

# REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:  
Investigación, desarrollo y práctica.

## OXIDAÇÃO FENTON DO AZO CORANTE PONCEAU BS USANDO NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO COMO CATALISADOR

## FENTON OXIDATION OF AZO DYE PONCEAU BS USING MAGNETICS IRON OXIDES NANOPARTICLES AS CATALYSTS

Sérgio Matos Fernandes <sup>1</sup>  
Emanoel Jesse Rodrigues Sousa <sup>1</sup>  
Jéssica Rocha de Lima <sup>1</sup>  
Camila Brasil da Paz <sup>1</sup>  
Bruno César Barroso Salgado <sup>2</sup>  
Danilo Caldas de Queiroz <sup>1</sup>  
\* Rinaldo dos Santos Araújo <sup>1</sup>

Recibido el 6 de abril de 2020; Aceptado el 13 de enero de 2021

### Abstract

*The textile industry is a sector of great importance in the world economic scenario; however, it is responsible for the generation of a large amount of liquid effluents rich in dyes, surfactants and other species harmful to the environment and human health. Among the technological alternatives in the treatment of textile wastewater, the heterogeneous Fenton reaction stands out as a process of good efficiency and relatively low cost-benefit. Thereby, this study aimed to evaluate the degradation efficiency of azo dye Ponceau BS in aqueous medium via heterogeneous catalysis on nanoparticles of iron oxides. The experiments were carried out at room temperature (25 °C) under a fixed concentration of 100 mg L<sup>-1</sup> of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> according to an optimization methodology via factorial planning using the catalyst dosage, the initial pH and the dye concentration as variables. The results for 80 mg L<sup>-1</sup> of the dye showed a maximum degradation of 57.1% at pH = 3.5 and 46.1% at pH = 6.5 using a dosage of 3.2 g L<sup>-1</sup> of the catalyst oxide. The statistical analysis confirmed a positive and significant effect of the amount of catalyst and a negative effect of pH and dye concentration on the conversion efficiency of the molecule. These values show the promising character of the application of magnetic iron nanoparticles in the decontamination of colored wastewater.*

**Keywords:** azo dye, Fenton oxidation, iron oxides, optimization, degradation.

<sup>1</sup> Departamento de Química e Meio Ambiente, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Campus Fortaleza, Brasil.

<sup>2</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – Campus Maracanaú.

\*Autor correspondente: Departamento de Química e Meio Ambiente. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará. Avenida 13 de Maio, 2081, Benfica, Fortaleza, Ceará. 60040-531. Brasil. [rinaldo@ifce.edu.br](mailto:rinaldo@ifce.edu.br)

## Resumo

A indústria têxtil é um setor de grande importância no cenário econômico mundial, entretanto é responsável pela geração de uma grande quantidade de efluentes líquidos ricos em substâncias corantes, surfactantes e outras espécies danosas ao meio ambiente e a saúde humana. Dentre as alternativas tecnológicas no tratamento das águas residuárias têxteis a reação Fenton heterogênea se destaca como um processo de boa eficiência e relativo baixo custo-benefício. Neste contexto, este estudo teve como objetivo avaliar a eficiência de degradação do azo corante Ponceau BS em meio aquoso via catálise heterogênea sobre nanopartículas de óxidos de ferro. Os experimentos foram conduzidos a temperatura ambiente (25 °C) sob uma concentração fixa de 100 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> segundo uma metodologia de otimização via planejamento fatorial usando como variáveis: a dosagem de catalisador, o pH inicial e a concentração de corante. Os resultados para 80 mg L<sup>-1</sup> do corante mostraram uma degradação máxima de 57.1% a pH = 3.5 e de 46.1 % a pH = 6.5 usando a dosagem de 3.2 g L<sup>-1</sup> do catalisador óxido. A análise estatística confirmou um efeito positivo e significativo da quantidade de catalisador e um efeito negativo do pH e da concentração de corante na eficiência de conversão da molécula. Estes valores mostram o caráter promissor da aplicação das nanopartículas magnéticas de ferro na descontaminação de águas residuárias coloridas.

**Palavras chave:** azo corante, óxido de ferro, oxidação Fenton, otimização, degradação.

## Introdução

A sustentabilidade de recursos naturais destaca-se dentro dos debates sobre as futuras gerações, principalmente quanto a disponibilidade de água potável. Fontes hídricas são os principais destinos do despejo de subprodutos industriais, compostos por sais, hidrocarbonetos, metais pesados, detergentes, surfactantes, corantes e subprodutos de degradação dessas substâncias (Almeida *et al.*, 2019).

A indústria têxtil é uma grande consumidora de água potável, usando diariamente cerca de 36000 L para os processos úmidos de aproximadamente 9.0 ton de tecido. Os principais componentes presentes nas águas residuárias desses processos apresentam elevada concentração de corantes e sais. O uso de corantes é uma prática comum no setor industrial, como forma de modificar as características de diferentes substratos, como celulose, plástico e tecidos. As cores associadas aos corantes têxteis não geram apenas problemas estéticos aos corpos de água, como também impossibilitam a penetração da luz através da água, reduzindo a taxa fotossintética e os níveis de oxigênio dissolvido gerando prejuízos a toda biota aquática (Berkessa *et al.*, 2020; Tarkwa *et al.*, 2018; Lellis *et al.*, 2019).

Os corantes sintéticos são divididos em diferentes classes de acordo com seu grupo cromóforo. Os azos corantes representam cerca de 70% dos corantes utilizados na indústria têxtil em todo o mundo e são caracterizados pela presença de uma ou mais ligações –N=N–.

A presença de azo corantes em águas residuárias representam um grande desafio a saúde humana e do meio ambiente devido a seu caráter recalcitrante, que o torna resistente a tratamentos aeróbicos. A resistência é atribuída à presença dos grupos sulfonados da molécula e a ligação azo, que o tornam um composto xenobiótico. Como a maioria dos corantes, devem apresentar resistência a degradação fotolítica, necessária ao prolongamento de vida dos produtos na qual são utilizados (Liu *et al.*, 2018; Pieczynska *et al.*, 2018).

Processos Oxidativos Avançados (POA) são uma alternativa ao tratamento de efluentes coloridos devido a geração de espécies químicas reativas de oxigênio, como os radicais hidroxilas ( $\text{HO}^\bullet$ ) e superóxido ( $\text{O}_2^\bullet$ ). A grande vantagem dos POA ocorre pela ausência de seletividade dos radicais  $\text{HO}^\bullet$  diante de grupos químicos e tem sido utilizado efetivamente na remoção ou degradação de contaminantes tóxicos (Farshchi *et al.*, 2019).

A formação de radicais  $\text{HO}^\bullet$  em meio aquoso devido a presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e íons  $\text{Fe}^{2+}$  é conhecida como Reação Fenton, a qual se constitui em um processo com grande capacidade de degradação de compostos xenobióticos. No entanto, para aplicações práticas há resistência quanto ao uso da reação homogênea devido sua ineficiência em pH fora do intervalo de 2 a 4, o que pode ser explicado em termos da precipitação de ferro e a formação de lodo ferruginoso (Wang *et al.*, 2017; Zhao *et al.*, 2018).

A reação Fenton heterogênea realizada com compostos sólidos de Fe é uma alternativa na expansão do intervalo de pH. Catalisadores sólidos de Fe demonstraram ser eficientes na ativação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para degradação de compostos orgânicos. Embora a reação ocorra mais lentamente quando em pH neutro, o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se mostra inferior na reação heterogênea quando comparada a reação homogênea (Yu *et al.*, 2019).

