

Artigo

Aplicação da Cinza Volante em Reações Tipo Fenton Heterogêneo na Degradação do Corante Índigo Carmim

Souza-Neto, A. L.; Coelho, C. M.; Moreira, F. M. S.; Ardisson, J. D.; Urzedo, A. P. F. M.; Bernardes-Silva, A. C.*

Rev. Virtual Quim., 2019, 11 (3), 1054-1066. Data de publicação na Web: 17 de junho de 2019

<http://rvq.sbq.org.br>

Application of Fly Ash in Heterogeneous Fenton Reaction on the Degradation of Indigo Carmine Dye

Abstract: Indigo carmine is a blue synthetic dye widely used in textile industry, as a food additive, in pharmaceutical industries, and as pH indicator. The use of this dye can leave to contamination of waste water and environment, damaging aquatic fauna and flora. An alternative for the treatment of water contaminated by dyes would be the degradation through oxidative processes. In this work, the indigo carmine degradation through a heterogeneous Fenton process using fly ash, an industrial waste, as Fe(II) source, was evaluated. The dye final concentration was quantified by ultraviolet/visible light absorption spectroscopy. The optimal reaction conditions were determined using factorial design. The results showed that fly ash is able to remove approximately 42 % of the indigo carmine dye from solution without any pre-treatment.

Keywords: Indigo carmine; heterogeneous Fenton; fly ash.

Resumo

O índigo carmim é um corante sintético de coloração azul muito utilizado na indústria têxtil, como aditivo alimentar, em indústrias farmacêuticas e como indicador de pH. A utilização deste corante pode levar à contaminação de águas residuais, contaminando o meio ambiente, prejudicando a fauna e flora aquática. Uma alternativa para o tratamento de águas contaminadas por corantes seria a degradação por processos oxidativos. Neste trabalho, foi avaliada a degradação do índigo carmim através do processo de Fenton heterogêneo utilizando a cinza volante, um resíduo industrial, como fonte de Fe(II). A concentração final do corante foi quantificada por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta/visível. Foi realizado um planejamento fatorial para determinar as condições ótimas de reação. Os resultados mostraram que aproximadamente 42 % do corante presente em solução foram removidos sem a necessidade de nenhum pré-tratamento da cinza volante.

Palavras-chave: Índigo carmim; Fenton heterogêneo; cinza volante.

* Universidade Federal de São João del-Rei, Campus Alto Paraopeba, Rodovia MG 443-Km 7, CEP 36420-000, Ouro Branco-MG, Brasil.

✉ anaclaudiabs@ufsj.edu.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20190071](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20190071)

Aplicação da Cinza Volante em Reações Tipo Fenton Heterogêneo na Degradação do Corante Índigo Carmim

André L. de Souza Neto,^a Carolina M. Coelho,^a Felicia M. S. Moreira,^a José D. Ardisson,^b Ana Paula F. M. de Urzedo,^a Ana Cláudia Bernardes-Silva^{a,*}

^a Universidade Federal de São João del-Rei, Campus Alto Paraopeba, Rodovia MG 443-Km 7, CEP 36420 000, Ouro Branco-MG, Brasil.

^b Laboratório de Física Aplicada-CDTN, Av. Presidente Antônio Carlos 6627, Campus da UFMG, Pampulha, CEP 31270-901, Belo Horizonte-MG, Brasil.

* anaclaudiabs@ufsj.edu.br

Recebido em 7 de março de 2019. Aceito para publicação em 15 de maio de 2019

1. Introdução

2. Metodologia

- 2.1. Caracterização físico-química
- 2.2. Procedimento experimental
- 2.3. Teste de ecotoxicidade

3. Resultados e Discussão

- 3.1. FRX
- 3.2. Espectroscopia Mössbauer
- 3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura
- 3.4. BET
- 3.5. Planejamento fatorial
- 3.6. Testes de ecotoxicidade

4. Conclusão

1. Introdução

A presença de diferentes contaminantes no ar, no solo e nas águas decorrentes das atividades humanas faz com que a pesquisa em processos de remediação seja cada vez mais importante. A remoção dos corantes presentes em sistemas aquáticos é de

demasiada importância já que muitos destes corantes podem ser tóxicos, mutagênicos ou cancerígenos.¹

O índigo carmim é um corante sintético de cor azul amplamente utilizado. Ele possui como característica principal, uma estrutura química estável, figura 1, que lhe confere persistência em diferentes meios.²

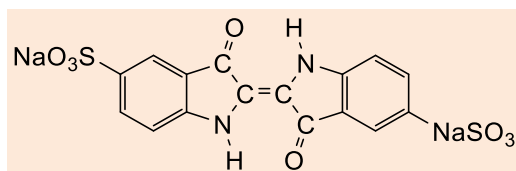
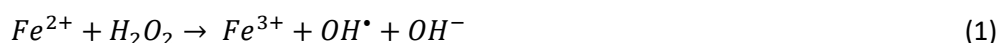


