



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAYANY MAGALI DA ROCHA SANTANA

**TRATAMENTO DE CORANTES TÊXTEIS ATRAVÉS DE PROCESSOS FENTON:
desempenho catalítico de reações homogêneas e heterogêneas, cinética de degradação e
ensaios ecotoxicológicos**

Recife
2020

RAYANY MAGALI DA ROCHA SANTANA

**TRATAMENTO DE CORANTES TÊXTEIS ATRAVÉS DE PROCESSOS FENTON:
desempenho catalítico de reações homogêneas e heterogêneas, cinética de degradação e
ensaios ecotoxicológicos**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos
Linha de pesquisa: Engenharia Ambiental

Orientadora: Profa. Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte.

Coorientadora: Profa. Dra. Daniella Carla Napoleão.

Recife
2020

Catálogo na fonte
Bibliotecário Gabriel Luz, CRB-4 / 2222

S232t

Santana, Rayany Magali da Rocha.

Tratamento de corantes têxteis através de processos Fenton: desempenho catalítico de reações homogêneas e heterogêneas, cinética de degradação e ensaios ecotoxicológicos / Rayany Magali da Rocha Santana – Recife, 2020.

120 f.: figs., tabs., abrev. e siglas., símbolos.

Orientadora: Profa. Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte.

Coorientadora: Profa. Dra. Daniella Carla Napoleão.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2020.

Inclui referências e apêndice.

1. Engenharia Química. 2. DQO. 3. Ecotoxicidade. 4. Efluente têxtil. 5. Pirita. 6. Reações fotocatalíticas. I. Duarte, Marta Maria Menezes Bezerra (Orientadora). II. Napoleão, Daniella Carla (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG / 2020-117

RAYANY MAGALI DA ROCHA SANTANA

**TRATAMENTO DE CORANTES TÊXTEIS ATRAVÉS DE PROCESSOS FENTON:
desempenho catalítico de reações homogêneas e heterogêneas, cinética de degradação e
ensaios ecotoxicológicos**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: 18/02/2020.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Daniella Carla Napoleão (Coorientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Dr. Santiago Arias Henao (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Dra. Giovanna Machado (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Luciano Costa Almeida (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

À minha avó, que comigo comemorou o início de tudo, dedico o trabalho final.

AGRADECIMENTOS

Ao bom **Deus** pelo amor verdadeiro. Pela transcendência, coerência, proteção e sabedoria. Pela saúde, abundância e privilégio da existência. Por me nutrir, fortalecer, ensinar e me mostrar, todos os dias, que a vida é boa e que eu sou capaz. Eu quero apenas agradecer por ter tanto o que agradecer.

À minha avó **Maria Lusía da Silva** (*in memoriam*) pelo carinho, valores e princípios. Pela saudade que hoje vivo, significando que os momentos partilhados foram e serão para sempre especiais. A senhora faz falta.

À minha mãe **Adriana Magali da Rocha** pela dedicação. Pelas orações e suporte necessários. Pela compreensão nos dias mais corridos. Por acreditar em mim, e principalmente, me fazer acreditar que tudo sempre dará certo.

À **Daniella Carla Napoleão** pela presença inteira, constante e amorosa. Por ser tão importante e valiosa ao coração. Por me inspirar, preparar, semear e caminhar junto. Pela generosidade e disponibilidade. Pela parceria acadêmica e, principalmente, por ir muito além dela. Obrigada por tanto. Você não imagina o quanto.

À minha família pela torcida. Pelos ensinamentos de uma vida e pelo apoio em tudo o que realizei até hoje.

À minha orientadora Profa. Dra. **Marta Maria Menezes Bezerra Duarte** pelo conhecimento compartilhado. Pelos momentos de dedicação e paciência. Por ter falado, ter escutado e ter contribuído com carinho para o meu crescimento e realização deste trabalho.

À amiga **Vanessa Oliveira** pelo encontro e sintonia de anos. Por ouvir, falar e confiar. Por ser muito e fazer bem ao coração. À “mãe”, **Graziele Nascimento**, por tanto carinho e acolhimento. Sorte a minha conhecer você.