Alguns dos óxidos de Fe têm sido estudados na busca pela substituição dos íons de  $\text{Fe}^{2+}$  como catalisadores da reação Fenton. A magnetita, hematita e goetita têm sido utilizadas como substituintes dos sais de ferro solúveis, objetivando o aumento da eficiência de degradação de contaminantes em pH mais próximos a neutralidade, reuso do catalisador e diminuição de lodos com alta carga de óxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  (Farshchi *et al.*, 2018; Nadeem *et al.*, 2020).

A magnetita apresenta uma estrutura composta por espinélio inverso, cujos íons de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  estão alocados em interstícios octaédricos e tetraédricos. A presença dos íons de  $\text{Fe}^{2+}$  nas seções octaédricas faz da magnetita um material ferromagnético e, portanto, sensível à influência de campo magnético (Xu *et al.*, 2018).

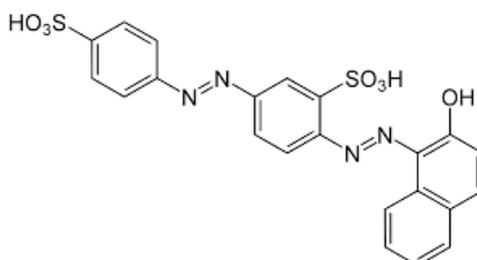
Neste contexto, o presente estudo investiga a aplicabilidade de nanopartículas de óxidos de ferro como catalisadores do tipo Fenton na descoloração do azo corante Ponceau BS (molécula

poluente modelo). Adicionalmente, a eficiência da oxidação heterogênea foi avaliada segundo uma matriz de experimentos (planejamento fatorial) visando a determinação de um modelo matemático para o processo que considere os efeitos de dosagem do catalisador, pH inicial e concentração de corante.

## Metodologia

### Reagentes

O azo corante Acid Red 66 conhecido comercialmente como Ponceau BS (Figura 1) foi fornecido pela Sigma-Aldrich e utilizado sem qualquer processo de purificação adicional.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (99%),  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (99%) e  $\text{NH}_4\text{OH}$  28% foram fornecidos pela Vetec<sup>®</sup>.  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (m/m) estabilizado foi fornecido pela Exodo Científica. A água ultrapura ( $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) utilizada foi obtida de uma unidade de osmose reversa Purelab<sup>®</sup>.



**Figura 1.** Estrutura molecular do azo corante Ponceau BS.

### Síntese

A síntese das nanopartículas magnéticas foi realizada de acordo com a metodologia hidrotérmica de Paz *et al.* (2020). Em uma preparação típica cerca de 10.2 g de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  e 3.6 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (razão molar de 1:4) foram pesadas e dissolvidas em 120 mL de água ultrapura e o pH ajustado a 12 pela adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . A mistura reacional foi então transferida para um reator autoclave permanecendo a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h. Ao final do tratamento térmico o reator foi resfriado até a temperatura ambiente. O sólido obtido foi lavado com água ultrapura até o licor de lavagem apresentar pH neutro. Finalizada esta etapa, o material foi separado com auxílio de um ímã e deixado secar por 24 h em estufa. O material assim obtido foi designado de FeOx.

### Caracterização

O material foi caracterizado segundo técnicas de difração de raios-X (XRD), microscopia eletrônica de Varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (SEM/EDS), Análise superficial por adsorção de  $\text{N}_2$  a 77 K e magnetização. Os difratogramas foram obtidos em equipamento

Rigaku Mini Flex II usando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) e uma faixa de varredura de  $2\theta$  na faixa de 20 a 70°. Os padrões foram indexados usando os arquivos do banco de dados do Joint Committee of Powder Diffraction Standard (JCPDS).

A morfologia do material foi determinada em microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 FEG (SEM) e a composição química superficial em um acessório de EDS acoplado ao microscópio eletrônico.

A determinação das propriedades texturais do sólido sintetizado (área superficial, diâmetro e volume de poros) foi feita a partir da isoterma de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  a 77 K obtida em aparelho ASAP 2420 da Micromeritics. As amostras foram inicialmente limpas por aquecimento a 150 °C durante 8 h sob atmosfera de  $\text{N}_2$ . A área superficial específica foi calculada por meio da equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e para a distribuição do tamanho dos poros utilizou-se o modelo de Barrett, Joyner e Halenda (BJH).

As características de magnetização do material foram determinadas em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM). A análise foi realizada em equipamento Mini 5T Cryogenic Ltd e a curva de magnetização foi obtida a temperatura ambiente.

A distribuição de tamanho de partículas e o potencial zeta do catalisador foram determinados em equipamento Zetasizer Nano ZS da Malvern. Para a análise foi produzida uma dispersão contendo cerca de 30 mg da amostra em 30 mL de água a pH = 6.5.

### Estudos de Oxidação

A otimização do processo heterogêneo foi realizada por meio de um planejamento matricial e estatístico. O modelo gerado relaciona as variáveis escolhidas e a resposta de interesse a partir de um planejamento composto com duas partes: uma fatorial e 3 pontos centrais. As variáveis escolhidas para o estudo foram: dosagem do catalisador ( $x_1$ ), pH inicial ( $x_2$ ) e concentração de corante ( $x_3$ ), conforme a Tabela 1. A degradação (%) do azo corante Ponceau BS foi definida como resposta experimental de interesse ( $Y$ ).

A degradação do corante foi calculada a partir das absorbâncias das alíquotas da solução do corante determinadas em espectrofotômetro UV-Vis Genesys 60S da Thermo Scientific. Os óxidos de ferro foram separados da solução com auxílio de um ímã e as alíquotas foram analisadas imediatamente sem qualquer processo de filtração, conforme também relatado por Saleh e Taufik (2019). Uma curva de calibração do azo corante a 510 nm foi preparada para as estimativas da concentração de Ponceau BS.

$$Y\% = \left( \frac{c_0 - c_f}{c_0} \right) \times 100$$

**Equação (1)**

Onde:

Y: degradação % do corante

$c_0$ : concentração inicial de corante

$c_f$ : concentração final de corante

**Tabela 1.** Domínio de variáveis para o estudo de oxidação avançada Fenton Heterogênea do corante Ponceau BS sobre catalisador FeOx.

Variável	Unidade	Variável Codificada	Nível		
			-1	0	+1
Dosagem do catalisador	g L <sup>-1</sup>	$x_1$	1.6	2.4	3.2
pH inicial	-	$x_2$	3.5	5.0	6.5
Concentração de corante	mg L <sup>-1</sup>	$x_3$	80	120	160

Os experimentos foram realizados em 11 ensaios, os quais foram executados em duplicata. Os ensaios foram realizados com volume fixo de 25 mL de solução de azo corante em erlenmeyers de 125 mL, sob rotação de 150 rpm em shaker orbital MA 410 da Marconi® e a temperatura ambiente (25 °C). O pH das soluções foi ajustado aos valores desejados utilizando soluções de HCl 0.1 M e NaOH 0.1 M quando cabível. O volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% foi adicionado de modo que as soluções apresentassem uma concentração fixa do oxidante de 100 mg L<sup>-1</sup>. O tempo de reação variou entre os ensaios e a degradação foi acompanhada até o momento em que a cinética de degradação não mostrava mais alteração significativa da absorbância da solução do corante. O pH final das soluções após as reações foi medido em potenciômetro Orion Dual Star da Thermo Scientific.

