

1003 – DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM PROCESSO OXIDATIVO MEDIADO POR UM COMPLEXO DE FERRO (III)

Larissa Carreiro de Souza⁽¹⁾

Química Industrial (2022) pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Mestranda no Programa de Pós-Graduação em Engenharia dos Processos Químicos e Bioquímicos.

Felipe Pereira da Silva⁽²⁾

Engenheiro Químico (2020) e Químico Industrial (2020), pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, com Licenciatura em Química (2019) pela Universidade Paulista. Doutorando e Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos (2021) pela Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Aline Marques Ferreira Linhares⁽³⁾

Química Industrial (2014) pela Universidade Federal do Rio de Janeiro e Licenciatura em Química (2021) pela Universidade Cruzeiro do Sul. Mestrado (2016) e doutorado (2020) em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Fabiana Valéria da Fonseca⁽⁴⁾

Engenheira Química (2000) pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, mestrado (2003) e doutorado (2008) em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Atualmente é Professora e Diretora da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Docente permanente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia dos Processos Químicos e Bioquímicos (PPG-EPQB) e do Programa de Engenharia Ambiental (PEA), ambos da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Endereço⁽¹⁾: Av. Athos da Silveira Ramos, nº 149, Escola de Química, Bloco I, Sala I-124 - Ilha do Fundão – Rio de Janeiro – Rio de Janeiro - CEP: 21941-909 - País - Tel: +55 (24) 99223-7211 e-mail: larissacarreiro@eq.ufrj.br

RESUMO

Devido à crescente poluição e a escassez da água, são pesquisadas maneiras de progredir com o desenvolvimento industrial, social e tecnológico e, simultaneamente, garantir a preservação hídrica. Dentre os segmentos industriais, o efluente gerado na indústria têxtil, é poluente e tóxico quando descartado sem o tratamento adequado, o que demanda o uso de tecnologias avançadas. A reação de Fenton é atrativa, porém possui como desvantagem a necessidade de acidificação do efluente até valores de pH em torno de 3,0 - 4,0. Dessa forma, têm-se estudado variações no processo de forma a reduzir essa limitação. Com o objetivo de explorar a aplicação de um complexo de ferro (III) (FeL) como catalisador em uma reação do tipo Fenton, foi estudada a degradação do corante reativo Vermelho de Drimaren X-6BN (VDX-6BN). O FeL foi obtido e sua caracterização foi feita em termos de espectroscopia no infravermelho (IV) e eletrônica (UV-Vis), difração de raios X (DRX), ponto de fusão (PF) e condutividade molar (Λ_M). Os ensaios foram desenvolvidos em um equipamento Jar Test, a 200 rpm e temperatura ambiente ($\sim 20^\circ\text{C}$). A bécheres foi adicionado 300 mL de solução de corante 20 mg/L contendo massa de FeL definida para o ensaio. Inicialmente, o sistema foi agitado por 5 minutos. Em seguida, peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foi adicionado e o pH ajustado (em pH 3,0, 6,0 ou 9,0). Uma alíquota foi retirada em tempos definidos, filtrada com um filtro seringa de 0,45 μm para remover o catalisador e teve sua absorvância medida em 516 nm, com o auxílio de um espectrofotômetro. Com relação à caracterização, não foram observadas no FeL a deformação angular O-H_{feno} existente no ligante em 659 cm^{-1} , sugerindo coordenação do O ao Fe, bem como não foram observados sinais que pudessem ser atribuídos a contra íons, sugerindo que os complexos obtidos sejam neutros. Análises de DRX apresentaram alguns picos bem definidos, porém demonstraram que a estrutura não é totalmente cristalina. Além disso, foram identificados o PF de $182 \pm 4^\circ\text{C}$ e a Λ_M igual a $4,38 \pm 0,09\ \Omega^{-1}\text{cm}^2\ \text{mol}^{-1}$. As melhores condições para a reação foram pH 6,0, concentração de H_2O_2 inicial de 0,01170 mol/L e concentração de FeL de 0,28 g/L e 0,21 g/L, com remoções de VDX-6BN de $85,63 \pm 1,21\%$ e $84,85 \pm 0,80\%$, respectivamente, sendo que nos primeiros 10,0 min as remoções foram superiores a 70%. Do ajuste cinético pelo modelo Behnajady-Modirshahla-Ghanbery (BMG) percebeu-se que estes também são os experimentos que apresentaram as melhores capacidades oxidativas (1/b), de 0,92 e 0,93. Com base nos ensaios realizados, o FeL demonstrou ser um catalisador promissor em reação análoga a de Fenton para a degradação de compostos orgânicos, especialmente o corante usado.

