico-químicas, referentes ferro zero-valente (DRX, FTIR e MEV-EDS), onde foi possível confirmar que o mesmo apresenta características promissoras pra utilização como remediador de compostos poluentes orgânicos. Além disso, os resultados obtidos neste estudo corroboram na confirmação da eficácia da utilização desse catalisador, visto sua atividade catalítica favorável, atingindo 100 % de eficiência de descoloração, em 15 min de reação. Mantendo estabilidade e eficiência após quatro ciclos de reutilização. Em relação às espécies reativas na reação, observou-se que o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e o oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) foram dominantes.

Desta forma, pode-se concluir que a proposta de um catalisador flutuante, possui potencial para ser utilizada em processos de remediação via foto-Fenton heterogêneo, uma vez que é preparada por um método simples e rápido, apresenta alta eficiência e boa estabilidade.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Otimizar os parâmetros de reação através de planejamento experimental;
- Investigar outras técnicas de impregnação, que sejam simples e possibilitem o controle da dosagem de FZV nos pellets de PEBD;
- Aplicar o catalisador proposto no campo de controle ambiental para o tratamento de outros poluentes orgânicos emergentes.

REFERÊNCIAS

AMORIM, C.C.D.; LEÃO, M.M.D.; MOREIRA, R. Comparação Entre Diferentes Processos Oxidativos Avançados Para Degradação De Corante Azo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.14, p. 543-550, 2009.

ANCHIETA, C.G. **Síntese De Ferrita De Zinco ($ZnFe_2O_4$) Por Diferentes Rotas E Uso Na Reação Heterogênea De Foto-Fenton**. 2015. 87p. Dissertação (mestrado em engenharia de Processos) – Universidade Federal de Santa Maria, 2015.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Regulamento técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria de alimentos 5: Balas, confeitos, bombons, chocolates e similares. Resolução n° 387, de 05 de agosto 1999a.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Regulamento técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria de alimentos 16: Bebidas. Resolução n° 389, de 05 de agosto de 1999b.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Regulamento técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria de alimentos 19: Sobremesas. Resolução n° 388, de 05 de agosto de 1999c.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Regulamento técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria de alimentos: Produtos protéicos – Subcategoria: bebidas não alcoólicas a base de soja. Resolução n° 25, de 15 de fevereiro de 2005.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Regulamento técnico que classifica os corantes caramelos II, III e IV e demais corantes autorizados para uso em alimentos. Informe Técnico n° 68, de 03 de setembro de 2015.

ARNOLD, L.E.; LOFTHOUSE, N.; HURT, E. Artificial Food Colors and Attention-Deficit/Hyperactivity Symptoms: Conclusions to Dye for. **Neurotherapeutics**, v. 9, p. 599–609, 2012.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. Removal of phenol by heterogenous photo electro Fenton-like process using nano-zero valent iron. **Separation and Purification Technology**, v. 98, p.130–135, 2012.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 557–572, 2014.

BARBUSIŃSKI, K.; MAJEWSKI, J. Discoloration of Azo Dye Acid Red 18 by Fenton Reagent in the Presence of Iron Powder. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 2, p. 151-155, 2003.

BARNDÖK, H.; BLANCO, L.; HERMOSILLA, D.; BLANCO, A. Heterogeneous photo-Fenton processes using zero valent iron microspheres for the treatment of wastewaters contaminated with 1,4-dioxane. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p.112–121, 2016.

BENINCÁ, C. **Degradação Do Corante Alimentício Ponceau 4R E Tratamento De Efluente De Uma Indústria De Alimentos Utilizando Processos Oxidativos Avançados.** 2012. 141p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, 2012.

BLANCO, L.; HERMOSILLA, D.; MERAYO, N.; BLANCO, A. Assessing the use of zero-valent iron microspheres to catalyze Fenton treatment processes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 69, p. 54–60, 2016.

BOLTON, J.R.; BIRCHER, K.G.; TUMAS, W.; TOLMAN, C.A. Figures-of-Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation Process. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v.1, p. 13-17, 1996.

BOLTON, J.R.; BIRCHER, K.G.; TUMAS, W.; TOLMAN, C.A. Figures-of-Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation Technologies for Both Electric-and Solar-Driven Systems. **Pure and Applied Chemistry**, v. 73(4), p. 627-637, 2001.

CHUNG, K.T. Azo Dyes And Human Health: A Review. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 34(4), p.233-261, 2016.

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução n. 430, 13 de maio de 2011. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 26 ago. 2018.

DEVI, L.G.; KUMAR, S.G.; REDDY, K.M.; MUNIKRISHNAPPA, C. Photo degradation of Methyl Orange na azo dye by Advanced Fenton Process using zero valente metallic iron: Influence of various reaction parameters and its degradation mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 459-467, 2009.

DEVI, L.G.; SRINIVAS, M.; ARUNAKUMARI, M.L. Heterogeneous advanced photo-Fenton process using peroxymonosulfate and peroxydisulfate in presence of zero valente metallic iron: A comparative study with hydrogen peroxide photo-Fenton process. **Journal of Water Process Engineering**, v. 13, p. 117–126, 2016.