A análise de peróxido residual foi realizada pelo método do vanadato de amônio adaptado de Oliveira *et al.* (2001). Nesta metodologia 1 mL da amostra foi tratada com solução ácida de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 0.01 M. A determinação colorimétrica a 446nm foi executada em espectrofotômetro UV-Vis Genesys 60S da Thermo Scientific usando uma curva de calibração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

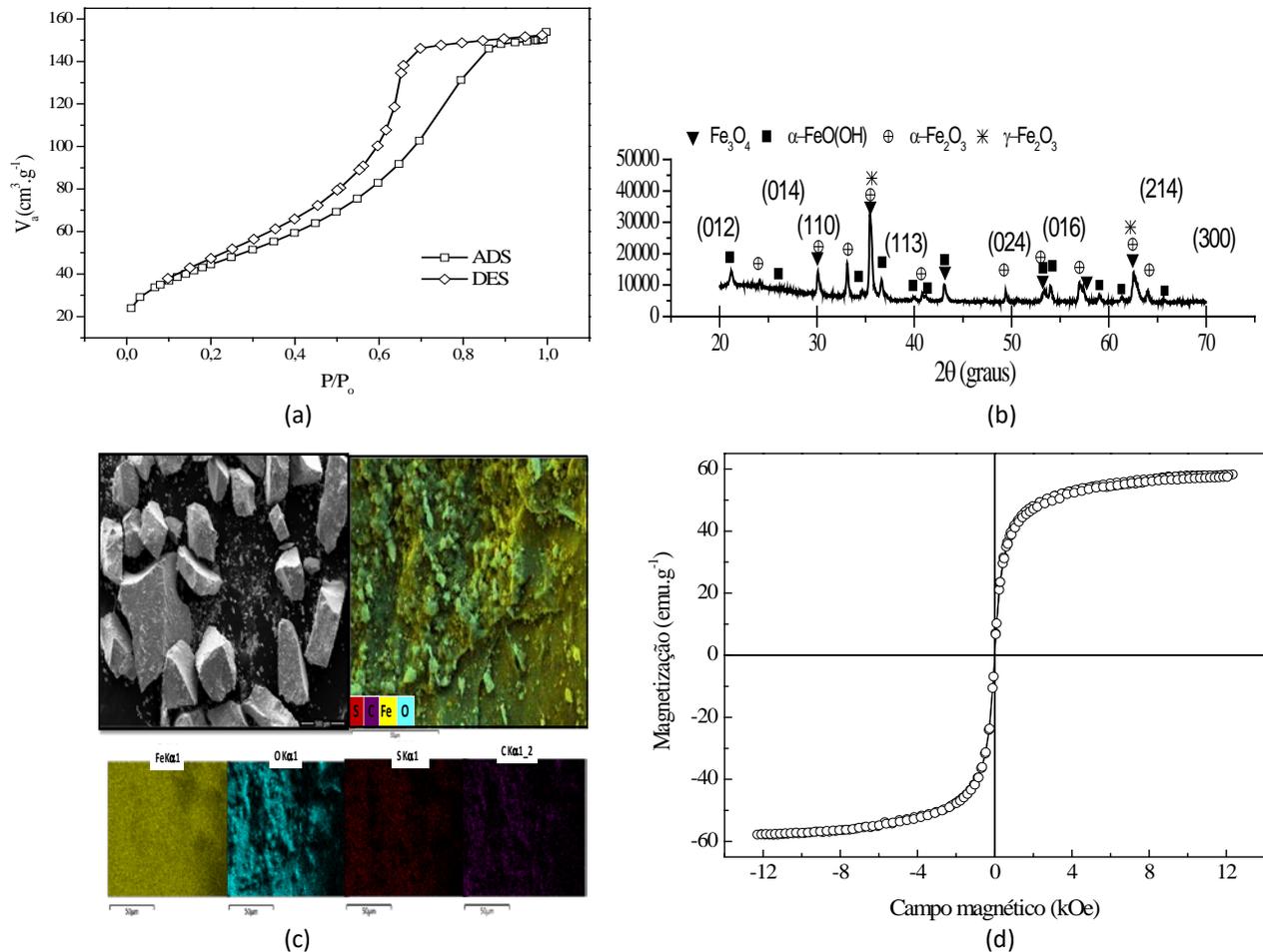
O teor de ferro em solução foi avaliado por espectroscopia de absorção atômica. Na análise 1 mL do sobrenadante das soluções foi misturado a 4 mL de uma solução de HF 40%:água régia (1:3 HNO<sub>3</sub>:HCl) para garantir a completa solubilização/digestão das espécies de ferro presentes no meio aquoso. A determinação do ferro foi realizada em espectrofotômetro de absorção atômica Thermo Scientific iCE 3300 usando uma curva de calibração do metal. As condições analíticas empregadas foram: fluxo de injeção da amostra de 0.9 L min<sup>-1</sup>, comprimento de onda de 248.3 nm, corrente da lâmpada de 6.0 mA e chama tipo Ar/acetileno.

A análise estatística dos dados e a otimização das variáveis foi realizada com o auxílio do pacote estatístico computacional STATISTICA StatSoft Inc., version 12.

## Resultados e discussão

### Síntese e caracterização

A Figura 2 a seguir apresenta os resultados de caracterização segundo as técnicas de análise textural (BET), raios-X, microscopia eletrônica e magnetização da amostra do catalisador preparado. Os dados apresentados foram extraídos a partir de um trabalho anterior dos autores (Paz *et al.*, 2020).



**Figura 2.** Isoterma de adsorção (a), difratograma de raios-X (b), micrografia eletrônica (c) e curva de saturação magnética (d) do catalisador FeOx. Fonte: Paz *et al.* (2020).

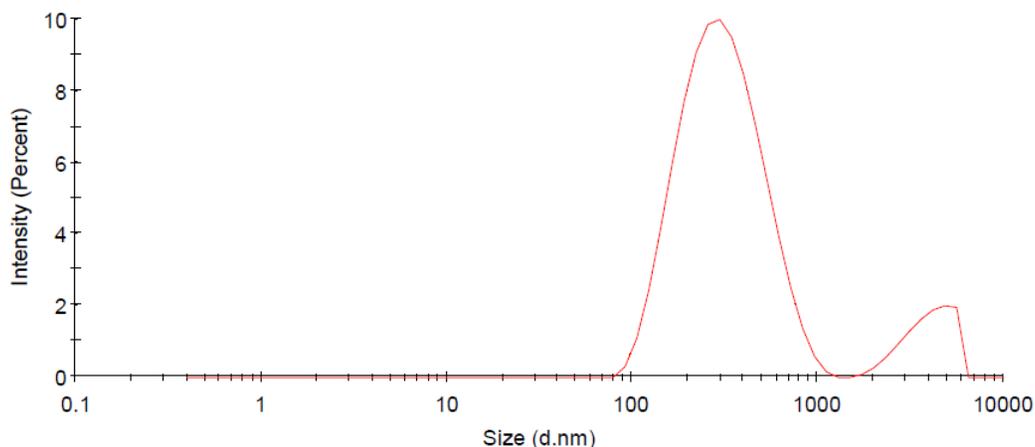
A isoterma de adsorção de  $N_2$  a 77 K para o catalisador sintetizado foi do tipo IV com histerese  $H_4$  em uma faixa de pressão relativa de 0.4 a 1.0 (Fig. 2a), o que confirma a estrutura mesoporosa do material (Zhang *et al.*, 2013; Aslam *et al.*, 2017; Reddy *et al.*, 2018). A área superficial e o volume de poro da amostra de FeOx foram de  $163 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $0,23 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente. O diâmetro de poros do material FeOx apresenta-se distribuído em uma faixa estreita apresentando pico em 27 Å.