PALAVRAS-CHAVE: Fenton-like, complexo de ferro, efluente têxtil.

INTRODUÇÃO

Devido ao aumento da poluição e à escassez de água, como promover o desenvolvimento da indústria, da sociedade e da tecnologia e, ao mesmo tempo garantir de conservação dos corpos hídricos tem sido discutido e explorado.

Entre todos os setores da indústria, as águas residuais geradas pela indústria têxtil são poluentes e tóxicos para os organismos aquáticos e humanos, se descartado nos corpos de água sem tratamento adequado. Um componente comum presente nesses efluentes são os corantes, e sua presença nos mesmos pode gerar efeitos adversos nos ambientes aquáticos em termos de demanda química (DQO) e demanda biológica de oxigênio (DBO) ^[1].

Além disso, as moléculas de corante contêm grupos reativos de auxocromos e cromóforos que proporcionam uma melhor fixação do corante nas fibras e uma intensificação da cor, respectivamente ^[2]. No entanto, a degradação dessas moléculas produz subprodutos altamente tóxicos, tais quais compostos cancerígenos ^[3].

O processo de beneficiamento da fibra úmida, bastante difundido neste segmento, consome grande quantidade de água potável, com um consumo de água em torno de 120 a 280 litros para cada quilograma de tecido processado nas tinturarias e plantas de acabamentos ^[4]. Esse alto consumo de água e o uso de pigmentos em altas dosagens geram efluentes altamente coloridos que, quando lançados em ambientes naturais, figuram um problema para a vida aquática e causam mutações genéticas em humanos ^[5].

Dentre as classes de corantes, corantes reativos caracterizados pela presença do grupamento azo (-N=N-) em suas estruturas, são os mais utilizados na indústria têxtil para a pigmentação de diversos materiais naturais e sintéticos ^[6]. Esses corantes estão entre os contaminantes mais problemáticos em efluentes têxteis, com mais de 15 % dos corantes têxteis perdidos na corrente de rejeito após o processo de tingimento ^[3].

Assim, o pré-tratamento é necessário para que esses efluentes possam ser descartados de acordo com as normas sem causar danos ao meio ambiente. Assim, vários processos físico-químicos e biológicos, isolados e combinados, têm sido utilizados ^[7].

Dentre os POAs, a reação de Fenton tem atraído atenção e sido amplamente estudada devido a sua alta eficiência em temperatura ambiente, operação simples, reagentes prontamente disponíveis, rápida velocidade de reação e curto tempo de processamento ^[8]. No entanto, uma das principais desvantagens desta reação é a necessidade de acidificar o efluente para um pH em torno de 3,0 - 4,0.

Dessa forma, variações no processo têm sido investigadas de forma a reduzir suas limitações. Uma das possíveis alternativas envolve a aplicação do processo Fenton ou foto-Fenton com indução de complexos de ferro na degradação de contaminantes. O tratamento de efluentes com materiais à base de ferro têm sido amplamente aplicado visando à redução da quantidade de energia gasta e, conseqüentemente os custos operacionais ^[9], além disso, tem sido considerada vantajosa devido à estabilidade do ferro em uma faixa mais ampla de pH em relação àquela na ausência de complexos, além de sua abundância natural na crosta terrestre ^[10].

OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção de um complexo de Ferro (III) e sua aplicação como catalisador em uma reação do tipo Fenton visando a degradação de compostos orgânicos em meio aquoso.

METODOLOGIA

A síntese do complexo (FeL) foi realizada sob agitação magnética por 2h, por adição de uma solução metanólica de cloreto de ferro (III) hexahidratado (1:2) ao ligante (L) obtido por condensação do salicilaldeído com etanolamina (1:1) ^[11]. Em seguida, o FeL foi precipitado e sua filtração se deu em papel de filtro qualitativo.

O complexo foi caracterizado a partir das técnicas de Espectroscopia Infravermelho (IV), Espectroscopia Eletrônica no Ultravioleta-Visível (UV-vis), Difração de Raios-X (DRX) pelo método do pó, Ponto de Fusão (PF) e Condutividade Molar (Λ_M).