Figura 1. Estrutura molecular do corante índigo carmim

Sua utilização pode ser encontrada na indústria têxtil, como agente de auxílio para diagnóstico médico, aditivo alimentar, excipiente farmacêutico e como indicador em química analítica.³ Este corante pode ser nocivo ao trato respiratório e irritante para a pele e olhos.⁴ Devido à suas características, como boa fixação, esse corante apresenta baixa biodegradabilidade e a sua remoção dos efluentes industriais é difícil de ser realizada exigindo tratamentos mais complexos.^{5,6} Os

processos oxidativos avançados (POA's), como a Reação de Fenton, são tratamentos em que são produzidos radicais livres, principalmente hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) altamente oxidantes, capazes de degradar, de forma não seletiva, inúmeros compostos levando à completa mineralização da matéria orgânica.⁷⁻¹² Na reação de Fenton a produção de radicais ($\bullet\text{OH}$) ocorre a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada por íons Fe(II) (equação 1), em meio ácido.



Durante a reação de Fenton é possível observar a regeneração dos íons Fe(II) através das reações entre os íons férricos com o peróxido de hidrogênio H_2O_2 , equações 2 e 3,

e os radicais hidroperoxila $\bullet\text{O}_2\text{H}$, equação 4, quando isso ocorre, no entanto, tem-se a decomposição catalítica do H_2O_2 a $\bullet\text{O}_2\text{H}$ e O_2 , equação 5.



O processo Fenton pode ocorrer tanto com os íons Fe(II) em solução, chamado Fenton homogêneo, quanto com os íons Fe(II) em fase sólida presentes em diferentes compostos ou imobilizados em um sólido inerte, denominado processo Fenton heterogêneo.¹³

O processo Fenton homogêneo é bastante eficiente, mas apresenta algumas limitações, dentre elas, a faixa ótima de pH entre 2 e 3, para que não ocorra precipitação do Fe(OH)_3 e a formação de lodo rico em ferro, que necessita ser recolhido e tratado, aumentando os custos do processo.

Como forma de se contornar os problemas relacionados aos processos Fenton convencionais, surgiu o processo Fenton heterogêneo. Nesse tipo de reação o catalisador ferro encontra-se em fase sólida. Como fontes de ferro para a realização da reação Fenton heterogêneo tem-se os óxidos de ferro¹⁴ (hematita^{7,15}, magnetita e goetita¹⁶), partículas de sílica contendo ferro¹⁷, íons imobilizados em matrizes sólidas como fibra de carbono ativada¹⁸ e TI-HMS¹⁹ ou adsorvidos em outras matrizes.

A utilização de minerais contendo ferro no processo Fenton heterogêneo já vem sendo

adotada há algum tempo em muitos processos que visam o tratamento de efluentes. Isso está relacionado principalmente com a relativa abundância desse elemento na natureza.^{14,15,16} O uso de catalisadores sólidos contendo íons Fe(II) apresenta a vantagem de uma possível recuperação e reutilização, diminuindo tanto a contaminação causada pelo lodo rico em ferro quanto os custos operacionais do processo.^{13,20} A cinza volante é um dos resíduos da indústria termelétrica. Esse resíduo sólido rico em ferro é produzido em termelétricas que utilizam o carvão como combustível para geração de energia e geralmente são dispostas em pilhas de descartes mas, devido à pressão social, bem como ações do poder público e entidades ambientais, grande parte dessas cinzas passaram a ser armazenadas em depósitos, bacias de decantação, ou recompondo minas de carvão desativadas.^{21,22} Visando a utilização deste resíduo sólido de ferro, este trabalho teve como objetivo, degradar o corante índigo carmim em solução aquosa, por meio do sistema Fenton heterogêneo realizado a partir da cinza volante, contribuindo desta forma, com a utilização de um resíduo da indústria termelétrica na produção de um meio ambiente mais limpo e sustentável.

2. Metodologia

2.1. Caracterização físico-química da cinza volante

As amostras de cinza volante foram cedidas pela Pozosul, empresa fabricante de

cimento localizada no município de Capivari de Baixo-SC. Essas amostras não foram submetidas a nenhum processo de preparação antes das análises realizadas nesse trabalho.

A composição química da amostra foi determinada por fluorescência de raio-X de energia dispersiva (FRX) usando espectrômetro SHIMADZU 720 - EDX. As fases de ferro foram analisadas por espectroscopia Mössbauer utilizando espectrômetro CMTE modelo MA250 com uma fonte ⁵⁷Co em matriz de Rh à temperatura ambiente. A análise microestrutural foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) por elétrons secundários utilizando Microscópio Eletrônico de Varredura - JEOL JSM - 6360LV. A superfície específica, área e volume dos poros foram determinados utilizando a técnica de adsorção de nitrogênio - BET utilizando equipamento NOVA 1200E (*Surface Area e Size Analyzer*).

