

64 - AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS pH, [Fe²⁺] E [H₂O₂] NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AMARELO DE METANILA VIA FENTON

Bruno Matheus Favero¹, Ana Carolina Favero¹, Fernanda Siqueira Souza¹, Janice Botelho Souza Hamm¹

¹Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais - Universidade La Salle - Canoas/RS

RESUMO

Os processos industriais que empregam o corante amarelo de metanila geram efluentes com forte coloração, que podem prejudicar processos fotossintéticos/biológicos no meio receptor, tornando imprescindível seu tratamento. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência do pH, [Fe²⁺] e [H₂O₂] na degradação do corante amarelo de metanila através do processo Fenton. O procedimento foi realizado a partir de uma solução de corante (100 mg/L), onde foram investigados diferentes valores de pH inicial, dosagens de Fe²⁺ e H₂O₂. As condições ideais para tratamento da solução foram pH 3, [Fe²⁺] de 0,10mM e [H₂O₂] de 0,25 mM (com remoção de 95,44% da cor). O pH e a concentração de Fe²⁺ em solução influenciaram diretamente na eficiência do tratamento, sendo o pH responsável pela especiação do ferro e produção de •OH a partir da regeneração de H₂O₂ e o Fe²⁺ atuando como catalisador na decomposição do H₂O₂ e na consequente geração de •OH. O aumento da dosagem de H₂O₂ não teve influência na degradação de cor, sendo observadas remoções superiores à 95% em todas dosagens avaliadas. O estudo comprovou a eficiência do processo Fenton na degradação do corante amarelo de metanila, demonstrando ser uma alternativa viável para o tratamento de efluentes com características semelhantes no que se refere à coloração.

PALAVRAS-CHAVE: amarelo de metanila, degradação de cor, processo Fenton.

INTRODUÇÃO

Os corantes azo constituem uma classe importante de compostos orgânicos sintéticos coloridos, caracterizados pela presença de um ou mais grupos azo (-N=N-) ligados a anéis aromáticos (Jain et al., 2009; Sun et al., 2009). Devido a sua solubilidade, baixo custo, estabilidade e variedade de cores são muito utilizados na indústria (Marmitt et al., 2010). O corante amarelo de metanila (C.I. 13065), produzido a partir da reação entre ácido metanfílico diazotizado e difenilamina, é um dos corantes azoicos que se destaca pela variedade de aplicações, sendo utilizado em indústrias dos segmentos de curtumes, têxteis e papel, na produção de cosméticos e ceras, entre outros (Santra et al., 2008; Ghosh et al., 2017). Apesar de ter sido banido como agente de coloração de alimentos em muitos países, ainda é frequentemente utilizado como aditivo alimentar (em sorvetes, refrigerantes e bebidas), principalmente em países como a Índia (Khana et al., 1985; Mittal et al., 2008; Anjaneya et al., 2011).

O elevado volume de corantes sintéticos utilizados na indústria têm despertado a atenção de pesquisadores, especialmente pelo fato de que muitas dessas substâncias são suspeitas de apresentarem atividade mutagênica e carcinogênica (Sarkar e Ghosh, 2012). No caso do corante amarelo de metanila, estudos toxicológicos mostraram que sua administração a animais através das vias oral, intraperitoneal e intratesticular, resultou em lesões testiculares em machos e em uma diminuição da taxa de espermatogênese (Mittal, et al., 2008; Anjaneya et al., 2011; Mansur et al., 2017). O consumo crônico desse corante afetou significativamente regiões cerebrais (como hipotálamo e tronco encefálico) de ratos em desenvolvimento e adultos (Nagaraja e Desiraju, 1993; Sundarrajan et al., 2000; Nath et al., 2015). Em humanos, o consumo do corante amarelo de metanila em alimentos pode afetar o sistema nervoso e causar danos cerebrais, gastrotoxicidade, hepatotoxicidade, dermatite, entre outros (Ghosh et al., 2017; Hausen, 1994).