Aos irmãos do coração, **Alex Lucena**, **Marcos André** e **Naiana Santana** pelo contato diário. Por serem ouvidos, ombros e corações abertos quando necessário. Por terem chegado e ficado. Por tanta descontração, tanta leveza, tanto riso solto. Tudo isso foi muito importante para condução deste trabalho.

Aos meus “bebês” **Nathália Moraes**, **Rayssa Gomes** e **Sérgio Gonzaga** por serem os melhores alunos de iniciação científica da vida. Pelos braços dedicados e olhos atentos. Pela confiança e entrega. É um prazer trabalhar com vocês.

Aos companheiros do Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade pela convivência. Em especial à **Beatriz Ribeiro**, **Leticia de Paula**, **Natália Campos**, **Petrus Vinícius** e **Thalita Moura** pelo auxílio no desenvolvimento da pesquisa. Durante os últimos

anos muitas pessoas passaram e seria impossível elencá-las aqui. Por isso, deixo meu sincero agradecimento pelas marcas que deixaram e permanecem em mim. Obrigada pelas motivações e alegrias. Pelas conversas e contribuições.

Aos Laboratórios de Bioquímica de Proteínas (BioProt) e o de Radiobiologia pelas análises de toxicidade. Aos Laboratórios de Tecnologia dos Aglomerados (LabTag), de Combustíveis (LAC), de Tecnologia Mineral (LTM), de Micro Reatores Aplicados à Indústria Química (MRAIQ) e ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) pelas análises de caracterização da pirita.

À CAPES pela concessão da bolsa durante todo o curso. À FADE/UFPE e ao NUQAPE/FACEPE pelo aporte financeiro.

"Não há transição que não implique um ponto de partida, um processo e um ponto de chegada. Todo amanhã se cria num ontem, através de um hoje. De modo que o nosso futuro se baseia no passado e se corporifica no presente. Temos de saber o que fomos e o que somos, para sabermos o que seremos".

(Paulo Freire)

RESUMO

Indústrias têxteis contribuem significativamente para a poluição de águas superficiais, dado que seu processo produtivo gera grandes volumes de efluentes. Estes apresentam intensa coloração, sendo compostos por substâncias de difícil degradação que afetam o meio ambiente. Posto que os tratamentos convencionais de efluentes são limitados, faz-se necessário empregar alternativas, como os processos oxidativos avançados (POA), que são capazes de degradar poluentes. Dentre os tipos de POA, o foto-Fenton vem sendo aplicado no tratamento de efluentes têxteis. Logo, a degradação dos corantes têxteis preto direto 22, vermelho direto 23, vermelho direto 227 e azul reativo 21, presentes em mistura aquosa, foi investigada mediante emprego do POA foto-Fenton homogêneo (FeSO_4) e heterogêneo (pirita comercial). Determinou-se a eficiência do tratamento com base na degradação do grupo cromóforo, via espectrofotometria de UV/Vis e pela conversão da matéria orgânica. A influência do pH inicial da solução e as concentrações de ferro e H_2O_2 utilizadas foram avaliadas a fim de determinar as melhores condições experimentais. Através de ensaios para ambos POA, verificou-se uma maior eficiência em pH 3, empregando $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 por 60 min. Na reação homogênea, utilizou-se $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe, enquanto na heterogênea empregou-se $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de pirita, obtendo-se degradações de 98,19 e 99,74%, com taxas de conversão da matéria orgânica de 92,52 e 95,03%, respectivamente. Visto a cinética da degradação para diferentes concentrações iniciais, foi verificado que os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o proposto por Behnajady, Modirshahla e Ghanbary descreveram com precisão superior a 91% o decaimento da concentração da mistura de corantes através dos POA. Ao avaliar a toxicidade das soluções tratadas constatou-se que os processos podem ter formado intermediários tóxicos, visto que o desenvolvimento natural de sementes, bactérias e molusco foi afetado. No entanto, a *Artemia Salina* não apresentou sensibilidade às amostras. Ademais, as condições de degradação estabelecidas para os POA homogêneo e heterogêneo foram usadas para degradar um efluente têxtil sintético (ES), que necessitou de um maior tempo de exposição (180 min) e $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ($900 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) para garantir 94,49% e 94,34% de eficiência dos respectivos tratamentos, com aproximadamente 5% da matéria orgânica. Empregando as mesmas condições experimentais do ES, tratou-se um efluente industrial bruto via processo foto-Fenton homogêneo, verificando que sua cor inicial foi removida em 92,53% ($\text{DFZ}_{436\text{nm}}$), 94,09% ($\text{DFZ}_{525\text{nm}}$) e 95,58% ($\text{DFZ}_{620\text{nm}}$); enquanto a DQO e DBO decaíram em 50,37 e 14,18%, respectivamente. Além disso, ao utilizar o POA para degradar um efluente previamente tratado na ETE da lavanderia, $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 foi suficiente para atender, após 40 min, ao padrão