2.2. Procedimento experimental

O experimento foi realizado utilizando-se um planejamento fatorial do tipo 2³, ou seja, três variáveis estudadas em 2 níveis (+1) e (-1) e a repetição de três pontos centrais (0), totalizando 11 experimentos, como mostra a tabela 1. As variáveis estudadas foram a concentração de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), a massa de amostra de cinza volante e o tempo total de agitação. A concentração de corante foi fixada em 50 mg L⁻¹ e o pH não foi controlado.

Tabela 1. Matriz do planejamento experimental efetuado

Variáveis estudadas	Níveis		
	-1	0	+1
Massa de cinza volante (mg)	10	40	25
H ₂ O ₂ (mol.L ⁻¹)	0,15	0,35	0,55
Tempo (min)	17	42	67

2.3. Teste de Ecotoxicidade

O teste de ecotoxicidade foi utilizado para avaliar o potencial de toxicidade dos produtos de degradação do corante índigo carmim obtidos a partir da reação Fenton que teve a cinza volante como catalisador.

Devido à sua elevada resistência a diversos meios, utilizou-se o microcrustáceo *Artemia salina* para a realização deste teste.

A metodologia utilizada consistiu da utilização de uma massa de aproximadamente 100 mg de ovos de *Artemia salina* incubada por um período de 48 horas em solução NaCl 38g L⁻¹, sob iluminação artificial. Após a eclosão dos ovos, os microcrustáceos foram transferidos para os frascos contendo as

soluções que representavam as condições dos pontos centrais que foram analisados, ou seja, concentrações intermediárias de H₂O₂, massa de cinza e tempo de reações. Após novo período de 24 horas de incubação contou-se os microcrustáceos sobreviventes.

3. Resultados e Discussão

3.1. FRX

A determinação semi quantitativa da composição química, utilizando fluorescência de raios X apresentou os seguintes resultados, tabela 2.

Tabela 2. Composição química da cinza volante

Composto	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O
Teor (%)	27,35	57,00	2,25	1,46	5,96	4,02

Observa-se que a cinza volante possui uma composição de aproximadamente 6 % de Fe₂O₃, dessa forma pode-se afirmar que essa amostra possui os íons de ferro necessários para que seja possível sua utilização como catalisador das reações Fenton.^{23,24} A presença de outros óxidos como MgO, MnO, Cr₂O₃, SO₃, ZnO, e outros elementos como vanádio, túlio, e actínio, também foi observada, no entanto esses compostos encontram-se em concentrações muito pequenas, abaixo de 0,2 %. Resultados semelhantes também podem ser observados em diversos trabalhos encontrados na literatura.^{21, 25-27}

3.2. Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica extremamente útil na caracterização de compostos de ferro, pois ela traz informações importantes sobre as ligações químicas e a estrutura molecular das espécies estudadas. São extraídos três parâmetros das análises Mössbauer: o deslocamento isomérico (δ), resultante da interação eletrostática entre a carga distribuída no núcleo com os elétrons. A magnitude do deslocamento isomérico está relacionada com o estado de oxidação do

núcleo, estado de spin e propriedades de ligação como o grau de covalência e a eletronegatividade das ligações. Já o desdobramento quadrupolar ($\Delta/2\xi q$) é um produto das interações entre o momento quadrupolar nuclear e o gradiente de campo elétrico na região do núcleo e está associado à simetria, estado de spin e propriedades de ligação ao redor do núcleo absorvedor. O terceiro parâmetro é o campo hiperfino (BHF) que está relacionado às propriedades magnéticas da amostra e surge do acoplamento do momento de dipolo

magnético do núcleo absorvedor com um campo magnético.^{28,29} Na figura 2, os "x" são referentes à medida experimental e a linha preta é o resultado final do ajuste. As linhas coloridas são referentes aos subspectros gerados pelos diferentes sítios de ferro presentes no material. A integração das áreas sob as curvas dos subspectros resulta nas áreas relativas correspondentes às diferentes fases de ferro presentes. A tabela 3 e a figura 2 mostram os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer.