Efluentes contendo corantes como o amarelo de metanila são altamente prejudiciais ao meio ambiente, pois impedem a penetração da luz no meio aquático, prejudicam os processos biológicos que se desenvolvem nesse ambiente e proporcionam uma aparência desagradável à água (Arivoli et al., 2009). Em razão das implicações

descritas, diferentes técnicas têm sido aplicadas para a remoção de cor de efluentes. Nos últimos anos, os processos oxidativos avançados (POAs) têm recebido grande atenção por serem eficazes na degradação de corantes (Martinez-Huitle et al., 2009, Oturan e Aaron, 2014). Os POAs baseiam-se na geração de espécies reativas não seletivas e altamente oxidantes, principalmente, os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), responsáveis pela oxidação de matéria orgânica (GilPavas et al., 2017). O processo Fenton é um dos POAs mais estudados, devido a sua eficiência, baixo tempo de reação e fácil aplicação (Pignatello et al., 2006). Este processo de oxidação envolve a reação de Fe^{2+} com H_2O_2 para produção do radical $\bullet\text{OH}$, que degrada as moléculas de corante presentes no efluente (Tunç et al., 2012). O mecanismo que descreve a reação de Fenton inclui principalmente as Equações (1) a (7), propostas por Youssef et al. (2016).



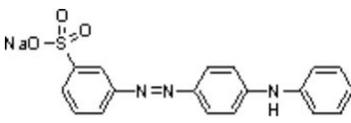
Estudos têm investigado a eficiência da reação de Fenton na degradação de corantes em efluentes industriais (GilPavas et al., 2017; Ertugay e Acar, 2017; Pouran et al., 2018; Bello et al., 2019). Entretanto, na literatura não foram encontrados estudos que avaliem a degradação do corante amarelo de metanila através da reação de Fenton, com a análise simultânea dos parâmetros operacionais que impactam na eficiência desse tratamento, especialmente no que diz respeito à remoção de cor. Considerando esses aspectos, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência dos parâmetros operacionais pH, $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]$, que podem influenciar no processo de degradação do corante amarelo de metanila através da reação de Fenton. Para isso, foram investigados diferentes valores de pH inicial e de concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 , permitindo a determinação das condições ideais para a degradação do referido corante.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Os ensaios foram realizados utilizando-se solução aquosa do corante amarelo de metanila ($\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$), preparada através da diluição do corante em água destilada, na concentração de 100 mg/L. Na Tabela 1 são apresentadas algumas características do corante analisado.

Tabela 1: Características do corante amarelo de metanila.

Amarelo de metanila	
Estrutura química	
Fórmula molecular	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$
Peso molecular	375,38 g/mol
Número de registro CAS	587-98-4

Fonte: Neon (2019).

Nos ensaios de degradação de cor através do processo Fenton foram empregados o corante amarelo de metanila ($\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$) (Neon), sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Neon) e peróxido de hidrogênio 50% (H_2O_2) (Brenntag). Os ajustes de pH foram efetuados com soluções de ácido sulfúrico 1M (H_2SO_4) (Synth) e hidróxido de sódio 1M (NaOH) (Dinâmica). Nas análises foram utilizados reagentes com grau analítico (P.A.).

Procedimentos analíticos

A agitação da solução aquosa de amarelo de metanila durante os ajustes de pH e no processo Fenton foi realizada com agitadores magnéticos (Fisatom 752). As medições dos valores de pH foram efetuadas com pHmetro (Hanna HI 8424). Os reagentes foram pesados utilizando balança analítica (Bel M214Ai). Por fim, as medidas de absorvâncias das amostras de solução aquosa, antes e após o tratamento nas diferentes condições experimentais avaliadas, foram realizadas através de um espectrofotômetro UV-Vis (Femto 700 Plus).

Para a determinação do comprimento de onda de máxima absorção do corante amarelo de metanila foram realizadas medições das absorvâncias da solução aquosa de corante (100 mg/L) em diferentes comprimentos de onda (de 300 nm a 600 nm). As medições foram efetuadas em espectrofotômetro UV-Vis (Femto 700 Plus), utilizando-se cubetas de quartzo (Helma) com caminho óptico de 1 cm. Os ensaios indicaram que o comprimento de onda de máxima absorção da solução aquosa analisada era 446 nm, e em razão disso, todas as medições de absorvância subsequentes foram realizados nesse comprimento de onda.