Para a análise por XRD (Figura 2b), os picos cristalográficos foram indexados a um padrão da fase cúbica de espinélio inverso do  $Fe_3O_4$  (magnetita) correspondente ao arquivo JCPDS 85-1436 disponível na literatura, conforme descrito por Ramos *et al.* (2011). A amostra do catalisador apresenta ainda picos estreitos indicando crescimento uniforme das partículas e redução da deformação da rede estrutural. O material FeOx exhibe picos que indicam baixa cristalinidade em  $2\theta$  de  $21.5^\circ$ ;  $33.5^\circ$ ;  $36.9^\circ$ ;  $41.4^\circ$ ;  $53.5^\circ$  e  $59.3^\circ$  correspondente aos planos (110), (130), (111), (210), (131) e (211) da fase  $\alpha$ -FeO(OH) de estrutura hexagonal (goetita, JCPDS 03-0249), como relatado por Lian *et al.* (2004) e Rout *et al.* (2014). Os picos em  $2\theta$  de  $23.9^\circ$ ;  $30.3^\circ$ ;  $34.8^\circ$ ;  $38.7^\circ$ ;  $41.3^\circ$ ;  $47.5^\circ$ ;  $58.7^\circ$  e  $63.6^\circ$ , por sua vez, indexam os planos (012), (104), (110), (113), (024), (116), (214) e (300) e referem-se a hematita ( $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ), de acordo com o arquivo JCPDS 33-0664. A presença da hematita é atribuída ao excesso de íons  $Fe^{3+}$  no processo de síntese, como observado por Castro *et al.* (2012). O perfil por XRD da amostra preparada indica que o excesso estequiométrico durante a síntese originou uma mistura de óxidos de hematita, maghemita, magnetita e goetita, com a magnetita sendo o óxido de Fe predominante com cerca de 70% de composição em relação a mistura.

A análise elementar por EDS da composição superficial do material sintetizado (Figura 2c) mostrou teores de ferro e oxigênio de 73.1% e 23.9%, respectivamente, os quais são próximos da composição teórica dos óxidos de  $Fe_3O_4$  (72.5% Fe) e  $Fe_2O_3$  (70% Fe). Outras impurezas também foram observadas em menor quantidade (3%) e possivelmente são oriundas de contaminações durante a preparação. A micrografia (SEM) do material FeOx mostra partículas de grandes tamanhos com superfície irregulares e suaves. A imagem ampliada de uma partícula individual revela ainda numerosos agregados de partículas pequenas.

O caráter magnético do FeOx está mostrado na Figura 2d. A amostra possui magnetização de  $58 \text{ emu g}^{-1}$ , o qual é inferior ao valor de  $92 \text{ emu g}^{-1}$  relatado por Elsaidi *et al.* (2017) para a magnetita pura ( $Fe_3O_4$ ), o que pode ser justificado pela presença de maghemita, hematita e goetita como fases minoritárias na composição, as quais apresentam menor magnetismo (Aslam *et al.*, 2017).

A distribuição de tamanho de partículas do material está apresentada na Figura 3.



**Figura 3.** Distribuição de tamanho de partículas para o catalisador FeOx.

O perfil de distribuição de tamanho confirma a obtenção de nanopartículas do material sintetizado. A distribuição de poros foi do tipo bimodal com pico principal em 298.7 nm. Este valor é próximo ao encontrado por Favela-Camacho *et al.* (2019). O potencial zeta estimado foi de – 5.56 mV.

### Estudos catalíticos da degradação

A matriz de ensaios com os resultados experimentais está apresentada na Tabela 2 a seguir.

**Tabela 2.** Matriz experimental com variáveis e respostas experimentais na reação Fenton heterogênea do corante Ponceau BS sobre catalisador FeOx.

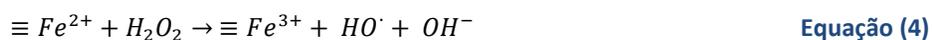
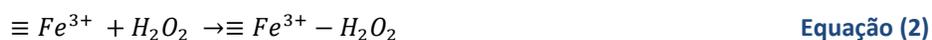
Ensaio	Variáveis			Y (Conversão %)		pH final	t <sub>reação</sub> (min)
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	Observado	Predito		
1	1.6	3.5	80	34.1	37.1	3.71	100
2	3.2	3.5	80	57.1	59.7	3.67	100
3	1.6	6.5	80	23.4	22.6	6.58	300
4	3.2	6.5	80	46.1	45.2	6.51	300
5	1.6	3.5	160	18.6	31.7	3.59	150
6	3.2	3.5	160	37.6	35.9	3.63	150
7	1.6	6.5	160	12.5	17.2	6.61	300
8	3.2	3.5	160	24.3	21.4	6.57	300
9	2.4	5.0	120	33.1	33.8	5.85	180
10	2.4	5.0	120	34.9	33.8	5.78	180
11	2.4	5.0	120	35.8	33.8	5.71	180

$H_2O_2 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , x<sub>1</sub>: dosagem do catalisador ( $\text{g L}^{-1}$ ), x<sub>2</sub>: pH inicial, x<sub>3</sub>: concentração de corante ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Os resultados de oxidação Fenton do corante Ponceau BS usando  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e catalisador FeOx estão apresentados na Tabela 2. A maior degradação foi obtida em meio ácido forte ( $\text{pH} = 3.5$ ) e com a maior dosagem de catalisador ( $3.2 \text{ g L}^{-1}$  de FeOx) correspondente a 57.1%. Em contrapartida, quando o pH foi ajustado para 6.5 a eficiência de degradação do corante reduziu em até 11%, mostrando a importância do pH no mecanismo reacional da oxidação Fenton. Adicionalmente, observa-se ainda uma maior dependência da conversão com a concentração de corante, visto que quando se dobra a concentração do mesmo a degradação se reduz de 15% e 25% nas dosagens de  $1.6$  e  $3.2 \text{ g L}^{-1}$  do catalisador. O incremento na degradação do corante com o aumento da dosagem de FeOx, demonstra que a reação é favorecida pela presença dos sítios ativos na superfície do catalisador que atuam na produção dos radicais  $\text{HO}^\bullet$  responsáveis pela oxidação da molécula (Hassani *et al.*, 2018a).

A queda da performance de degradação e consequente aumento do tempo reacional observado para ensaios em meio levemente ácido ( $\text{pH} = 5.0$ ) ou próximo a neutralidade ( $\text{pH} = 6.5$ ) indicam que a eficiência de degradação é negativamente influenciada pela baixa estabilidade do oxidante nestas condições, pois o  $\text{H}_2\text{O}_2$  se decompõe em  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$ , e ainda pela baixa concentração de  $\text{H}^+$  no meio, a qual não é suficiente para protonar o ânion superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) (Lai *et al.*, 2019). Estes efeitos reduzem a geração de radicais  $\text{HO}^\bullet$  e consequentemente a eficiência de degradação. Nos pH 5.0 e 6.5 os residuais de  $\text{H}_2\text{O}_2$  encontrados variaram entre  $20,5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $35,5 \text{ mg L}^{-1}$ , que embora baixos não são condizentes com uma efetiva degradação do corante. Em meio ácido ( $\text{pH} = 3.5$ ) as concentrações residuais de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram altas e apresentaram-se entre  $45,1 \text{ mg L}^{-1}$  e  $60,5 \text{ mg L}^{-1}$ , indicando que não houve uma efetiva interação entre os radicais  $\text{HO}^\bullet$  e os centros ativos de ferro no catalisador. Em geral, os residuais de ferro situaram-se entre  $3.83 \text{ mg L}^{-1}$  e  $6.52 \text{ mg L}^{-1}$ , o que indica que houve uma leve lixiviação do metal para o meio aquoso, a qual influenciou os resultados de remoção do Acid Red 66. As baixas concentrações de Fe lixiviado ratificam a maior contribuição do processo heterogêneo na conversão catalítica, como também observado por Rache *et al.* (2014) e Saleh e Taufik (2019).