Tabela 3. Parâmetros hiperfinos obtidos no ajuste dos espectros Mössbauer, medidos em temperatura ambiente, para amostra de cinza volante

Fases	δ (mm s ⁻¹) ($\pm 0,05$)	$\Delta/2\xi q$ (mms ⁻¹) ($\pm 0,05$)	BHF (T) ($\pm 0,2$)	Área (%) (± 1)
α -Fe ₂ O ₃	0,35	-0,16	51,6	7
Mix Fe ₃ O ₄ e	0,33	0,06	48,6	17
γ -Fe ₂ O ₃	0,52	-0,05	44,2	27
Fe ³⁺	0,36	1,12		25
Fe _{1-x} O	0,98	0,91		24

Onde: (δ (mms⁻¹) – deslocamento isomérico; $\Delta/2\xi q$ (mms⁻¹) – desdobramento quadrupolar; BHF – campo hiperfino magnético e Área (%) - Área subspectral relativa)

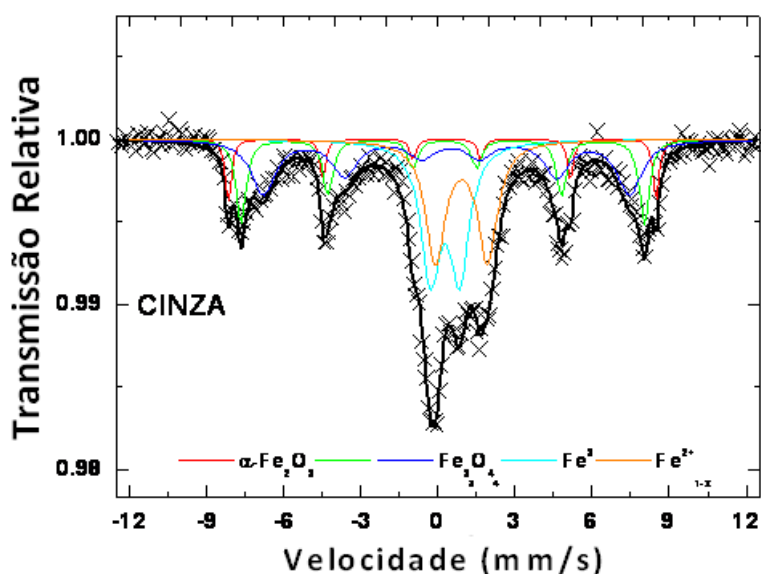


Figura 2. Espectro Mössbauer da amostra de cinza volante

Os resultados da espectroscopia Mössbauer mostraram a presença de ferro residual em três estados de oxidação distintos, α -Fe₂O₃ (hematita), mistura de Fe₃O₄ (óxido ferro (II)/ (III)/magnetita) e γ -Fe₂O₃ (maghemita) e Fe_{1-x}O³⁰ (wustita). A partir dos resultados apresentados pelas tabelas 2 e 3 pode-se dizer que a cinza volante possui potencial para atuar como agente catalisador da reação uma vez que a presença desses

óxidos de ferro possibilita o fornecimento de íons Fe(II) necessários à realização da reação de Fenton.^{13,23}

3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

O resultado da análise microestrutural da cinza volante pode ser observado na figura 3.

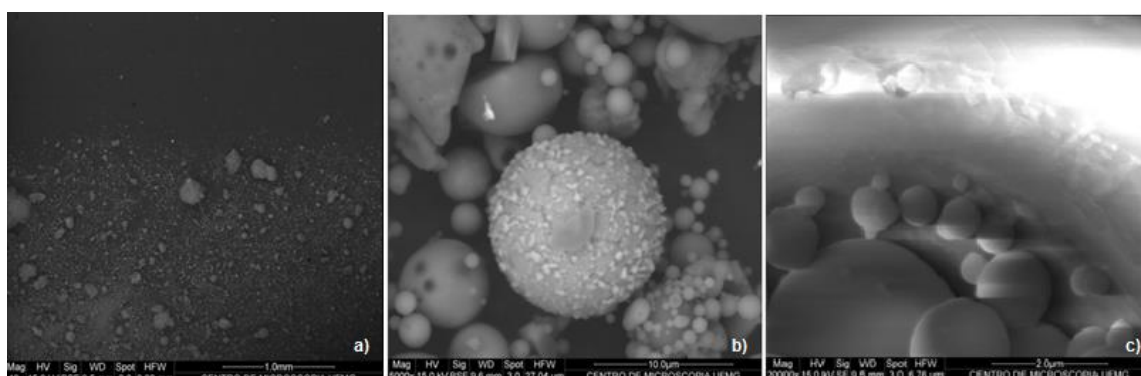


Figura 3. Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da cinza volante. Aproximação de 40x(a), 5000x(b) e 20000x(c)

Nas micrografias apresentadas pode-se observar que a cinza volante apresenta morfologia homogênea com a presença de grãos arredondados e bem definidos. Na figura 3 é possível notar, também, a presença das cenosferas, ou seja, microsferas de diâmetros menor associadas às partículas de diâmetro maior, característica comum das amostras de cinza volante.³¹ Estas cenosferas provavelmente contribuem para o fato da cinza ser um adsorvente ruim, o que foi

comprovado em experimentos anteriores.³² Sugere-se que as cenosferas estejam ocupando os sítios que poderiam estar ativos para a adsorção.

3.4. BET

A tabela 4 apresenta os resultados da análise de área superficial BET.