Ensaio de oxidação via Fenton

Os ensaios de degradação de cor através da reação de Fenton desenvolveram-se em três etapas distintas, onde foram avaliadas a influência dos parâmetros pH inicial e das dosagens de Fe^{2+} e de H_2O_2 na eficiência do tratamento proposto. A Tabela 2 apresenta as etapas dos ensaios de oxidação realizados no presente estudo.

Tabela 2: Etapas dos ensaios de degradação de cor via Fenton.

Etapa 1 - Determinação do pH inicial ideal	Os ensaios foram efetuados em quatro valores de pH inicial distintos (3, 4, 5 e 6), conforme metodologia proposta por GilPavas et al. (2017). Em cada ensaio foram empregadas concentrações fixas de 0,025 mM de Fe^{2+} e 1 mM de H_2O_2 .
Etapa 2 - Determinação da dosagem ideal de Fe^{2+}	Diferentes dosagens de Fe^{2+} (0,005 mM, 0,010 mM, 0,025 mM, 0,050 mM e 0,10 mM) foram avaliadas, conforme adaptação à metodologia proposta por Daud et al. (2012). Os ensaios foram realizados no pH ideal estabelecido na Etapa 1 e utilizando-se 1 mM de H_2O_2 .
Etapa 3 - Determinação da dosagem ideal de H_2O_2	Diferentes dosagens de H_2O_2 (0,25 mM, 0,50 mM, 1,00 mM, 2,00 mM, 4,00 mM) foram avaliadas, conforme adaptação à metodologia proposta por Daud et al. (2012). Os ensaios foram realizados no pH ideal estabelecido na Etapa 1 e utilizando-se a dosagem ideal de Fe^{2+} identificada na Etapa 2.

Os ensaios de degradação de cor foram efetuados com a adição das dosagens estabelecidas de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ a 200 mL de solução aquosa de amarelo de metanila. Realizou-se o ajuste do pH do meio com soluções de H_2SO_4 1M e NaOH 1M e adicionou-se a dosagem estabelecida de H_2O_2 50%. O processo Fenton foi realizado sob agitação constante por 30 minutos, com a retirada de amostras para análise a cada 5 minutos de reação. Ao final dos ensaios efetuou-se a medição das absorvâncias das amostras tratadas. O cálculo do percentual de remoção de cor das amostras tratadas foi realizado de acordo com a Equação (8).

$$Remoção (\%) = (1 - a_1/a_0) \times 100 \quad \text{equação (8)}$$

onde a_0 representa a absorvância inicial da solução aquosa de amarelo de metanila (100 mg/L) e a_1 são as absorvâncias das amostras após os tratamentos propostos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Influência do pH inicial na remoção de cor

O pH inicial da solução aquosa representa um parâmetro importante na eficiência da reação de Fenton, pois influencia a especiação do ferro em solução e a decomposição do peróxido de hidrogênio (Zhang et al., 2005). Para compreender a influência do pH inicial da solução aquosa na degradação do corante amarelo de metanila através do processo Fenton, foram avaliados diferentes valores de pH (3, 4, 5 e 6), mantendo-se constantes as dosagens de catalisador ($[Fe^{2+}] = 0,025 \text{ mM}$) e de oxidante ($[H_2O_2] = 1,00 \text{ mM}$). A Figura 1 apresenta os resultados obtidos nos ensaios.

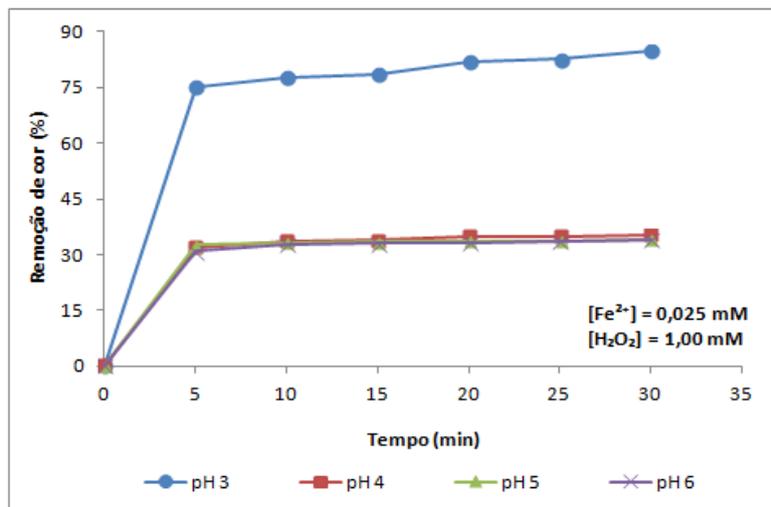


Figura 1: Efeito do pH inicial na degradação do corante amarelo de metanila via Fenton.