DU, J.; GUO, W.; LI, X.; LI, Q.; WANG, B.; HUANG, Y.; REN, N. Degradation of sulfamethoxazole by a heterogeneous Fenton-like system with microscale zero-valent iron: Kinetics, effect factors, and pathways. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 81, p. 232–238, 2017.

DUTTA, S.; SAHA, R.; KALITA, H.; BEZBARUAH, A.N. Rapid reductive degradation of azo and anthraquinone dyes by nanoscale zero-valent iron. **Environmental Technology & Innovation**, v. 5, p.176–187, 2016.

EZZATAHMADI, N.; AYOKO, G.A.; MILLAR, G.J.; SPEIGHT, R.; YAN, C.; LI, J.; LI, S.; ZHU, J.; XI, Y. Clay-supported nanoscale zero-valent iron composite materials for the remediation of contaminated aqueous solutions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 312, p. 336–350, 2017.

FAN, J.; GUO, Y.; WANG, J.; FAN, M. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 904–910, 2009.

FABIYI, M.E.; SKELTON, R.L. Photocatalytic mineralisation of methylene blue using buoyant TiO₂-coated polystyrene beads. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 132, p. 121–128, 2000.

FAST, S.A.; GUDE, V. G.; TRUAX, D.D.; MARTIN, J.; MAGBANUA, B. S. A Critical Evaluation of Advanced Oxidation Process for Emerging Contaminants Removal. **Environmental Processes**, v. 4, p. 283-302, 2017.

FDA/CFSAN Food Advisory Committee, 2011. **Center for Food Safety and Applied Nutrition**, March 30-31, 2011, Food Advisory Committee Meeting. Disponível em: <<https://foodpoisoningbulletin.com/wp-content/uploads/FAC-Color-Additives-ADHD.pdf>>. Acesso em: 19 out. 2018.

GAMA, M. R. Processos Fenton como Alternativa na Remoção de Interferentes Endócrinos e outros Micropoluentes Ambientais. **Revista Virtual de Química**, v. 4 (6), p. 777-787, 2012.
HOU, B.; HAN, H.; JIA, S.; ZHUANG, H.; XU, P.; WANG, D. Heterogeneous electro-Fenton oxidation of catechol catalyzed by nano-Fe₃O₄: kinetics with the Fermi's equation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 56, p. 138–147, 2015.

HAJI, S.; BENSTAALI, B.; AL-BASTAKI, N. Degradation of methyl orange by UV/H₂O₂ advanced oxidation process. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 134–139, 2011.

HAN, H.; BAI, R. Highly effective buoyant photocatalyst prepared with a novel layered-TiO₂ configuration on polypropylene fabric and the degradation performance for methyl orange dye under UV–Vis and Vis lights. **Separation and Purification Technology**, v.73, p. 142–150, 2010.

LU, M. C.; ROAM, G. D.; CHEN, J. N.; HUANG, C. P. Photocatalytic oxidation of dichlorvos in the presence of hydrogen peroxide and ferrous ion. **Water Research**, v. 30. p. 29, 1994.

MAGALHÃES, F.; MOURA, F.C.C.; LAGO, R M. TiO₂/LDPE composites: A new floating photocatalyst for solar degradation of organic contaminants. **Desalination**, v. 276, p.266–271, 2011.

MCCANN, D.; BARRETT, A.; COOPER, A.; CRUMPLER, D.; DALEN, L.; GRIMSHAW, K.; KITCHIN, E.; LOK, K.; PORTEOUS, L.; PRINCE, E.; SONUGA-BARKE, E.; WARNER, J. O.; STEVENSON J. Food additives and hyperactive behaviour in 3-year-old and 8/9-year-old children in the community: a randomised, double-blinded, placebo-controlled trial. **The Lancet**, v. 370, p. 3-9, 2007.

MIKLOS, D.B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K.G.; DREWES, J.E.; HUBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118-131, 2018.

MOSSMANN, A; DOTTO, G. L.; HOTZA, D.; JAHN, S. L.; FOLETTO, E. L. Preparation Of Polyethylene-Supported Zero-Valent Iron Buoyant Catalyst And Its Performance For Ponceau 4r Decolorization By Photo-Fenton Process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.7, p. 1-7, 2019.

MUNOZ, M.; PEDRO, Z. M.; CASAS, J.A.; RODRIGUEZ, J.J. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation – A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.176–177 p.249–265, 2015.

OLIVEIRA, D.F.M.; BATISTA, P.S.; MULLER, P. S.; VELANI, V.; FRANÇA, M. D.; SOUZA, D.R.; MACHADO, A.E.H. Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R. **Dyes and Pigments**, v. 92, p. 563-572, 2011.

OLIVEIRA, J. S. **Avaliação Catalítica De Óxido De Ferro Suportado Em Zeólita Mesoporosa Em Sistema Foto-Fenton**. 2016.84p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Maria, 2016.