Tabela 4. Resultado da técnica de adsorção de nitrogênio-Técnica BET

Amostra	Superfície Específica BET m ² g ⁻¹	Volume de Microporos cm ³ g ⁻¹	Área de Microporos m ² g ⁻¹
Cinza	5,434	0,0020	4,739

Os resultados apresentados pela tabela 4 mostram que se trata de uma amostra com pequena superfície específica, ou seja, elevada área superficial. Entretanto, os experimentos de adsorção³² mostraram que

não ocorre este fenômeno de forma expressiva, provavelmente em função da presença das cenosferas na superfície da cinza.

3.5. Planejamento fatorial

Na tabela 5 estão apresentados os dados da taxa de degradação média obtida a partir dos experimentos realizados conforme o planejamento fatorial.

Os resultados mostram que foi possível degradar até cerca de 42 % do índigo carmim presente em solução.

Na tabela 6 pode-se observar a análise de variância dos dados obtidos.

Pela análise da tabela ANOVA pode-se afirmar que, entre as variáveis testadas, a concentração de peróxido e o tempo de reação são significativos para processo, a variável massa de amostra, no

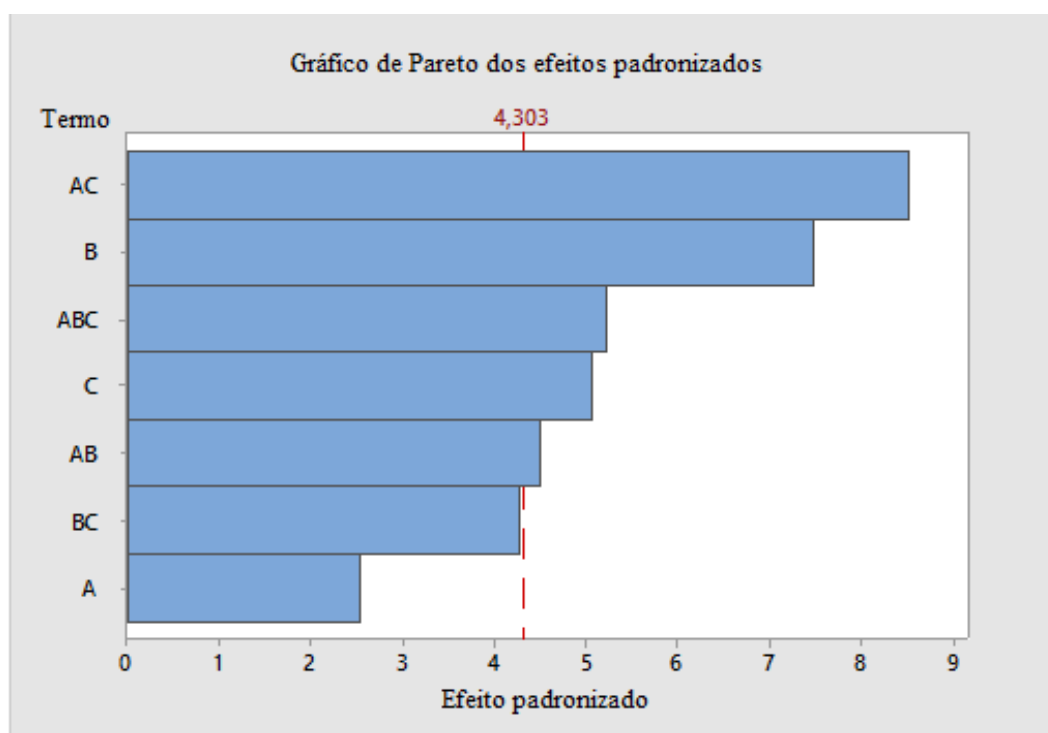
entanto, não se mostrou significativa, uma vez que o seu valor-P foi superior a 0,05. É possível afirmar também que as combinações (massa*tempo) e (massa*peróxido) se mostraram significativas para o planejamento realizado, no entanto a combinação das variáveis peróxido e tempo apresentou o p-valor maior que 0,05 não sendo, portanto, significativa para o experimento realizado. O gráfico de Pareto (figura 4) mostra que as variáveis concentração de peróxido (plano linear) e tempo (plano linear) nos níveis estudados, foram significativas a 95 % de confiança, uma vez que se encontram à direita da linha de *Lenth*. O efeito sobre ambas as variáveis é positivo, indicando que os maiores teores de degradação são obtidos quando se trabalha na região de maior valor (+1) do planejamento fatorial, reforçando o que foi apresentado pela tabela de estimativa de efeitos.³³

Tabela 5. Resultado do planejamento fatorial realizado com a cinza volante

Experimento	Cinza Volante / mg	H ₂ O ₂ / mol L ⁻¹	Tempo / min	Degradação total / %
1	10	0,15	17	7,71
2	10	0,15	67	17,35
3	10	0,55	17	41,89
4	10	0,55	67	21,28
5	40	0,15	17	5,59
6	40	0,15	67	25,70
7	40	0,55	17	8,82
8	40	0,55	67	31,98
9 (C)	25	0,35	42	20,74
10 (C)	25	0,35	42	25,13
11 (C)	25	0,35	42	23,81