Os ensaios de oxidação do corante reativo Vermelho de Drimaren X-6BN (VDX-6BN) foram realizados utilizando um aparelho de Jar Test, a 200 rpm e temperatura ambiente (~20°C). Primeiramente, em bécheres contendo 300 mL de solução de corante 20 mg/L, foi adicionada a massa calculada de FeL para concentrações (C_{FeL}) entre 0,07 e 0,28 g/L, com o sistema sendo agitado por 5 minutos. Em seguida, peróxido de hidrogênio (H_2O_2) era adicionado de modo a se obter concentrações iniciais ($[H_2O_2]_{inicial}$) entre 0,00389 e 0,01564 mol/L. Nos ensaios preliminares, o pH foi ajustado para 6,0 e, nos demais, o pH era ajustado e mantido fixo (em pH 3,0, 6,0 ou 9,0), com solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 10% ou de hidróxido de sódio (NaOH) 10%, de acordo com a necessidade. Em tempos predefinidos, uma alíquota era retirada, filtrada com um filtro seringa de 0,45 μm para remover o catalisador em solução e tinha sua absorvância medida em 516 nm, com o auxílio de um Espectrofotômetro Shimadzu UV-1800.

Foi realizada a avaliação do efeito do pH (3-9), da variação concentração inicial de H_2O_2 (0,00389 e 0,01564 mol/L), e da concentração de corante (0,07 e 0,28 g/L). Todos os experimentos foram realizados, no mínimo, em duplicata.

Para o tratamento de dados cinéticos optou-se pela utilização do modelo BMG. Para esse modelo, têm-se a Equação 1:

$$t / [1-(C/C_0)] = m + b t \quad \text{equação (1)}$$

Esta equação possui como parâmetros as constantes b (coeficiente angular) e m (coeficiente linear) e, ao fazer o inverso dessas, obtêm-se à taxa de reação inicial (1/m) e a capacidade máxima de oxidação/descoloração (1/b) [12] [13]. Finalizando plota-se um gráfico de $1-(C/C_0)^{-1}$ em função do tempo e realiza-se a regressão linear.

RESULTADOS

Caracterização do complexo

Primeiramente, a região escolhida para realizar a análise IV foi a que corresponde ao IV-médio, localizada entre 4000 a 400 cm^{-1} , pois nesta região ocorrem absorções de energia que provocam vibrações moleculares como estiramentos e deformações angulares características de grupos orgânicos relevantes, quando a luz eletromagnética incide sobre estes compostos [14] [15].

A Tabela 1 expõe os resultados encontrados e compara-os com os encontrados na literatura.

Tabela 1: Principais bandas de L, FeL e suas respectivas atribuições na região do IV.

VIBRAÇÃO	L (cm-1) (Dionízio et al., 2021)	FeL (cm-1)	REFERÊNCIA (cm-1) (SILVERSTEIN et al., 2005)
ν (O-H) _(álcool)	3374	3425	3332
ν (C-H) _(aromático)	3060	3023	3051
ν_{ass} (C-H) _(CH2)	2934	2925	2926
ν (C=N) _(imina)	1634	1635	1624
ν (C=C) _(aromático)	1613	1599	1599
ν (C-O) _(fenol)	1216	1198	1207
ν (C-O) _(álcool)	1066	1052	1085
δ_s (C-H) _(CH2)	1462	1470	1465
δ (C-H) _(aromático)	758	758	900-675
δ (O-H) _(fenol)	659	---	650
δ (C=C) _(aromático)	640	645	642

A técnica de UV-vis foi realizada em solução, utilizando metanol espectroscópico para a diluição, visando obter informações a respeito das transições eletrônicas que ocorrem no material.

A Figura 1 apresenta o espectro eletrônico no UV-vis do complexo (FeL) em solução, na região de 200 a 1000 nm.

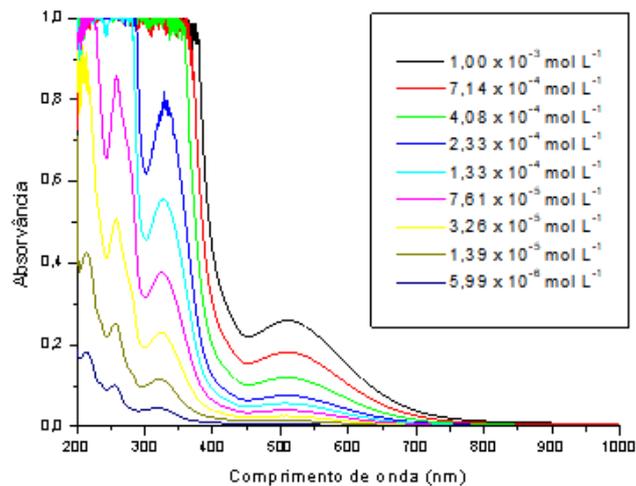


Figura 1: Espectros eletrônicos em solução do FeL em metanol espectroscópico, na região de 200 a 1000 nm.