O mecanismo reacional de oxidação Fenton heterogêneo proposto por Kwan e Voelker (2003) está apresentado nas Equações 2 a 4 e descreve que a reação se inicia pela adsorção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na superfície do sólido, passa pela redução do  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  e finaliza com a geração dos radicais  $\text{HO}^\bullet$ , que são as espécies responsáveis pela oxidação não-seletiva do poluente.



O tempo de reação necessário para as conversões obtidas demonstram relação direta com o pH inicial da solução. Reações realizadas em pH ácido (3.5 e 5.0) exibem tempos reacionais no intervalo de 100 a 180 min, enquanto a pH = 6.5 a reação ocorre em períodos de cerca de 300 minutos.

A análise da variância (ANOVA) é uma importante ferramenta estatística para testar a significância e adequação do modelo ao sistema estudado. Para o planejamento empregado os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 3. A significância adotada foi de 95% ( $p < 0,05$ ).

**Tabela 3.** Análise de variância e coeficientes de regressão para a degradação Fenton heterogênea do corante Ponceau BS sobre catalisador FeOx.

Fatores	Graus de liberdade	Soma dos Quadrados	F-teste	p-teste	Valores de regressão	
					Coeficiente	Erro
Intercepto	-	-	-	-	32.501	0.815
(1) FeOx	1	731.53	99.884	0.0021	9.5625	0.956
(2) pH	1	211.15	28.831	0.0126	-5.1375	0.956
(3) Corante	1	572.91	78.226	0.0030	-8.4625	0.956
1 por 2	1	7.031	0.9600	0.3994	-0.9375	0.956
1 por 3	1	27.751	3.7892	0.1467	-1.8625	0.956
2 por 3	1	0.661	0.0902	0.7834	0.2875	0.956
1 por 2 por 3	1	5.951	0.8126	0.4337	-0.8625	0.956
Erro	3	21.971	-	-	-	-

$R^2 = 0.9845$ ,  $R^2$  ajustado = 0.9536, Coeficiente de variação (CV) = 2.75%.

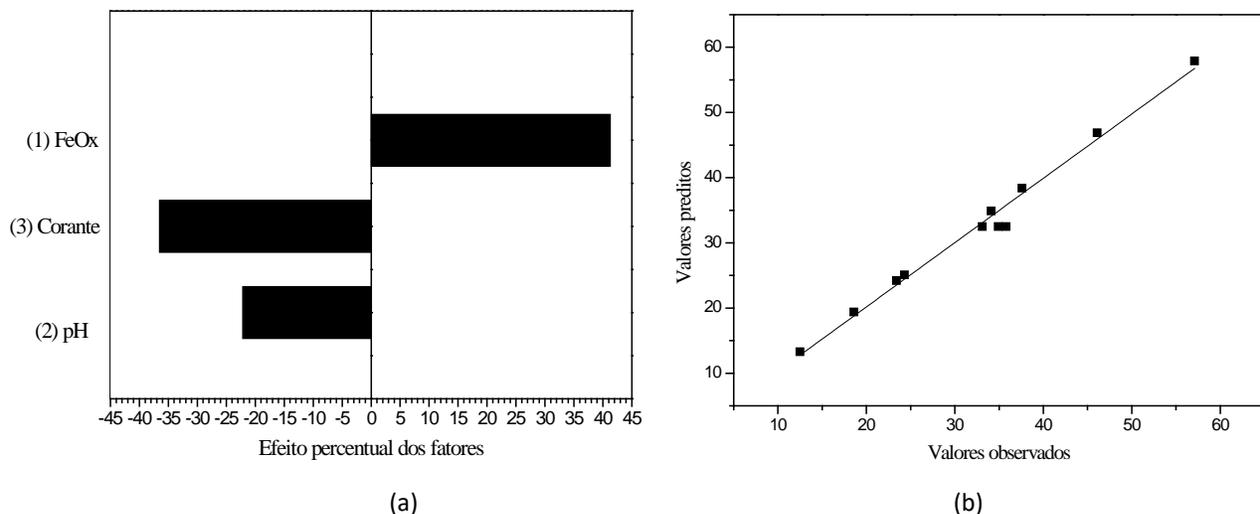
Baseado nos resultados da Tabela 2, uma relação empírica entre a resposta de interesse (Y, degradação %) e as variáveis independentes ( $x_1$ : dosagem de catalisador;  $x_2$ : pH e  $x_3$ : concentração do corante) foi desenvolvida. O modelo linear otimizado obtido por regressão dos dados experimentais está apresentado na Equação 5.

$$Y (\%) = 32.501 + 9.5625 x_1 - 5.1375 x_2 - 8.4625 x_3$$

**Equação (5)**

A análise de variância mostra que as variáveis de: dosagem do catalisador, pH e concentração do corante são determinantes ( $p < 0,05$ ) na degradação do corante Ponceau BS segundo o processo Fenton heterogêneo. A dosagem de FeOx ( $x_1$ ) apresenta coeficiente positivo o que indica que esta variável favorece a degradação do poluente nas condições estudadas. Por outro lado, o pH inicial ( $x_2$ ) e a concentração de azo corante ( $x_3$ ) influenciam negativamente a eficiência de conversão na faixa de valores empregadas.

A Figura 4 apresenta o diagrama de Pareto e a curva de correlação entre os valores preditos e observados na degradação avançada do azo corante Ponceau BS.