Tabela 6. Tabela ANOVA obtida a partir do planejamento fatorial da cinza volante

Fonte	Graus de liberdade	Estatística-F	P-valor
Modelo	8	28,82	0,034
Linear	3	29,33	0,033
Massa Amostra	1	6,42	0,127
Peróxido	1	55,87	0,017
Tempo	1	25,71	0,037
Interações 2 vias	3	36,96	0,026
Massa*Peróxido	1	20,15	0,046
Massa*tempo	1	72,49	0,014
Peróxido*tempo	1	18,23	0,051
Interações 3 vias	1	27,32	0,035
Massa*peróx.*tempo	1	27,32	0,035
Curvatura	1	4,37	0,172
Erro	2		
Total	10		

**Figura 4.** Gráfico de Pareto referente à amostra de cinza volante. Sendo **A** (massa de amostra), **B** (concentração de peróxido), **C** (tempo de reação) e $\alpha = 5\%$

O gráfico de efeitos principais, figura 5, permite avaliar o efeito das variáveis sobre o sistema testado.

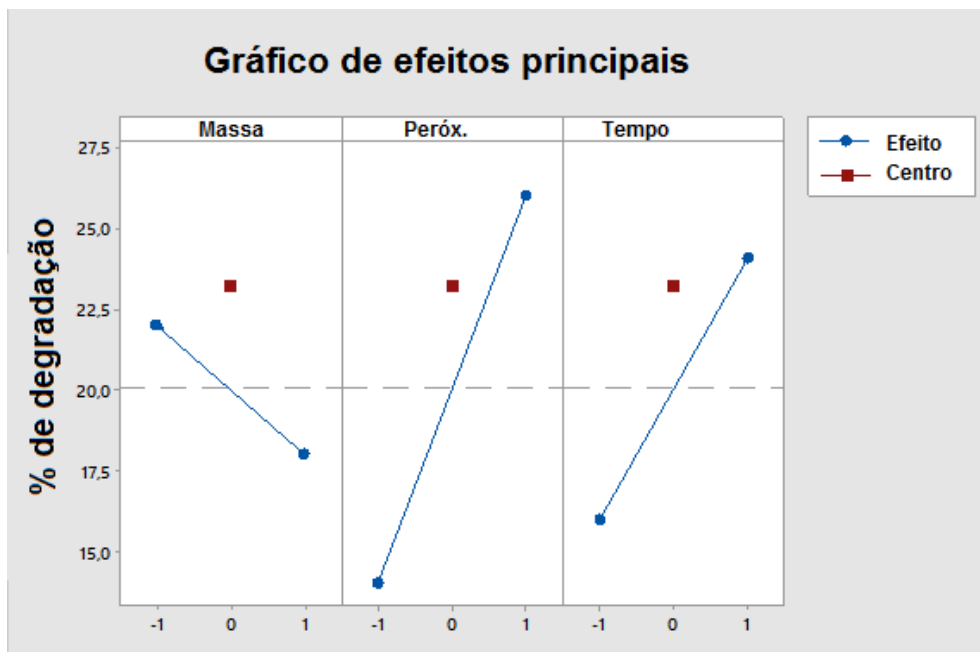


Figura 5. Gráficos de efeitos principais. a) massa de amostra, b) concentração de peróxido e c) tempo de reação

A análise dos gráficos mostrados na figura 5 reafirma que as variáveis concentração de peróxido e tempo de reação foram significativas para o procedimento realizado. Esses gráficos mostram também que para todas as condições testadas os maiores percentuais de degradação foram encontrados quando se utilizou os níveis representados pela região +1 do planejamento fatorial, estando de acordo com a tabela de estimativa de efeitos.

3.6. Testes de ecotoxicidade

A tabela 7 apresenta o resultado dos testes de ecotoxicidade. Esse teste possibilitou o

estudo quantitativo e qualitativo dos efeitos tóxicos dos produtos de degradação do corante índigo carmim sobre o microcrustáceo *Artemia salina*. A avaliação dos efeitos agudos causados por esses produtos mostra um percentual médio de sobrevivência de 95 % dos microcrustáceos testados, ou seja, não foram percebidas elevadas taxas de letalidade ou imobilidade. É importante ressaltar que esse resultado se aproxima muito da taxa de sobrevivência do mesmo microcrustáceo quando testado somente em água, condição na qual apresentou uma taxa de sobrevivência de aproximadamente 96 %.