A Tabela 2 apresenta as atribuições das bandas existentes para cada transição eletrônica no L e no FeL.

Tabela 2: Atribuições de bandas a cada transição eletrônica existentes no L e no FeL.

TRANSIÇÃO ELETRÔNICA	L (SILVA,2020 e SANTOS, 2017)		FeL (EM SOLUÇÃO)	
	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	ϵ ($\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	ϵ ($\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$)
d-d	-	-	512,5	241,51
	400	1775,69	-	-
$\pi-\pi^*$	315	4416,19	330	3138,2
	277	4278,55	256	9830,9
$n-\sigma^*$	215	13370,61	213,5	25015

A difração em raios-X (DRX) é uma análise utilizada a fim de se obter informações relevantes quanto à cristalinidade e confirmação de estruturas. O método utilizado neste trabalho foi o que utiliza o pó e a Figura 2 apresenta o padrão obtido pelo método de DRX a partir do pó utilizado.

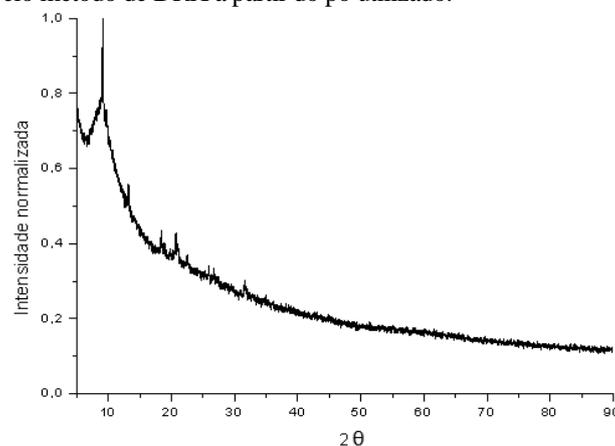


Figura 2: Padrão de difração de raio X do FeL.

Além das análises já mencionadas, foram realizados o ponto de fusão (PF) e a análise da condutividade (Λ_M). A Tabela 3 apresenta os dados de PF e Λ_M do FeL.

Tabela 3: PF e Λ_M do FeL.

PROPRIEDADE	VALOR
PF (°C)	182±4
Λ_M ($\Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)	4,38±0,09

Ensaio preliminares

O complexo de ferro (III) obtido, FeL, foi utilizado na mineralização do corante na presença de H_2O_2 . A $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}}$ e de FeL utilizada foram baseadas nos experimentos de Silva (2020) e o pH era o da solução, que manteve-se por volta de 6,5 ao longo do tempo reacional, indicativo de que o FeL atua bem como catalisador Fenton em valores de pH próximos da neutralidade. Os resultados podem ser observados nas Figuras 3, 4 e 5.

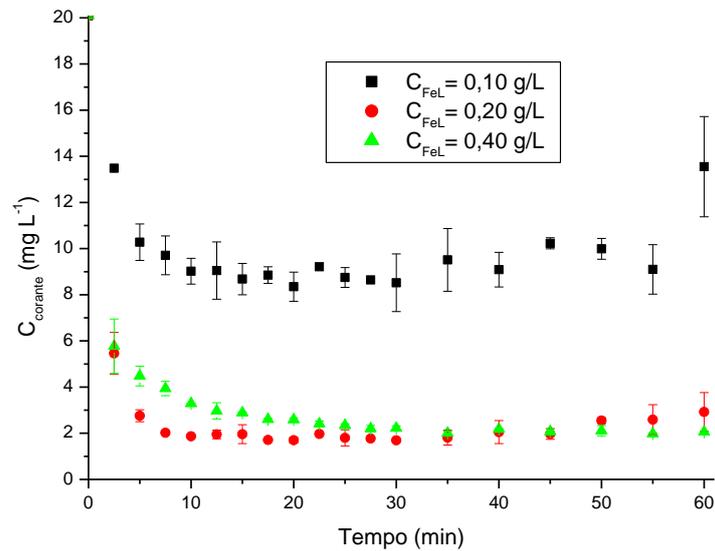


Figura 3: Concentração de corante ao longo do tempo para todas as C_{FeL} testadas. Condições: pH natural (~6,5), $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} = 0,0294 \text{ mol/L}$.