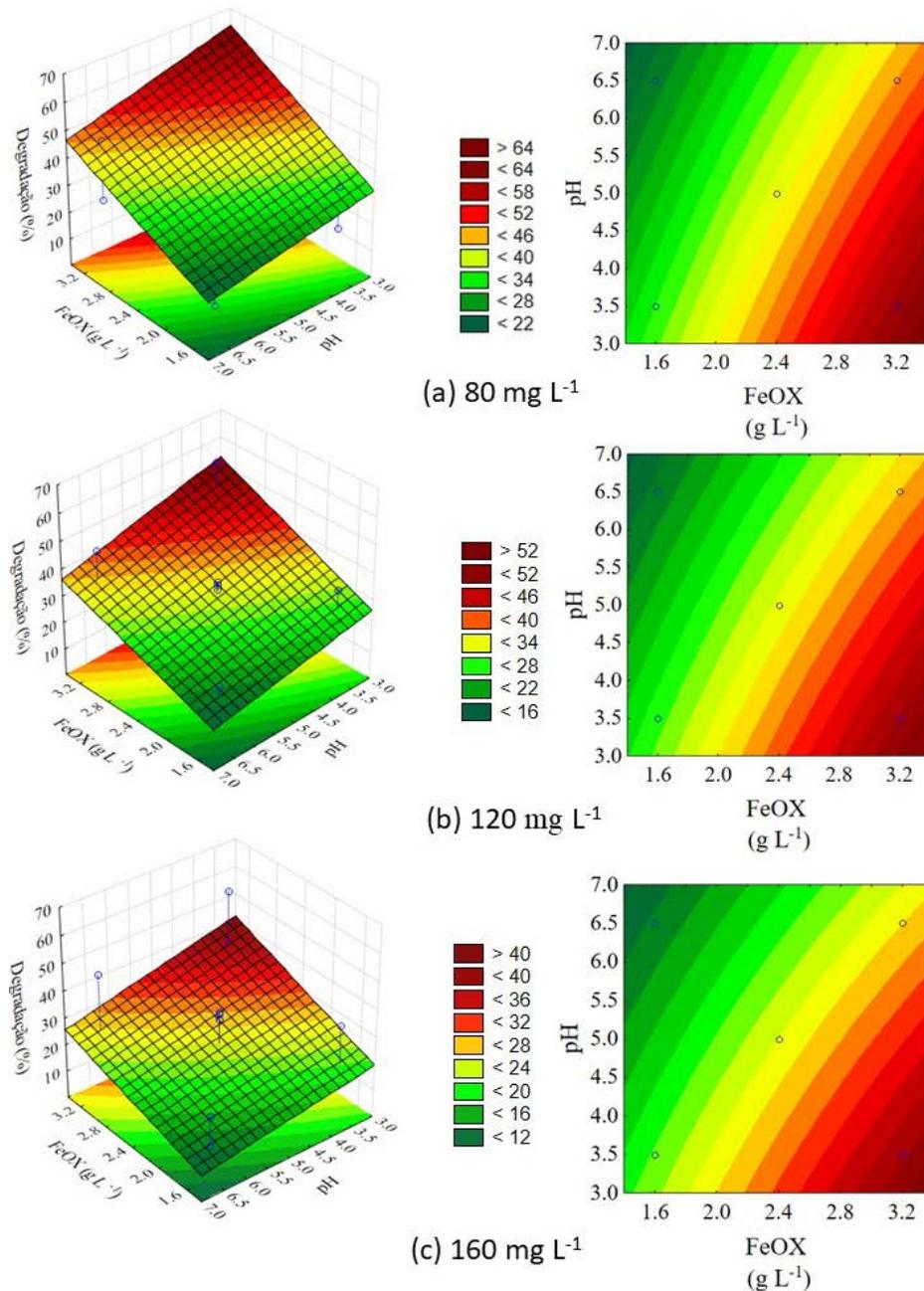


**Figura 4.** Gráfico de Pareto e curva predito *versus* observado na degradação Fenton heterogênea do corante Ponceau BS sobre catalisador FeOx.

De acordo com os dados do gráfico de Pareto (Figura 4a) pode-se observar que a dosagem de FeOx apresenta efeito positivo na degradação do azo corante, indicando que o aumento da dosagem do catalisador contribui positivamente em cerca de 41.3% na conversão Fenton da molécula corante. Em contrapartida, efeitos negativos de aproximadamente 22% e 36.5% sobre a degradação são obtidos quando há aumento nos valores absolutos do pH inicial e da concentração de Ponceau BS, respectivamente.

Adicionalmente, uma correlação alta foi encontrada entre os valores preditos e os observados (Figura 4b), de forma que o modelo proposto é capaz de explicar 98% da degradação encontrada experimentalmente. O valor elevado do coeficiente  $R^2$  ajustado ( $> 0.95$ ) e o baixo CV (2.75%), confirmam a pouca variabilidade das respostas experimentais em função das variáveis de entradas e suas interações (Chen *et al.*, 2014). Segundo Manan *et al.* (2019), os valores aceitáveis de  $R^2$  em modelos de regressão linear devem ser superiores a 0.80.

A Figura 5 mostra as superfícies de resposta para o efeito das diferentes concentrações de concentrações de entrada do azo corante Ponceau BS no sistema Fenton em estudo.



**Figura 5.** Superfícies de resposta para degradação de corante Ponceau BS segundo o processo Fenton heterogêneo usando material FeOx como catalisador.

Conforme a análise da Figura 5a, na menor concentração inicial de corante ( $80 \text{ mg L}^{-1}$ ) observa-se em meio ácido ( $\text{pH} = 3.0$ ) que uma degradação máxima de 63.3% só será alcançada a partir de uma dosagem do catalisador FeOx de  $3.4 \text{ g L}^{-1}$ , enquanto a  $\text{pH} = 5.0$  a degradação aumenta somente de 30% para 40% quando a dosagem de FeOx varia de  $1.4 \text{ g L}^{-1}$  para  $2.0 \text{ g L}^{-1}$ . No intervalo de  $\text{pH}$  entre 6.5 e 7.0 o sistema revela baixa eficiência oxidativa apresentando degradação máxima de 46% mesmo a uma dosagem de  $3.4 \text{ g L}^{-1}$  de catalisador.

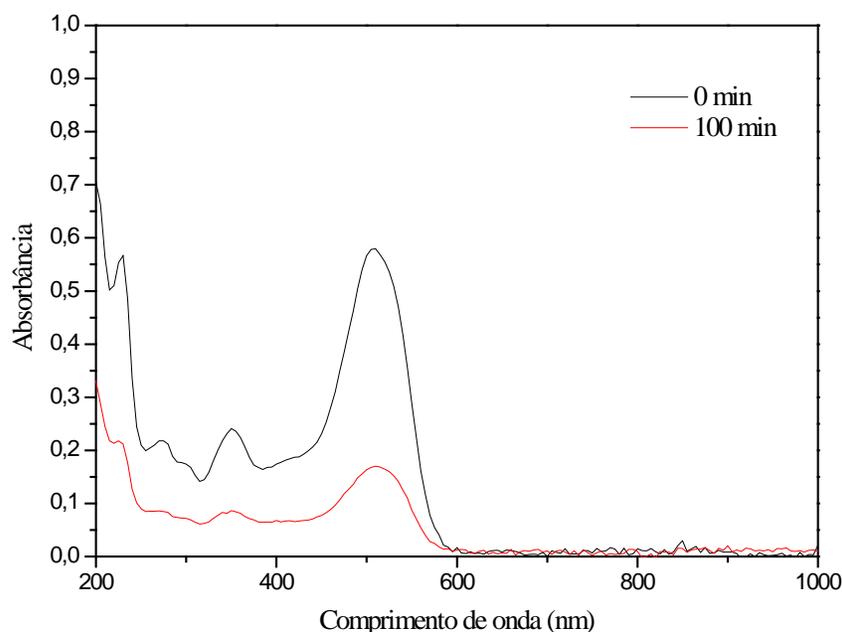
De acordo com Shi *et al.* (2018) isso ocorre porque à medida que o  $\text{pH}$  aumenta, o potencial de oxidação do radical  $\text{HO}^{\bullet}$  diminui. Quando próximo a neutralidade os radicais  $\text{HO}^{\bullet}$  rapidamente se convertem a  $^{\bullet}\text{O}^-$ , que é menos reativo, com um nítido efeito de redução da conversão. O ponto máximo de inclinação da Figura 5a apresenta degradação de 60% de Ponceau BS quando há um deslocamento do  $\text{pH}$  de 5.0 para 3.0 e da dosagem de FeOx de  $2.4 \text{ g L}^{-1}$  a  $3.2 \text{ g L}^{-1}$ . Segundo Hassani *et al.* (2018b) a efetiva conversão do corante é dependente de um meio acidificado, estando o intervalo de  $\text{pH}$  ótimo para os melhores resultados de degradação usualmente compreendido entre 2.5 – 3.5.

Os resultados experimentais demonstraram que o maior percentual de degradação (57.1%) foi obtido em  $\text{pH} = 3.5$  o que confirma a dependência do mecanismo ácido para a conversão do Ponceau BS. Drum *et al.* (2018) afirmam que o aumento da dosagem de catalisador propicia maior atividade catalítica em soluções acidificadas ( $\text{pH} \sim 3.0$ ), pois a maior disponibilidade de sítios de Fe na superfície do catalisador acelera a formação de  $\text{HO}^{\bullet}$ , aumentando a degradação.