de lançamento exigido pela legislação alemã, degradando 43,75% (DFZ_{436nm}), 32,14% (DFZ_{525nm}) e 50,00% (DFZ_{620nm}), respectivamente. Essa combinação entre o processo da indústria e o POA foto-Fenton homogêneo permitiu reduzir em 79,22% a DQO e 75,73% a DBO. Ao utilizar pirita não foram obtidos resultados consistentes para essa matriz. De um modo geral, os resultados demonstraram a adequabilidade dos POA foto-Fenton homogêneo e heterogêneo na degradação de corantes em solução aquosa e em ES; sendo necessários maiores estudos para remediar efluentes têxteis reais.

Palavras-chave: DQO. Ecotoxicidade. Efluente têxtil. Pirita. Reações fotocatalíticas.

ABSTRACT

Textile industries contribute significantly to surface water pollution, since their production process generates large volumes of effluents. These present intense color, being composed of substances of difficult degradation and that affect the environment. Since conventional effluent treatments are limited, it is necessary to employ alternatives, such as advanced oxidative processes (AOP), which are able to degrade pollutants. Amongst the types of AOP, photo-Fenton has been applied in the treatment of textile effluents. Therefore, the degradation of textile dyes black direct 22, direct red 23, direct red 227 and reactive blue 21, present in aqueous mixture, was investigated using the homogeneous (FeSO_4) and heterogeneous (commercial pyrite) photo-Fenton AOP. The treatment efficiency was determined based on the degradation of the chromophore group, via UV/Vis spectrophotometry and by the conversion of organic matter. The influence of the initial pH of the solution and the concentrations of iron and H_2O_2 used were evaluated in order to determine the best experimental conditions. Through tests for both AOP, a higher efficiency was verified in pH 3, using $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of H_2O_2 for 60 min. In the homogeneous and heterogeneous reaction, $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of Fe and $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ of pyrite was used, obtaining degradations of 98.19 and 99.74%, with organic matter conversion of 92.52 and 95.03%, respectively. Having seen the kinetic behavior of the degradation for different initial concentrations, it was verified that the pseudo-first order, pseudo-second order models and the one proposed by Behnajady, Modirshahla and Ghanbary described the concentration decay with more than 91% accuracy of the dye mixture through the AOP. When assessing the toxicity of the treated solutions, it was found that the processes may have formed toxic intermediates, since the natural development of seeds, bacteria and mollusca was affected. However, *Artemia Salina* showed no sensitivity to the samples. In addition, the degradation conditions established for homogeneous and heterogeneous AOP were used to degrade a synthetic textile effluent (SE), which required a longer exposure time (180 min) and $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ($900 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) to guarantee 94.49% and 94.34% efficiency of the respective treatments, with approximately 5% of the organic matter. Using the same experimental conditions as SE to degrade a raw industrial effluent via homogenous photo-Fenton process, it was found that the initial color was removed in 92.53% (DFZ_{436nm}), 94.09% (DFZ_{525nm}) e 95.58% (DFZ_{620nm}); while COD and BOD decreased by 50.37 and 14.48%, respectively. In addition, when using the AOP to degrade an effluent previously treated in the laundry WWTP, $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of H_2O_2 was sufficient to meet, after 40 min, the launch standard required by german legislation, degrading 43.75% (DFZ_{436nm}), 32.14% (DFZ_{525nm}) and 50.00% (DFZ_{620nm}), respectively. This

combination between the industry process and the homogeneous photo-Fenton AOP allowed the COD to be reduced by 79.22% and the BOD by 75.73%. When using pyrite, consistent results were not obtained for this matrix. In general, the results demonstrated the suitability of homogeneous and heterogeneous photo-Fenton AOP in the degradation of dyes in aqueous solution and in SE; further studies are needed to remedy real textile effluents.