Os resultados apresentados na Figura 1 evidenciam que a degradação do corante amarelo de metanila é significativamente influenciada pelo pH inicial da solução aquosa, sendo o pH 3 considerado o mais promissor na degradação desse corante, com remoções que variaram de 75,25% a 84,71% após 5 e 30 minutos de reação, respectivamente. Nos demais valores de pH inicial avaliados, foram verificados percentuais de remoção de cor muito similares, de 32,04% a 35,10% (em pH 4), 32,61% a 33,91% (em pH 5) e 30,90% a 33,96% (em pH 6), após 5 e 30 minutos de tratamento. Resultados similares aos obtidos nesse estudo foram observados por outros autores, como Modirshahla et al. (2008), Ertugay e Acar (2017), Cetinkaya et al. (2018), que também avaliaram a influência do pH inicial na degradação de corantes através do processo Fenton e identificaram o pH 3 como sendo ideal para o tratamento.

Os elevados percentuais de remoção de cor em pH 3 podem ser justificados em razão da especiação do ferro em solução e da produção de radicais hidroxila no meio reacional. De acordo com Malik e Saha (2003), em valores de pH baixos (de 2 a 4) a formação $Fe(OH)^+$ é favorecida e sua atividade é maior que a de Fe^{2+} na oxidação via Fenton. Em contrapartida, íons ferrosos são instáveis em valores de pH > 4, formando facilmente íons férricos, que tendem a produzir complexos hidróxido férricos (Wang, 2008). Outro aspecto que deve ser considerado é que a medida que o pH do meio é elevado (acima de pH 4) inicia-se a precipitação dos íons de Fe^{2+} sob a forma de $Fe(OH)_2$, reduzindo a concentração de catalisador no meio reacional e diminuindo a eficiência do processo Fenton.

Ademais, o elevado percentual de remoção da cor em pH 3 também pode ser justificado em razão da produção de radicais hidroxila no meio reacional, que é um fator igualmente influenciado pelo pH inicial da solução aquosa. Conforme Sedlak e Andren (1991) e Umar et al. (2010), a produção de radicais hidroxila na faixa de pH de 2 a 4 é mais elevada devido à regeneração de H_2O_2 e/ou ao aumento das taxas da reação de oxidação. Também deve ser considerado que o potencial de oxidação dos radicais hidroxila decresce com o aumento do pH, variando de $E_0 = 2,8 \text{ V}$ a $1,96 \text{ V}$ (Kim and Vogelpohl, 1998), o que explica os percentuais de remoção de cor reduzidos observados nos valores de pH superiores à 3. Valores de pH acima do ideal também prejudicam a eficiência do processo Fenton, restringindo a decomposição de H_2O_2 para a geração de radicais $\bullet OH$ devido à

deficiência de íons H^+ ou ocasionando a decomposição acelerada de H_2O_2 em água e oxigênio em valores de pH acima de 5 (Pouran et al., 2015).

Influência da dosagem de Fe^{2+} na remoção de cor

Durante o processo oxidativo avançado Fenton, o Fe^{2+} adicionado ao sistema atua como um catalisador na decomposição do H_2O_2 , produzindo os radicais hidroxila que irão degradar os grupos cromóforos presentes na estrutura química das moléculas de corante. Foi mantida a concentração de H_2O_2 constante (1,0 mM) e ajustado o pH do meio para 3, conforme etapa anterior. A Figura 2 apresenta o efeito da concentração de Fe^{2+} na degradação do respectivo corante, após os ensaios.