A variação da concentração inicial de corante de  $80 \text{ mg L}^{-1}$  para  $120 \text{ mg L}^{-1}$  (Figura 5b) mostra uma degradação máxima de 51,8% a altas dosagens do catalisador, confirmando o efeito negativo da quantidade de substrato na eficiência reacional nas condições estudadas. No valor mais elevado de concentração do corante ( $160 \text{ mg L}^{-1}$ ) testado, o efeito é ainda mais drástico com uma degradação máxima de 44.1% (Figura 5c).

A elevada concentração de Ponceau BS reduz a formação de  $\text{HO}^{\bullet}$  pelos sítios de  $\text{Fe}^{2+}$  devido ao acúmulo de moléculas sobre a superfície do catalisador, conforme relatado por Unal *et al.* (2019). Ainda de acordo com Vu *et al.* (2019) a formação de produtos de degradação tende a competir com as moléculas do corante pelos sítios de adsorção, bloqueando sua interação com as espécies de  $\equiv\text{Fe}^{2+}$  e  $\equiv\text{Fe}^{3+}$  do catalisador, diminuindo a descoloração ou degradação.

O espectro UV-Vis durante o tratamento do corante Ponceau BS com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e as nanopartículas do catalisador FeOx está apresentado na Figura 6.



**Figura 6.** Espectro no UV-Vis após 100 min de tratamento Fenton do corante Ponceau BS. T = 25 °C, Corante: 80 mg L<sup>-1</sup>, catalisador FeOx: 3.2 g L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 100 mg L<sup>-1</sup> e pH = 3.5.

A Figura 6 mostra a mudança no espectro de absorção do corante Ponceau BS antes e após o tratamento oxidativo. Os principais picos de absorção observados pelo espectro encontram-se em 510, 340 e 275 nm. O maior pico de absorção (510 nm) corresponde a transição  $n \rightarrow \pi^*$  do cromóforo azo e a absorbância a 200 – 400 nm se refere a transição  $n \rightarrow \pi^*$  dos anéis de benzeno. Em geral, observa-se uma diminuição significativa das bandas de absorção demonstrando uma considerável descoloração da solução. Ao fim da reação, as intensidades dos picos observados na região do UV (200 a 340 nm) se apresentam maiores que a da banda cromófora a 510 nm, indicando que os radicais HO<sup>•</sup> atacam preferencialmente o grupo azo, favorecendo a descoloração (Ru *et al.*, 2009; Lucas *et al.*, 2013).

### Conclusões

As nanopartículas de ferro foram sintetizadas com sucesso via processo hidrotérmico. O sólido obtido foi utilizado como catalisador heterogêneo na degradação do corante Ponceau BS via processo oxidativo avançado Fenton heterogêneo produzindo eficiências moderadas de degradação em meios que variaram de ácido a praticamente neutro sem qualquer formação de lodo ferruginoso. Uma degradação máxima de 57.1% foi observada na maior dosagem de catalisador (3.2 g L<sup>-1</sup>) a pH = 3.5 enquanto em meio praticamente neutro (pH = 6.5) a degradação foi de 46.1% na mesma dosagem.

A versatilidade de atuação do catalisador óxido em uma ampla faixa de pH e sua baixa capacidade de lixiviação merecem destaque em futuras aplicações no tratamento de efluentes contendo moléculas corantes. Em termo de otimização das variáveis de: dosagem do catalisador, pH e concentração do corante, o modelo matemático obtido apresentou acuracidade de 98% e baixo coeficiente de variação (2.75%) para a representação da degradação heterogênea do azo corante Ponceau BS.

Em geral, a eficiência do processo Fenton heterogêneo como o investigado nesta pesquisa pode ser melhorada com a formação de compósitos de óxido de ferro e carbono ou outras espécies químicas que favoreçam a estabilidade e o incremento das propriedades adsorptivas e catalíticas do sólido.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) e a Central Analítica da Universidade Federal do Ceará (UFC) pelo apoio na caracterização físico-química do catalisador sintetizado.

### Referências

- Almeida, E. J. R., Mazzeo, D. E. C., Sommaggio, L. R. D., Morales, M.A.M., Andrade, A.R., Corso, C.R. (2019) Azo dyes degradation and mutagenicity evaluation with a combination of microbiological and oxidative discoloration treatments, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **183**(1), 109484-109494.
- Aslam, S., Zeng, J., Subhan, F., Li, M., Lyu, F., Li, Y. Yan, Z. (2017) In situ one-step synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MIL-100(Fe) core-shells for adsorption of methylene blue from water, *Journal of Colloid and Interface Science*, **505**(1), 186-195.
- Berkessa, Y. W., Yan, B., Li, T., Jegatheesan, V., Zhang, Y. (2020) Treatment of anthraquinone dye textile wastewater using anaerobic dynamic membrane bioreactor: Performance and microbial dynamics, *Chemosphere*, **238**(1), 124539-124550.
- Castro, A. J., Marques, S. P., Soares, J. M., Filho, J. M., Saraiva, G. D., Oliveira, A. C. (2012) Nanosized aluminum derived oxides catalysts prepared with different methods for styrene production, *Chemical Engineering Journal*, **209**(1), 345-355.
- Chen, K., Wang, G.H., Li, W.B., Wan, D., Hu, Q., Lu, L.L. (2014) Application of response surface methodology for optimization of Orange II removal by heterogeneous Fenton-like process using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *Chinese Chemical Letters*, **25**(11), 1455-1460.
- Drum, F. C., Oliveira, J. S., Foletto, E. L., Dotto, G. L., Flores, E. M. M., Enders, M. S. P., Muller, E. I., Janh, S. L. (2018) Response surface methodology approach for the optimization of tartrazine removal by heterogeneous photo-Fenton process using mesostructured Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported ZSM-prepared by chitin-templating, *Chemical Engineering Communications*, **205**(4), 445-455.
- Elsaidi, S. K., Sinnwell, M. A., Banerjee, D., Deveraj, A., Kukkadapu, R. K., Droubay, T. C., Nie, Z., Kovarik, L., Vijayakumar, M., Manandhar, S., Nandarisi, M., McGrail, B. P., Thallapally, P. K. (2017) Reduced magnetism in core-shell magnetite@MOF composites, *Nano Letters*, **17**(11), 6968-6973.