Keywords: COD. Ecotoxicity. Textile effluent. Pyrite. Photocatalytic reactions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Desenho esquemático dos reatores de bancada (a) UV-C e (b) <i>sunlight</i> utilizados no processo de degradação (cotas em cm)	46
Figura 2 -	Influência do pH no espectro da mistura de corantes têxteis em solução aquosa.....	57
Figura 3 -	Espectros da mistura de corantes têxteis antes e após submissão aos POA Fenton, foto-Fenton (UV-C) e foto-Fenton (<i>sunlight</i>). Condições: pH = 3, [Fe] = 5 mg·L ⁻¹ e [H ₂ O ₂] = 100 mg·L ⁻¹ e tempo = 60 min	59
Figura 4 -	Espectro de ultravioleta/visível ao avaliar o efeito do pH na degradação da mistura de corantes têxteis via processo foto-Fenton/ <i>sunlight</i> . Condições: [Fe] = 5 mg·L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 100 mg·L ⁻¹ e tempo = 60 min.....	61
Figura 5 -	Espectro de ultravioleta/visível antes e após submissão ao POA foto-Fenton (<i>sunlight</i>) a diferentes concentrações de ferro. Condições: pH = 3, [H ₂ O ₂] = 100 mg·L ⁻¹ e tempo = 60 min	62
Figura 6 -	Acompanhamento da [H ₂ O ₂] para: a) determinação do % de degradação e conversão da matéria orgânica (%) e b) análise espectral da mistura de corantes têxteis. Condições: pH = 3, [Fe] = 4 mg·L ⁻¹ e tempo = 60 min ...	63
Figura 7 -	Acompanhamento cinético da degradação da mistura de corantes têxteis em diferentes concentrações iniciais e (b) Ajuste cinético aos modelos BMG, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para C ₀ = 15 mg·L ⁻¹ . Condições: pH = 3, [Fe] = 4 mg·L ⁻¹ e [H ₂ O ₂] = 100 mg·L ⁻¹ , T = 31 ± 1°C, p = 1 atm	66
Figura 8 -	Acompanhamento espectral da cinética reacional do processo foto-Fenton/ <i>sunlight</i> aplicado a mistura de corantes têxteis (15 mg·L ⁻¹ de cada). Condições: pH = 3, [Fe] = 4 mg·L ⁻¹ e [H ₂ O ₂] = 100 mg·L ⁻¹	69
Figura 9 -	Espectro de FT-IR da pirita bruta	70
Figura 10 -	Difratograma de raios X da pirita comercial em pó	71
Figura 11 -	Microscopia eletrônica de varredura da pirita: (a) ampliação de 600x e (b) 5000x	72
Figura 12 -	Análise semiquantitativa da pirita obtida através da técnica de energia dispersiva (EDS)	72