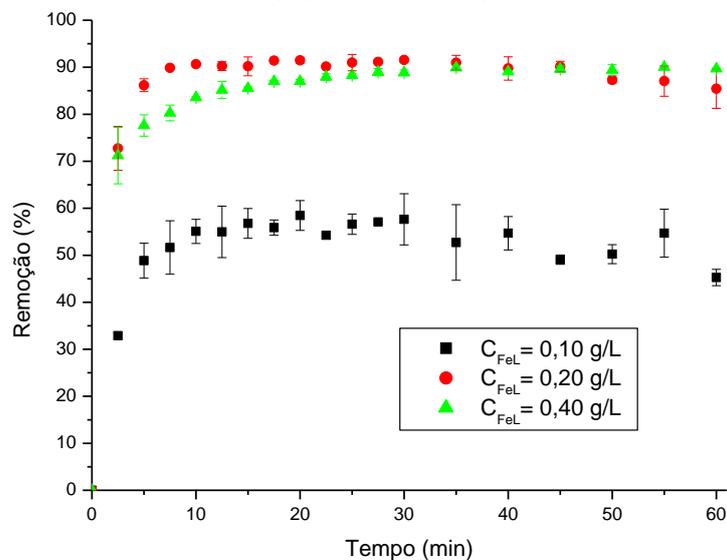


Figura 4: Remoção de corante (%) ao longo do tempo. Condições: pH natural (~6,5), $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} = 0,0294 \text{ mol/L}$.

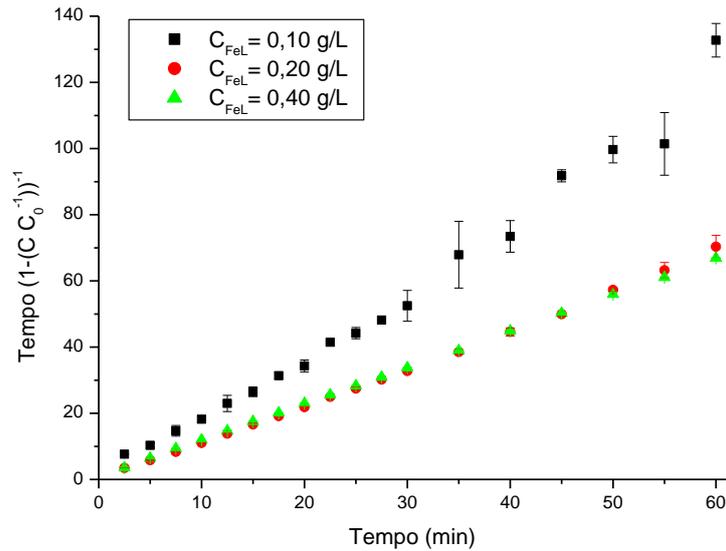


Figura 5: Cinética BMG para todas as CFeL testadas, Condições: pH natural (~6,5), $[H_2O_2]_{inicial} = 0,0294$ mol/L.

Influência da concentração de FeL

Com o objetivo de obter informações acerca da influência da variação da concentração do FeL na remoção de cor, foram realizados experimentos na faixa de 0,07 a 0,28 g/L. A Figura 6 mostra a remoção de cor (%) ao longo do tempo.

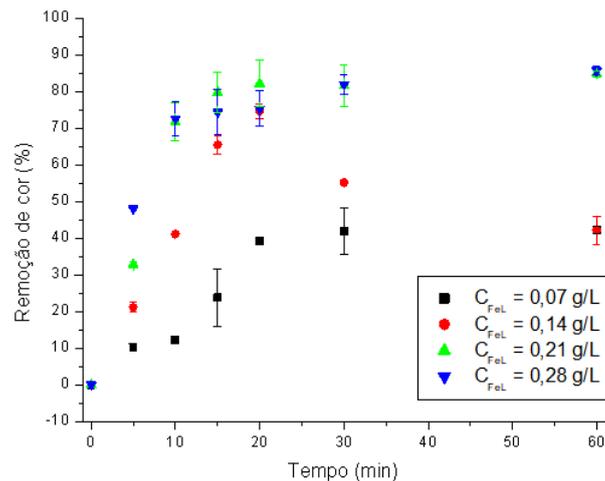


Figura 6: Remoção de cor ao longo do tempo nos ensaios com variação da concentração de FeL. Condições: pH = 6,0 e $[H_2O_2]_{inicial} = 0,01170$ mol/L.