POURAN, S.R.; RAMAN, A.A.A.; DAUD, W.M.A.W. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *Journal of Cleaner Production*, v. 64, p. 24-35, 2014.

RAKHSAAEE, R. Role of Fe⁰ nano-particles and biopolymer structures in kinds of the connected pairs to remove Acid Yellow 17 from aqueous solution: Simultaneous removal of dye in two paths and by four mechanisms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 197, p. 144–152, 2011.

RAMAN, C.D.; KANMANI, S. Textile dye degradation using nano zero valent iron: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 177, p. 341-355, 2016.

SATAPANAJARU, T; CHOMPUGHAN, C.; SUNTORCHOT, P.; PENGTHAMKEERATI, P. Enhancing decolorization of Reactive Black 5 and Reactive Red 198 during nano zerovalent iron treatment. **Desalination**, v. 266, p. 218–230, 2011.

SECCO, M. R. **Descoloração De Solução Aquosa Contendo Rodamina B Via Processos Oxidativos (UV, H₂O₂, H₂O₂/UV, Fenton e foto-Fenton)**. 2015.70p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

SEVERO, E.C. **Síntese E Caracterização De Tungstato De Ferro (FeWO₄) E Tungstato De Zinco (ZnWO₄) Para Aplicações Tecnológicas**. 2015. 73p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Maria, 2015.

SHAHWANA, T.; ABU SIRRIAH, S.; NAIRAT, M.; BOYACI, E.; EROGLU, A.E.; SCOTT, T.B.; HALLAM, K.R. Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p. 258–266, 2011.

SHAN, A.Y.; GHAZI, T.I.M.; RASHID, S.A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 389, p. 1–8, 2010.

SHU, H.-Y.; CHANG, M.-C.; CHANG, C.-C. Integration of nanosized zero-valent iron particles addition with UV/H₂O₂ process for purification of azo dye Acid Black 24 solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 1178–1184, 2009.

SHU, H.-Y.; CHANG, M.-C.; CHANG, C.-C.; CHEN, P.-E. Using resin supported nano zero-valent iron particles for decoloration of Acid Blue 113 azo dye solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, p. 499–505, 2010.

SINGH, S.; MAHALINGAM, H.; SINGH, P.K. Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review. **Applied Catalysis A: General**, 462–463, p. 178–195, 2013.

STEVENS, L.J.; KUCZEK, T.; BURGESS, J.R.; HURT, E.; ARNOLD, L.E. Dietary Sensitivities and ADHD Symptoms: Thirty-five Years of Research. **Clinical Pediatrics**, v. 50, p. 279-293, 2011.

TAN, K.B.; VAKILI, M.; HORRI, B.A.; POH, P.E.; ABDULLAH, A.Z.; SALAMATINIA, B. Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. **Separation and Purification Technology**, v. 150, p.229–242, 2015.

TANAKA, T. Reproductive and neurobehavioural toxicity study of Ponceau 4R administered to mice in the diet. **Food and Chemical Toxicology**, v. 44, p. 1651-1658, 2006.

TANTIWA, N.; KUNTIYA, A.; SEESURIYACHAN, P. Synergistic Catalytic Action of Fe⁰, Fe²⁺ and Fe³⁺ in Fenton Reaction for Methyl Orange Decolorization. **Chiang Mai Journal of Science**, v. 40, p. 60-69, 2013.

UMPIERRES, C.S. **Obtenção De Material Mesoporoso Nb₂O₅/SiO₂, Pelo Método Sol-Gel, Aplicado Como Adsorvente Para Remoção Do Corante Violeta Cristal.** 2017. 66p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017.

VIEIRA, G.B. **Uso De Nanopartículas De Ferro Zero-Valente Na Remediação De Solos Contaminados: Degradação Redutiva Do Azul De Metileno.** 2014. 111p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

WANG, L.; YANG, J.; LI, Y.; LV, J.; ZOU, J. Removal of chlorpheniramine in a nanoscale zero-valent iron induced heterogeneous Fenton system: Influencing factors and degradation intermediates. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1058–1067, 2016.

WANG, X.; WANG, P.; MA, J.; LIU, H.; NING, P. Synthesis, characterization, and reactivity of cellulose modified nano zero-valent iron for dye discoloration. **Applied Surface Science**, v. 345, p. 57–66, 2015.

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, v. 255, p.141–148, 2014.

ZHANG, J.; NA, L.; JIANG, Y; HAN, D.; LOU, D.; JIN, L. A fluorescence-quenching method for quantitative analysis of Ponceau 4R in beverage. **Food Chemistry**, v. 221, p. 803-808, 2017.

ZHAO, ZS.; LIU, JF.; TAI, C.; ZHOU, QF.; HU, JT.; JIANG, GB. Rapid decolorization of water soluble azo-dyes by nanosized zero-valent iron immobilized on the exchange resin. **Science in China Series B: Chemistry**, v. 51, p. 186-192, 2008.