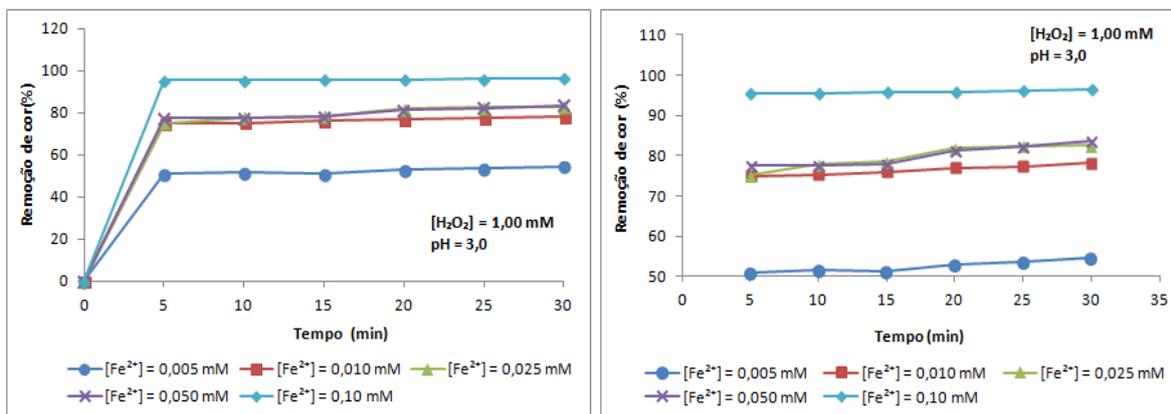


Figura 2: Efeito da concentração de Fe^{2+} na degradação do corante amarelo de metanila via Fenton (com a ampliação das faixas relativas aos percentuais de remoção de cor obtidos, para melhor visualização).

Na Figura 2 é possível observar que a medida que ocorre o aumento da concentração de Fe^{2+} no sistema, verifica-se um incremento nos percentuais de remoção de cor da solução aquosa, com remoções máximas de 54,60% (utilizando-se 0,005 mM de Fe^{2+}), 78,05% (0,010 mM de Fe^{2+}), 82,59% (0,025 mM de Fe^{2+}), 83,67% (0,050 mM de Fe^{2+}) e 96,26% (0,10 mM de Fe^{2+}) após 30 minutos de reação. A tendência do aumento da descoloração da solução aquosa com a adição de concentrações mais elevadas de catalisador ao meio reacional também foi verificada nos estudos de Wang et al. (2008), Sun et al. (2009) e Daud et al. (2012). A justificativa para esse comportamento está relacionada ao fato de que o Fe^{2+} em solução catalisa a decomposição do oxidante H_2O_2 , promovendo uma elevação na geração de radicais hidroxila, que são altamente oxidantes e atuam diretamente na degradação das moléculas de corante. Naturalmente, com o aumento da geração de radicais $\bullet OH$ no meio reacional, maiores serão os percentuais de remoção de cor observados.

Influência da dosagem de H_2O_2 na remoção de cor

Na reação de Fenton, o H_2O_2 adicionado à solução aquosa de amarelo de metanila atua como fonte de geração de radicais hidroxila, responsáveis pela quebra das ligações azo das moléculas de corante e pela descoloração da solução. O pH (3) e a concentração de Fe^{2+} (0,10mM) foram mantidas constantes conforme resultados das etapas anteriores. A Figura 3 apresenta o efeito da concentração de H_2O_2 na degradação do corante em estudo.

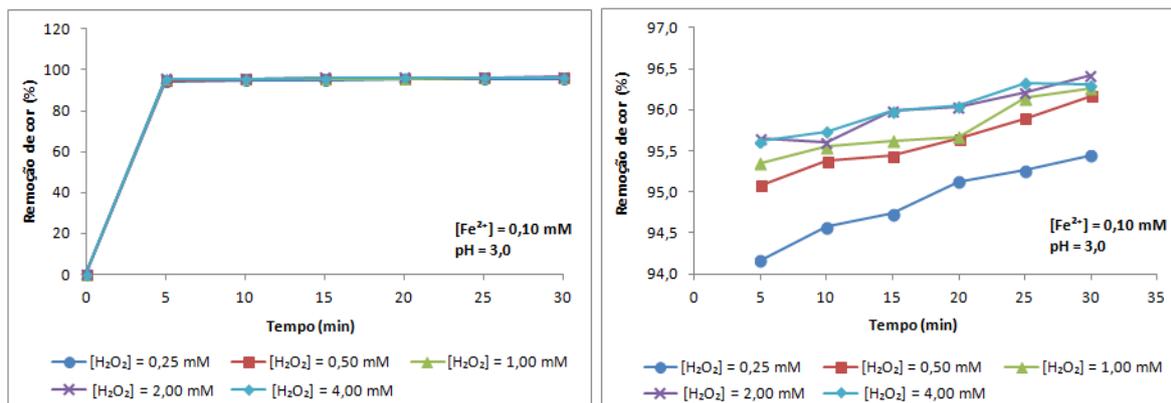


Figura 3: Efeito da concentração de H_2O_2 na degradação do corante amarelo de metanila via Fenton (com a ampliação das faixas relativas aos percentuais de remoção de cor obtidos, para melhor visualização).