Os dados de concentração de corante ao longo do tempo foram tratados pelo modelo BMG, conforme a literatura ^{[12][13]}.

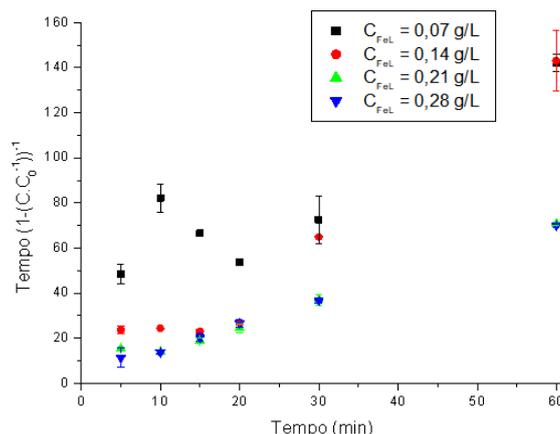


Figura 7: Ajuste dos dados dos ensaios com variação da concentração de FeL para modelo cinético BMG. Condições: pH = 6,0 e $[H_2O_2]_{inicial} = 0,01170$ mol/L.

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Caracterização do complexo

Em relação aos resultados obtidos pela técnica de IV, como uma fina e intensa na região de 1634 cm^{-1} , o que evidencia a presença de imina, característica de ligantes deste tipo (bases de Schiff). Absorções características de estiramentos da ligação C=C do anel aromático referentes ao grupo fenol oriundo do ligante (L) foram identificadas entre 1613 e 1599 cm^{-1} . Além destas, bandas correspondentes a deformações angulares resultantes das ligações (C-H) (CH_2) foram observadas entre 1470 e 1462 cm^{-1} . O estiramento do C-O_{fenol} em 1216 cm^{-1} no L também foi deslocado para 1198 cm^{-1} no FeL. Não foram observadas no FeL a deformação angular O-H_{fenol} existente no L em 659 cm^{-1} , sugerindo coordenação do O ao Fe, bem como não foram observados sinais que pudessem ser atribuídos à contra íons, sugerindo que os complexos obtidos sejam neutros.

No espectro eletrônico no UV-Vis do FeL, foram identificadas transições intraligantes $\pi-\pi^*$ e $n-\sigma^*$ entre 215 e 400 nm para o L, com comprimentos deslocados para valores entre 213,5 e 512,5 nm no FeL. Para atribuição das bandas à transição eletrônica, é necessário o cálculo da absorvidade molar (ϵ). Esta pode ser obtida a partir do coeficiente angular da reta de um gráfico que relaciona as absorvâncias máximas ($Abs_{m\acute{a}x}$) com as concentrações. Valores de ϵ baixos são característicos para transições do tipo d-d. Como estas ocorrem em compostos metálicos, só poderiam ocorrer no FeL. A partir da ϵ , nesse caso, a transição d-d ocorre em 512,5 nm, concordando com o que a literatura sugere [16] [17]. Transições intraligantes do tipo $\pi-\pi^*$ ocorridas no anel aromático foram identificadas no FeL em 330nm, que possui valor de ϵ intermediário [18].

Com relação ao DRX, no presente trabalho, esta análise foi utilizada somente com o intuito de confirmar a cristalinidade do complexo. Como é possível observar na Figura 2, o material apresenta alguns picos bem definidos, porém a estrutura não é cristalina em sua totalidade.

Por fim, o FeL apresenta PF semelhante a um complexo de cobre obtido com o mesmo ligante publicado anteriormente [11]. O complexo respeita relação estequiométrica 2:1, sendo 2 mols de ligante com carga negativa (-1) e 1 mol do metal com carga positiva (+2) que, associado aos valores de baixa Λ_M , é um indicativo de que o FeL é neutro, não liberando íons em solução [19] [20], corroborando com os resultados obtidos por IV e DRX.