- Farshchi, M. E.; Aghsasnia, H.; Khataee, A (2018) Modelling of heterogeneous Fenton process for dye degradation in a fluidized-bed reactor: Kinetics and mass transfer, *Journal of Cleaner Production*, **182**(1), 644-653.
- Farshchi, M. E.; Aghsasnia, H.; Khataee, A. (2019) Heterogeneous Fenton reaction for elimination of Acid Yellow 36 in both fluidized and stirred-tank reactors: Computational fluid dynamics versus experiments, *Water Research*, **151**(1), 203-214.
- Favela-Camacho, S. R., Samaniego-Benítez, Godínez-García, A. Avilés-Arellano, L.M., Pérez-Robles, J.F. (2019) How to decrease the agglomeration of magnetite nanoparticles and increase their stability using surface properties, *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **574**(5), 29-35.
- Hassani, A., Karaca, C., Karaca, S., Khataee, A., Açisli O., Yilmaz, B. (2018a) Enhanced removal of basic violet 10 by heterogeneous sono-Fenton process using magnetite nanoparticles, *Ultrasonics Sonochemistry*, **42**(1), 390-402.
- Hassani, A., Karaca, M., Karaca, S., Khataee, A., Açisli, O., Yilmaz, B. (2018b) Preparation of magnetite nanoparticles by high-energy planetary ball mill and its application for ciprofloxacin degradation through heterogeneous Fenton process, *Journal of Environmental Management*, **211**(1), 53-62.
- Kwan, W. P., Voelker, B. M. (2003) Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems, *Environmental Science & Technology*, **37**(6), 1150-1158.
- Lai, C., Huang, F., Zeng, G., Huang, D., Qin, L., Cheng, M., Zhang, C., Li, B., Yi, H., Liu, S., Li, L., Chen, L. (2019) Fabrication of novel magnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/bio-char composite and heterogeneous photo-Fenton degradation of tetracycline in near neutral pH, *Chemosphere*, **224**(1), 910-921.
- Lellis, B., Fávaro-Polonio, Z., Pamphile, J.A., Polonio, J. C. (2019) Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms, *Biotechnology Research and Innovation*, **3**(2), 275-290.
- Lian, S., Wang, E., Kang, Z., Bai, Y., Gao, L., Jang, M., Hu, C., Xu, L. (2004) Synthesis of magnetite nanorods and porous hematite nanorods, *Solid State Communications*, **129**(8), 485-490.
- Liu, Z., Zhang, L., Dong, F., Dang, J., Wang, K., Wu, D., Zhang, J., Fang, J. (2018) Preparation of ultra-small goethite nanorods and their application as heterogeneous Fenton reaction, *ACS Applied Nano Materials*, **1**(8), 4170-4178.
- Lucas, M. S., Algarra, M., Jiménez-Jiménez, J., Rodríguez-Castellón, E., Peres, J.A. (2013) Catalytic activity of porous phosphate heterostructures-Fe towards Reactive Black 5 Degradation, *International Journal of Photoenergy*, **2013**(1), 1-6.
- Manan, T. S. B. A., Khan, T., Sivapalan, S., Jusoh, H., Sapari, N., Sarwono, A., Ramli, R. M., Harimuti, S., Beddu, S., Sadon, S. N., Kamal, N. L. M., Malakahmad, A. (2019) Application of response surface methodology for the optimization of polycyclic aromatic hydrocarbons degradation from potable using photo-Fenton oxidation process, *Science of Total Environment*, **665**(1), 196-212.
- Nadeem, N., Zhid, M., Tabasum, A., Mansha, A., Jilani, A., Bhatti, A., Bhatti, N. (2020) Degradation of reactive dye using heterogeneous photo-Fenton catalysts: ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and GO-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite, *Materials Research Express*, **7**(1), 0155519-0155530.
- Oliveira, M. C., Nogueira, R.F.P., Neto, G. (2001) Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação Foto-Fenton, *Química Nova*, **24**(2), 188-190.
- Paz, C. B., Araújo, R. S., Oton, L. F., Oliveira, A. C., Soares, J. M., Medeiros, S. N., Rodríguez-Castellón, E., Rodríguez-Aguado, E. (2020) Acid Red 66 dye removal from aqueous solution by Fe/C-based composites: Adsorption, Kinetics and thermodynamic studies, *Materials*, **13**(1), 1107-1131.
- Pieczynska, A., Ossowski, T., Bogdanowicz, R., Siedlecka, E. (2018) Electrochemical degradation of textile dyes in a flow reactor: effect of operating conditions and dyes chemical structure, *International Journal of Environmental Science and Technology*, **16**(1), 929-942.

- Rache, L. M., García, A. R., Zea, H. R., Silva, A. M. T., Madeira, L. M., Ramírez, J. H. (2014) Azo-dye Orange II degradation by the heterogeneous Fenton-like process using a zeolite Y-Fe catalyst-Kinetics with a model based on the Fermi's equation, *Applied Catalysis B: Environmental*, **146**(1), 192-200.
- Ramos, M., Castillo, K., Ferrer, D.A., Farias, R.J., Flores, S., Chianelli, R. R. (2011) Microwave-assisted synthesis Core-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Shell-Au cubic nanoparticles, *ISRN Nanotechnology*, **2011**(1), 1-3.
- Reddy, Y. S., Magdalane, C. M., Kaviyarasu, K., Mola, G. T., Kennedy, J., Maaza, M. (2018) Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of Acid Blue 9 and Safranin O from aqueous solutions by MgO decorated FLG coated Fuller's Earth, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **123**(1), 43-51.
- Rout, K., Mohapatra, M., Layek, S., Dash, A., Verma, H. C., Anand, S. (2014) The influence of precursors on phase evolution of nano iron oxides/oxyhydroxides: optical and magnetic properties, *New Journal of Chemistry*, **38**(8), 3492-3506.
- Ru, J., Huayue, Z., Xiaodong, L., Ling, X. (2009) Visible light photocatalytic decolourization of C.I Acid Red 66 by chitosan capped CdS composite nanoparticles, *Chemical Engineering Journal*, **152**(1), 537-542.
- Saleh, R., Taufik, A. (2019) Degradation of Methylene blue and congo-red dyes using Fenton- photo-Fenton, sono-Fenton, and sonophoto-Fenton methods in the presence of iron (II, III) oxide/zinc oxide/graphene (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO/graphene) composites, *Separation and Purification Technology*, **210**(1), 563-573.
- Shi, X., Tian, A., You, J., Yang, H., Wang, Y., Xue, X. (2018) Degradation of organic dyes by a new heterogeneous Fenton reagent-Fe<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> nanoparticle, *Journal of Hazardous Materials*, **353**(1), 182-189.
- Tarkwa, J. B., Oturan, N., Acayanka, E., Laminsi, S., Oturan, M. A. (2018) Photo-Fenton oxidation of Orange G azo dye: Process optimization and mineralization mechanism, *Environmental Chemistry Letters*, **17**(1), 473-479.
- Unal, B.O., Bilici, Z., Ugur, N., Isik, Z., Harputulu, E., Dizge, N., Ocakoglu, K. (2019) Adsorption and Fenton oxidation of azo dyes by magnetite nanoparticles deposited on a glass substrate, *Journal of Water Process Engineering*, **32**(1), 100897-100908.
- Vu, A.T., Xuan, T. N., Lee, C. H. (2019) Preparation of mesoporous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub> composite from rice husk as an efficient heterogeneous Fenton-like catalyst for degradation of organic dyes, *Journal of Water Process Engineering*, **28**(1), 169-180.
- Wang, Y., Lin, X., Shao, Z., Shan, D., Li, G., Irini, A. (2017) Comparison of Fenton, UV-Fenton and nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyzed UV-Fenton in degradation of phloroglucinol under neutral and alkaline conditions: Role of complexation of Fe<sup>3+</sup> with hydroxy group in phloroglucinol, *Chemical Engineering Journal*, **313**(1), 938-945.
- Xu, H.Y., Li, B., Shi, T.N., Wang, Y., Komarneni, S. (2018) Nanoparticles of magnetite anchored onto few-layer graphene: A highly efficient Fenton-like nanocomposite catalyst, *Journal of Colloid and Interface Science*, **532**(1), 161-170.
- Yu, Y., Huang, F., He, Y., Liu, X., Song, C., Xu, Y., Zhang, Y. (2019) Heterogeneous Fenton-like degradation of ofloxacin over sludge derived carbon as catalysts: Mechanism and performance, *Science of The Total Environment*, **654**(1), 942-947.
- Zhang, C., Mo, Z., Zhang, P., Feng, C., Guo, R. (2013) Facile synthesis of porous carbon@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites and their applications in wastewater treatment, *Materials Letters*, **106**(1), 107-110.
- Zhao, L., Lin, Z.R., Ma, X.H., Dong, Y.H. (2018) Catalytic activity of different iron oxides: Insights from pollutant degradation and hydroxyl radical formation in heterogeneous Fenton-like systems, *Chemical Engineering Journal*, **352**(1), 343-351.