Tabela 7. Resultado do teste de ecotoxicidade para os produtos de degradação do corante índigo carmim

Teste	Condição testada					Taxa de sobrevivência média%
	H ₂ O ₂ / mol L ⁻¹	Cinza volante / mg	Tempo de agitação / min	H ₂ O / mL	Solução Índigo Carmim (50mgL ⁻¹) / mL	
1	0,35	25	42	0	20	96,7
2	0,35	0	42	20	0	63,3
3	0	0	0	20	0	96,7

Os resultados mostrados na tabela 7 também permitem afirmar que o processo foi efetivo tanto na degradação do corante como no consumo do peróxido de hidrogênio em solução, uma vez que a taxa de sobrevivência quando em contato direto com o H₂O₂ foi inferior a 65 %.

4. Conclusão

A caracterização da amostra de cinza volante permitiu identificar a presença de ferro tanto na forma de íons Fe(II) quanto em diferentes óxidos de ferro, mostrando que a cinza volante é um material adequado para a realização do processo Fenton heterogêneo. Através do planejamento experimental realizado, foi possível estimar quais variáveis influenciaram na degradação do corante índigo carmim. Verificou-se que quanto maior a concentração de H₂O₂, associada a maiores tempos de reação, foi possível obter melhores taxas de degradação. É importante ressaltar que a cinza volante não sofreu nenhum tratamento prévio para aumentar a disponibilidade de Fe(II) no sistema, o qual seria fundamental para a presença de um processo Fenton mais ativo.

Os testes de ecotoxicidade à *Artemia salina* permitiram observar que os produtos de degradação do corante índigo de carmim, obtidos a partir da reação Fenton não apresentam substâncias ou compostos tóxicos ao microcrustáceo testado.

Agradecimentos

Agradecemos ao projeto CNPQ/FAPEMIG (SICONV-793988/2013), CAPES, PPGTDS e UFSJ pelo apoio à pesquisa.

Aos profissionais do Centro de Inovação e Tecnologia SENAI- FIEMG (CETEC), Laboratório de Física Aplicada do Centro de Desenvolvimento Tecnológico Nuclear (CDTN), Centro de Microscopia da UFMG e Laboratório de Bio & Hidrometalurgia da Universidade Federal de Ouro Preto que contribuíram com a realização das caracterizações e à Débora Rodrigues pelo apoio durante os trabalhos experimentais.

Referências Bibliográficas

- Nogueira, R. F. P.; Trovó, A. G.; da Silva, R. A.; Villa, D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. *Química Nova* **2007**, *30*, 400 [CrossRef]
- Guaraldo, T. T.; Pulcinelli, S. H.; Zanoni, M. V. B. Influence of particle size on the photoactivity of Ti/TiO₂ thin film electrodes, and enhanced photoelectrocatalytic degradation of indigo carmine dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2011**, *217*, 259. [CrossRef]
- Andrade, F. V.; Lopes, E. L. Estudo da Estabilidade do Corante Índigo Carmim em Condições de Degradação Forçada. *Revista Brasileira de Ciências da Vida* **2015**, *3*, 80. [Link]