Ensaio preliminares

O complexo de ferro (III) obtido, FeL, foi utilizado na mineralização do corante na presença de H_2O_2 . A $[H_2O_2]_{inicial}$ e de FeL utilizada foram baseadas na literatura [21], e o pH era o da solução, que se manteve por volta de 6,5 ao longo do tempo reacional, indicativo de que o FeL atua bem como catalisador Fenton em valores de pH próximos da neutralidade.

As Figuras 3 e 4 demonstram que as remoções foram satisfatórias, pois durante o tempo de experimento há uma queda da concentração de corante e com relação à taxa de remoção é possível observar, ao final de 60 min, que a remoção foi maior nas duas maiores concentrações de FeL mostradas. Além disso, em cerca de 7,5 min já temos remoções superiores a 80% nessas mesmas condições, o que é melhor que os resultados obtidos em estudos anteriores para um composto análogo contendo cobre [22]. Tais resultados sugerem que FeL seja promissor no POA para a degradação do poluente utilizado no presente estudo.

Os dados cinéticos foram ajustados por modelo BMG, que possui dois parâmetros, a velocidade inicial ($1/m$) e a capacidade oxidativa ($1/b$), obtidos a partir das inversas dos coeficientes angular (b) e linear (m). Quanto maior for $1/m$ (na condição em que o tempo se aproxima de 0), mais rápida será a razão de decréscimo do corante. Quando o tempo for alto e tender ao infinito, $1/b$ indica a fração máxima teórica de remoção, a qual equivale à capacidade máxima de oxidação do sistema ao final da reação [12] [13]. Os dados cinéticos ajustados por modelo BMG apresentados foram de $1/m$ entre 0,30 e 1,42 min^{-1} e de $1/b$ de 0,49, 0,87 e 0,91, conforme ocorria o aumento das concentrações de FeL.

Visando uma diminuição no custo total do processo, optou-se por utilizar $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}}$ próximas ou abaixo da metade das utilizadas nos ensaios preliminares, empregando pH fixos entre 3,0 e 9,0 e C_{FeL} em faixas semelhantes às utilizadas nos ensaios preliminares.

Influência da concentração de FeL

Conforme demonstrado na Figura 6, a melhor condição foi a que empregou uma concentração de FeL de 0,28 g/L (85,63±1,21%), seguida pela 0,21 g/L (84,85±0,80%), 0,14 g/L (42,22±3,94%) e 0,07 g/L (42,11±1,10%). Dessa forma, os resultados sugerem que o aumento da concentração de FeL é favorável para a remoção do poluente na faixa estudada.

Os dados cinéticos ajustados por BMG apresentados foram de $1/m$ entre 0,02 e 0,23 min^{-1} e de $1/b$ de 0,66, 0,43, 0,93 e 0,91 conforme ocorria o aumento das concentrações de FeL. Dessa forma, é possível concluir que existe uma tendência de queda na velocidade inicial conforme ocorre o aumento da concentração de FeL, porém essa queda é acompanhada de aumentos na capacidade oxidativa.

CONCLUSÕES/RECOMENDAÇÕES

O composto de coordenação de ferro (III) (FeL) mostrou-se um catalisador efetivo para aplicação em processos oxidativos avançados, como a Reação de Fenton. As técnicas utilizadas puderam confirmar as principais características do catalisador produzido.

Com o composto produzido foi possível verificar uma efetiva degradação de corante têxtil em valores de pH próximos a neutralidade. Sendo as melhores condições para a reação em pH 6,0, concentração de H_2O_2 inicial de 0,01170 mol/L e concentração de FeL de 0,28 g/L e 0,21 g/L, com remoções de cor de 85,63±1,21% e 84,85±0,80%, respectivamente.

Em síntese, nas condições estudadas o FeL demonstrou ser um catalisador promissor em reação análoga a de Fenton para a degradação de compostos orgânicos, especialmente o corante reativo usado como molécula modelo. Além disso, evidencia-se a possibilidade de se trabalhar em pHs próximos do neutro para esta aplicação e a não utilização de foto-degradação, uma vantagem em relação a outros complexos de Fe estudados em outros trabalhos.