De acordo com a Figura 3, verifica-se que foram obtidos percentuais de remoção elevados (acima de 95%) em todas as concentrações de H_2O_2 analisadas, com remoções de cor de 95,44% (com 0,25 mM de H_2O_2), 96,17% (0,50 mM de H_2O_2), 96,26% (1,00 mM de H_2O_2), 96,42% (2,00 mM de H_2O_2) e 96,31% (4,00 mM de H_2O_2), após 30 minutos de tratamento. Os resultados obtidos nas análises evidenciam que o aumento das dosagens de H_2O_2 adicionado à solução aquosa não exerceu influência na degradação do corante amarelo de metanila, visto que na dosagem mínima de H_2O_2 aplicada ao sistema (0,25 mM), já foi obtida uma remoção de cor de 95,44%. A partir dos resultados obtidos nos ensaios, considerou-se como ideal a dosagem mínima de H_2O_2 aplicada ao sistema (0,25 mM), pois a diferença percentual entre a dosagem mínima e as demais foi muito reduzida, não justificando a aplicação de um volume maior de H_2O_2 nos ensaios de degradação.

CONCLUSÕES

No presente estudo foi possível avaliar de forma satisfatória a influência dos parâmetros operacionais pH, $[Fe^{2+}]$ e $[H_2O_2]$ na degradação do corante amarelo de metanila através do processo oxidativo avançado Fenton. As condições ideais para tratamento da solução de amarelo de metanila identificadas nos ensaios foram pH 3, concentração de Fe^{2+} de 0,10 mM e concentração de H_2O_2 de 0,25 mM. Nas condições consideradas ideais foram removidos 95,44% da cor da solução aquosa. Os resultados obtidos nos ensaios evidenciaram que o pH inicial e a concentração de Fe^{2+} em solução influenciaram diretamente na eficiência do tratamento. No caso do pH inicial, dois fatores foram preponderantes para a elevada remoção de cor obtida em pH 3: a especiação das espécies de ferro em solução, com a formação de $Fe(OH)^+$ (mais ativo na oxidação das moléculas de corante) em detrimento de Fe^{2+} (que apresenta menor poder oxidante em comparação com o $Fe(OH)^+$); e a produção de radicais hidroxila a partir da regeneração do H_2O_2 e/ou do aumento das taxas de reação de oxidação, visto que em valores de pH ácidos o potencial de oxidação dos radicais hidroxila é mais elevado, possibilitando uma degradação de cor mais significativa. Com relação às concentrações de Fe^{2+} , observou-se que a medida que as dosagens desse reagente foram aumentadas, ocorreu um incremento nos percentuais de remoção de cor obtidos. A justificativa para esse comportamento do sistema baseia-se no fato de que o Fe^{2+} atua como catalisador na decomposição do H_2O_2 , proporcionando uma maior geração de radicais hidroxila disponíveis no meio reacional para a degradação dos grupos cromóforos das moléculas de corante. No caso do H_2O_2 , observou-se que o aumento da dosagem de oxidante aplicado ao sistema não teve influência na degradação de cor, uma vez que foram obtidos percentuais de remoção de cor superiores à 95% em todas dosagens avaliadas. Neste contexto, os resultados alcançados demonstram que o processo Fenton é eficiente na degradação do corante amarelo de metanila, podendo ser uma alternativa a ser considerada no tratamento de efluentes com elevada concentração de cor.



AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo benefício CAPES/PROSUC (taxas escolares) concedido à aluna Ana Carolina Favero.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANJANEYA, O., SOUCHE, S.Y., SANTOSHKUMAR, M., KAREGOUDAR, T.B. *Decolorization of sulfonated azo dye metanil yellow by newly isolated bacterial strains: Bacillus sp. strain AK1 and Lysinibacillus sp. strain AK2. Journal of Hazardous Materials*, v. 190, n. 1-3, p. 351-358, Jun. 2011.
2. ARIVOLI, S., THENKUZHALI, M., MARTIN, P.D.P. *Adsorption of rhodamine B by acid activated carbon- Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, v. 1, n. 2, p. 138-155, Apr. 2009.
3. BELLO, M.M., RAMAN, A.A.A., ASGHAR, A. *Fenton oxidation treatment of recalcitrant dye in fluidized bed reactor: role of SiO₂ as carrier and its interaction with Fenton's reagent. Environmental Progress & Sustainable Energy*, Online Version of Record, Mar. 2019.
4. CETINKAYA, S.G., MORCALI, M.H., AKARSU, S., ZIBA, C.A., DOLAZ, M. *Comparison of classic Fenton with ultrasound Fenton processes on industrial textile wastewater. Sustainable Environment Research*, v. 28, n. 4, p.165-170, Jul. 2018.
5. DAUD, N.K., AKPAN, U.G., HAMEED, B.H. *Decolorization of Sunzol Black DN conc. in aqueous solution by Fenton oxidation process: effect of system parameters and kinetic study. Desalination and Water Treatment*, v. 37, n. 1-3, p. 1-7, Jan. 2012.
6. ERTUGAY, N., ACAR, F.N. *Removal of COD and color from direct blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: kinetic study. Arabian Journal of Chemistry*, v. 10, s. 1, p. S1158–S1163, Feb. 2017.
7. GHOSH, D., SINGHA, P.S., FIRDAUS, S.B., GHOSH, S. *Metanil yellow: the toxic food colorant. Asian Pacific Journal of Health Sciences*, v. 4, n. 4, p. 65-66, Oct-Dec. 2017.
8. GILPAVAS, E., DOBROSZ-GÓMEZ, I, GÓMEZ-GARCÍA, M.A. *Coagulation-flocculation sequential with Fenton or photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. Journal of Environmental Management*, v. 191, n. 1, p. 189-197, Apr. 2017.
9. HAUSEN, B.M. *A case of allergic contact dermatitis due to metanil yellow. Contact Dermatitis*, v. 31, n. 2, p. 117-118, Aug. 1994.
10. JAIN, R., SHARMA, N., RADHAPYARI, K. *Removal of hazardous azo dye metanil yellow from industrial wastewater using electrochemical technique. European Water*, v. 27-28, n. 1, p. 43-52, 2009.
11. KHANNA, S.K., SINGH, G.B., DIXIT, A.K. *Use of synthetic dyes in eatables of rural area. Journal of Food Science and Technology*, v. 22, n. 1, p. 269-273, 1985.
12. KIM, S., VOGELPOHL, A. *Degradation of organic pollutants by the photo-Fenton process. Chemical & Engineering Technology*, v. 21, n. 2, p. 187–191, Feb. 1998.
13. MALIK, P.K., SAHA, S.K. *Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. Separation and Purification Technology*, v. 31, n. 3, p. 241-250, Jun. 2003.
14. MANSUR, R. GUSMANIZAR, N., ROSLAN, M.A.H., AHMAD, S.A., SHUKOR, M.Y. *Isolation and characterization of a molybdenum-reducing and metanil yellow dye-decolourising Bacillus sp. strain Neni-10 in soils from West Sumatera, Indonesia. Tropical Life Sciences Research*, v. 28, n. 1, p. 69-90, 2017.
15. MARMITT, S., PIROTTA, L.V., STÜLP, S. *Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. Química Nova*, v. 33, n. 2, p. 384-388, Jan. 2010.
16. MARTÍNEZ-HUITLE, C.A., BRILLAS, E. *Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. Applied Catalysis B: Environmental*, v. 87, n. 3-4, p. 105–145, Apr. 2009.
17. MITTAL, A., GUPTA, V.K., MALVIYA, A., MITTAL, J. *Process development for the batch and bulk removal and recovery of a hazardous water-soluble azo dye (metanil yellow) by adsorption over waste materials (bottom ash and de-oiled soya). Journal of Hazardous Materials*, v. 151, n. 2-3, p. 821-832, Mar. 2008.
18. MODIRSHAHLA, N., BEHNAJADY, M.A., GHANBARY, F. *Decolorization and mineralization of C.I. acid yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes. Dyes and Pigments*, v. 73, n. 3, p. 305-310, 2007.