- ⁴ Mello, R. C. V. Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico-FISPQ. Índigo Carmim. RenyLab, 2013. [\[Link\]](#)
- ⁵ Salgado, B. C. B.; Nogueira, M. I. C.; Rodrigues, K. A.; Sampaio, G. M. M. S.; Buarque, H. L. B.; Araújo, R. S. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂). *Engenharia Sanitária e Ambiental* **2009**, *14*, 1. [\[CrossRef\]](#)
- ⁶ Vautier, M.; Guillard, C.; Hermann, J. M. Photocatalytic Degradation of Dyes in Water: Case Study of Indigo and of Indigo Carmine *Journal of Catalysis* **2001**, *201*, 46. [\[CrossRef\]](#)
- ⁷ Liu, J.; Wang, B.; Li, Z.; Wu, Z.; Zhu, K.; Zhuang, J.; Xi, Q.; Hou, Y. Chen, J.; Cong, M.; Li, J.; Qian, G.; Lin, Z. Photo-Fenton reaction and H₂O₂ enhanced photocatalytic activity of α -Fe₂O₃ nanoparticles obtained by a simple decomposition route. *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, *771*, 398. [\[CrossRef\]](#)
- ⁸ Wang, H.; Jing, M.; Wu, Y.; Chen, W.; Ran, Y. Effective degradation of phenol via Fenton reaction over CuNiFe layered double hydroxides. *Journal of Hazardous Materials* **2018**, *353*, 53. [\[CrossRef\]](#)
- ⁹ Liu, J.; Dong, C.; Deng, Y.; Ji, J.; Bao, S.; Chen, C.; Shen, B.; Zhang, J.; Xing, M. Molybdenum sulfide Co-catalytic Fenton reaction for rapid and efficient inactivation of *Escherichia coli*. *Water Research* **2018**, *145*, 312. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁰ Jain, B.; Singh, A.K.; Kim, H.; Lichtfouse, E.; Sharma, V.K. Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes. *Environmental Chemistry Letters* **2018**, *16*, 947. [\[CrossRef\]](#)
- ¹¹ Saleh, R.; Taufik, A. Degradation of methylene blue and congo-red dyes using Fenton, photo-Fenton, sono-Fenton, and sonophoto-Fenton methods in the presence of iron (II,III) oxide/zinc oxide/graphene (Fe₃O₄/ZnO/graphene) composites. *Separation and Purification Technology* **2019**, *210*, 563. [\[CrossRef\]](#)
- ¹² Verma, M.; Haritash, A.K. Degradation of amoxicillin by Fenton and Fenton-integrated hybrid oxidation processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2019**, *7*, 1. [\[CrossRef\]](#)
- ¹³ Teixeira, C. P. A. B.; Jardim, W. F.; *Processos oxidativos avançados. Conceitos teóricos*. Instituto de Química-IQ/UNICAMP: Campinas, 2004. [\[Link\]](#)
- ¹⁴ Oliveira, L. C. A.; Fabris, J. D.; Pereira, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. *Química Nova* **2013**, *36*, 123. [\[Link\]](#)
- ¹⁵ Araujo, F. V. F.; Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2008. [\[Link\]](#)
- ¹⁶ Wang, Y.; Gao, Y.; Chen, L.; Zhang, H. Goethite as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of methyl orange. *Catalysis Today* **2015**, *252*, 107. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁷ Li, H.; Li, Y.; Xiang, L.; Huang, Q.; Qiu, J.; Zhang, H.; Sivaiah, M.V.; Baron, F.; Barrault, J.; Petit, S.; Valange, S. Heterogeneous photo-Fenton decolorization of Orange II over Al-pillared Fe-smectite: response surface approach, degradation pathway, and toxicity evaluation. *Journal Hazard Materials* **2015**, *287*, 32. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁸ Yao, Y.; Wang, L.; Sun, L.; Zhu, S.; Huang, Z.; Mao, Y.; Lu, W.; Chen, W. Efficient removal of dyes using heterogeneous Fenton catalysts based on activated carbon fibers with enhanced activity. *Chemical Engineering Science* **2013**, *101*, 424. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁹ Song, H.; Chen, C.; Zhang, H.; Huang, J. Rapid decolorization of dyes in heterogeneous Fenton-like oxidation catalyzed by Fe-incorporated Ti-HMS molecular sieves. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2016**, *4*, 460. [\[CrossRef\]](#)
- ²⁰ Guo, S.; Yang, Z.; Wen, Z.; Fida, H.; Zhang, G.; Chen, J. Reutilization of iron sludge as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of rhodamine B: Role of sulfur and mesoporous structure. *Journal of Colloid and Interface Science* **2018**, *532*, 441. [\[CrossRef\]](#)

- ²¹ Rocha Junior, C. A. F.; Santos, S. C. A.; Souza, C. A. G.; Angélica, R. S.; Neves, R. F. Síntese de zeólitas a partir de cinza volante de caldeiras: caracterização física, química e mineralógica. *Revista Cerâmica* **2012**, *58*, 43. [[Link](#)]
- ²² Silva, M. V.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2011. [[CrossRef](#)]
- ²³ Huang, X.; Hou, X.; Zhao, J.; Zhang, L. Hematite facet confined ferrous ions as high efficient Fenton catalysts to degrade organic contaminants by lowering H₂O₂ decomposition energetic span. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *181*, 127. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Liu, Y.; Jin, W.; Zhao, Y.; Zhang, G.; Zhang, W. Enhanced catalytic degradation of methylene blue by α -Fe₂O₃/graphene oxide via heterogeneous photo-Fenton. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *206*, 642. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Filho, J. H.; *Tese de doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2008. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Silva, N. I. W.; Calarge, L.M.; Chies, F.; Mallmann, J.E.; Zwonok, O. Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico. *Cerâmica* **1999**, *45*, 184. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Hemalatha, T.; Ramaswamy, A. A review on fly ash characteristics - Towards promoting high volume utilization in developing sustainable concrete. *Journal of Cleaner Production* **2017**, *147*, 546. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Magalhães, F.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2008. [[Link](#)]
- ²⁹ Silva, M. R.; Araújo, F. F.; Gontijo, M. R. F.; Polegato, P. H.; *Anais do 18º CBCiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais*, Porto de Galinhas, Brasil, 2008. [[Link](#)]
- ³⁰ Koch, F.; Cohen, J.B. The defect structure of Fe_{1-x}O. *Acta Crystallographica Section B* **1969**, *25*, 275. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Santos, A. L.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de São João del-Rei, Brasil, 2013. [[Link](#)]
- ³² Souza-Neto, A. L.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de São João del-Rei, Brasil, 2017.
- ³³ Neto, B. B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E.; Em: *Como fazer experimentos – pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*, 2a. ed., Editora Unicamp: Campinas, 2001, cap. 3.