Por fim, como sugestão para trabalhos futuros, indica-se suportar o FeL em matriz orgânica ou inorgânica, a fim de se obter um catalisador heterogêneo para esta mesma aplicação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SARATALE, R. G. et al. *Enhanced decolorization and biodegradation of textile azo dye Scarlet R by using developed microbial consortium-GR. Bioresource technology*, v. 100, n. 9, p. 2493-2500, 2009.
2. DURÁN, A.; MONTEAGUDO, J. M.; AMORES, E. *Solar photo-Fenton degradation of Reactive Blue 4 in a CPC reactor. Applied Catalysis B: Environmental*, v. 80, n. 1-2, p. 42-50, 2008.
3. PRIETO, O. et al. *Decolouration of textile dyes in wastewaters by photocatalysis with TiO_2 . Solar Energy*, v. 79, n. 4, p. 376-383, 2005.

4. AJMAL, Anila et al. *Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview*. *Rsc Advances*, v. 4, n. 70, p. 37003-37026, 2014.
5. GHALY, A. E. et al. *Production, characterization, and treatment of textile effluents: a critical review*. *J Chem Eng Process Technol*, v. 5, n. 1, p. 1-19, 2014.
6. KATHERESAN, Vanitha; KANSEDO, Jibrail; LAU, Sie Yon. *Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review*. *Journal of environmental chemical engineering*, v. 6, n. 4, p. 4676-4697, 2018.
7. LEMLIKCHI, W. et al. *Kinetic study of the adsorption of textile dyes on synthetic hydroxyapatite in aqueous solution*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 32, p. 233-237, 2015.
8. WANG, Zhao et al. *Photocatalytic degradation of an artificial sweetener (Acesulfame-K) from synthetic wastewater under UV-LED controlled illumination*. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 123, p. 206-214, 2019.
9. LI, Zhenlong et al. *Ligand-accelerated iron photocatalysis enabling decarboxylative alkylation of heteroarenes*. *Organic letters*, v. 21, n. 11, p. 4259-4265, 2019.
10. NOGUEIRA, Raquel F. Pupo et al. *Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton*. *Química nova*, v. 30, p. 400-408, 2007.
11. DIONÍZIO, Thaís Petizero et al. *Copper (II) Schiff Base Complex with Electrocatalytic Activity Towards the Oxygen Reduction Reaction and Its Catalase Activity*. *Electrocatalysis*, v. 12, p. 137-145, 2021.
12. CHAN, K. H.; CHU, Wei. *Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine*. *Chemosphere*, v. 51, n. 4, p. 305-311, 2003.
13. BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; GHANBARY, F. *A kinetic model for the decolorization of CI Acid Yellow 23 by Fenton process*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, n. 1-2, p. 98-102, 2007.
14. SILVERSTEIN, Robert M.; BASSLER, G. Clayton. *Spectrometric identification of organic compounds*. *Journal of Chemical Education*, v. 39, n. 11, p. 546, 1962.
15. SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; CROUCH, Stanley R. *Principles of instrumental analysis*. *Cengage learning*, 2017.
16. DE, Rajib Lal et al. *Synthesis and structural studies on bis-N-(2-hydroxyethyl)-X-salicylaldiminato complexes of cobalt (III) and copper (II)*. 1999.
17. MIESSLER, G.L.; FISCHER, P.J.; DONALD, S.T. *Inorganic Chemistry*. 5th. ed., USA: Pearson, 2014.
18. DEY, Mishtu et al. *Synthesis, structural diversity, inter-conversion and reactivity of Cu (II) complexes of hydroxy-rich molecules*. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 5, n. 6, p. 380-383, 2002.
19. BAYOUMI, Hoda A.; ALAGHAZ, A. M. A.; ALJAHDALI, Mutlak Sh. *Cu (II), Ni (II), Co (II) and Cr (III) complexes with N2O2-chelating schiff's base ligand incorporating azo and sulfonamide moieties: spectroscopic, electrochemical behavior and thermal decomposition studies*. *Int. J. Electrochem. Sci*, v. 8, n. 7, p. 9399-9413, 2013.
20. KARIPCIN, Fatma et al. *Mono-, trinuclear nickel (II) and copper (II) dioxime complexes: Synthesis, characterization, catecholase and catalase-like activities, DNA cleavage studies*. *Journal of the Chilean Chemical Society*, v. 59, n. 3, p. 2539-2544, 2014.
21. SILVA, F.P. Síntese, caracterização e investigação da atividade mimética de catalase e na degradação de corante reativo por um complexo de cobre (II). Rio de Janeiro, 2020. Projeto Final de Curso (Química Industrial) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2020.
22. SILVA, F.P. Reatividade de um complexo de cobre (II) na degradação de compostos orgânicos em processo oxidativo. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2021.