19. NAGARAJA, T.N., DESIRAJU, T. *Effects of chronic consumption of metanil yellow by developing and adult rats on brain regional levels of nor adrenaline, dopamine and serotonin, on acetylcholine esterase activity and on operant conditioning.* *Food and Chemical Toxicology*, v. 31, n. 1, p.41–44, Jan. 1993.
20. NATH, P.P., SARKAR, K., MONDAL, M., PAUL, G. *Metanil yellow impairs the estrous cycle physiology and ovarian folliculogenesis in female rats.* *Environmental Toxicology*, v. 31, n. 12, p. 2057-2067, Oct. 2015.
21. NEON. *Amarelo de Metanila.* Disponível em: <http://www.neoncomercial.com.br/>. Acesso em: 28 Abr. 2019.
22. OTURAN, M.A., AARON, J.J. *Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review.* *Critical reviews in Environmental Science and Technology*, v. 44, n. 23, p. 2577-2641, Sep. 2014.
23. PIGNATELLO, J.J., OLIVEROS, E., MACKAY, A. *Advanced Oxidation Processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry.* *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 36, n. 1, p. 1-84, 2006.
24. POURAN, S.R., ABDUL AZIZ, A.R., DAUD, W.M.A.W. *Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters.* *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 21, n. 1, p. 53-69, Jan. 2015.
25. POURAN, S.R., BAYRAMI, A., SHAFEEYAN, M.S., RAMAN, A.A.A., DAUD, W.M.A.W. *A comparative study on a cationic dye removal through homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation systems.* *Acta Chimica Slovenica*, v. 65 n. 1, p. 166-171, 2018.
26. SANTRA, A.K., PAL, T.K., DATTA, S. *Removal of metanil yellow from its aqueous solution by fly ash and activated carbon produced from different sources.* *Separation Science and Technology*, v. 43, n. 6, p. 1434-1458, Apr. 2008.
27. SARKAR, R., GHOSH, A.R. *Metanil yellow - an azo dye induced histopathological and ultrastructural changes in albino rat (Rattus Norvegicus).* *The Bioscan*, v.7, n.1, p.427-432, Jul. 2012.
28. SEDLAK, D.L., ANDREN, A.W. *Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent.* *Environmental Science & Technology*, v. 25, n. 4, p. 777–782, Apr. 1991.
29. SUN, S.P., LI, C.J., SUN, J.H., SHI, S.H., FAN, M.H., ZHOU, Q. *Decolorization of an azo dye orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: effect of system parameters and kinetic study.* *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, n. 2-3, p. 1052–1057, Jan. 2009.
30. SUNDARRAJAN, M., FERNANDIS, A.Z., SUBRAHMANYAM, G., PRABHUDESAI, S., KRISNAMURTY, S.C., RAO, K.V. *Overexpression of G1/S cycle and PCNA and their relationship to tyrosine phosphorylation during tumor promotion by metanil yellow and malachite green.* *Toxicology Letters*, v. 116, n. 1-2, p. 119-130, Aug. 2000.
31. TUNÇ, S., GÜRKAN, T., DUMAN, O. *On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of acid red 66 and direct blue 71 from aqueous solution by Fenton process.* *Chemical Engineering Journal*, v. 181-182, n. 1, p. 431–442. Feb. 2012.
32. UMAR, M., ABDUL AZIZ, H., YUSOFF, M.S. *Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate.* *Waste Management*, v. 30, n. 11, p. 2113-2121, Nov. 2010.
33. WANG, S. *A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater.* *Dyes and Pigments*, v. 76, n. 3, p.714-720, 2008.
34. YOUSSEF, N.A., SHABAN, S.A., IBRAHIM, F.A., MAHMOUD, A.S. *Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction.* *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 25, n. 3, p. 317-321, Sep. 2016.
35. ZHANG, H., CHOI, H.J., HUANG, C.P. *Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate.* *Journal of Hazardous Materials*, v. 125, n. 1-3, p. 166–174, Oct. 2005.