Figura 13 -	Espectros de UV/Vis para acompanhamento da degradação da mistura de corantes empregando pirita como fonte de ferro. Condições: pH = 3, [pirita] = 1,0 g·L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 100 mg·L ⁻¹ e tempo = 60 min	74
Figura 14 -	Espectros de absorção de UV/Vis para avaliação da influência da granulometria da pirita na eficiência do processo foto-Fenton. Condições: pH = 3, [pirita] = 1,0 g·L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 100 mg·L ⁻¹ e tempo = 60 min	76
Figura 15 -	Espectros de UV/Vis para a mistura de corantes antes e após empregar o POA heterogêneo ao variar o pH inicial da solução de trabalho. Condições: [pirita] = 1,0 g·L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 100 mg·L ⁻¹ e tempo = 60 min ...	77
Figura 16 -	Espectros de varredura para avaliação da eficiência do POA foto-Fenton/ <i>sunlight</i> utilizando diferentes concentrações de pirita. Condições: pH = 3, [H ₂ O ₂] = 100 mg·L ⁻¹ e tempo = 60 min	78
Figura 17 -	Efeito da concentração inicial de H ₂ O ₂ na eficiência da: (a) degradação e (b) conversão da DQO. Condições: pH = 3, [pirita] = 0,5 g·L ⁻¹ e tempo = 60 min	79
Figura 18 -	(a) Efeito da concentração inicial da solução de corantes na eficiência do processo foto-Fenton heterogêneo sob radiação <i>sunlight</i> . (b) Ajuste cinético aos modelos BMG, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para [corantes] = 15 mg·L ⁻¹ . Condições: pH= 3, [pirita]= 0,5 g·L ⁻¹ e [H ₂ O ₂] = 100 mg·L ⁻¹ , T = 31 ± 1°C, p = 1 atm	80
Figura 19 -	Comportamento de reutilização da pirita na degradação fotocatalítica da mistura de corantes em solução aquosa. Condições: pH = 3, [pirita] = 0,5 g·L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 100 mg·L ⁻¹ e tempo = 60 min	83
Figura 20 -	(a) Difratoograma de raios X da pirita utilizada. Microscopia eletrônica de varredura da pirita após processo de degradação: (c) ampliação de 400x e (d) 5000x, com (b) espectro EDS	84
Figura 21 -	Análise gráfica dos valores de (a) IG (%) e (b) ICR para a amostra inicial de corantes (SAT) e a tratada através do POA homogêneo (SPT _{HM}) e heterogêneo (SPT _{HT})	85
Figura 22 -	Espectro de UV/Vis para o efluente sintético antes e após submissão ao processo foto-Fenton/ <i>sunlight</i> com fonte de ferro homogênea. Condições: pH = 3, [Fe] = 4 mg·L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 100 mg·L ⁻¹ e tempo = 60 min	89

Figura 23 -	Acompanhamento da degradação do efluente sintético através dos processos (a) homogêneo e (b) heterogêneo, com ajuste cinético aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e BMG. Condições: pH = 3, [Fe] = 4 mg·L ⁻¹ e [H ₂ O ₂] = 900 mg·L ⁻¹ , T = 31 ± 1°C e p = 1 atm	91
Figura 24 -	Influência da concentração inicial de H ₂ O ₂ no decaimento da coloração do efluente real monitorada através dos índices (a) DFZ _{436nm} , (b) DFZ _{525nm} e (c) DFZ _{620 nm} . Condições: pH = 3 e [Fe] = 4 mg·L ⁻¹	96
Figura 25 -	Influência da concentração inicial de H ₂ O ₂ na descoloração de efluente têxtil previamente tratado, com monitoramento cinético através dos índices (a) DFZ _{436nm} , (b) DFZ _{525nm} e (c) DFZ _{620 nm} . Condições: pH = 3 e [Fe]= 4 mg·L ⁻¹	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Informações sobre os corantes têxteis	43
Tabela 2 -	Composição do efluente sintético	44
Tabela 3 -	Dados da degradação da mistura dos corantes, parâmetros cinéticos e coeficientes de regressão linear para diferentes modelos propostos na literatura	67
Tabela 4 -	Dados da degradação da mistura dos corantes, parâmetros cinéticos e coeficientes de regressão linear para os modelos propostos	81
Tabela 5 -	Resultados da DO ₆₀₀ média e do percentual de crescimento das bactérias <i>Escherichia coli</i> e <i>Salmonella enteritidis</i> para avaliação da toxicidade da solução de corantes antes e após submissão aos POA homogêneo e heterogêneo.....	87
Tabela 6 -	Resultados da degradação do ES empregando o POA foto-Fenton homogêneo em diferentes concentrações de [Fe] e [H ₂ O ₂]	90
Tabela 7 -	Dados da degradação da mistura dos corantes, parâmetros cinéticos e coeficientes de regressão linear para os modelos propostos, empregando foto-Fenton homogêneo e heterogêneo	92
Tabela 8 -	Caracterização físico-química dos efluentes têxteis avaliados	93
Tabela 9 -	Resultados dos coeficientes DFZ e DQO alcançados para diferentes [H ₂ O ₂] visando a descoloração do ERB através do POA foto-Fenton homogêneo.....	97
Tabela 10 -	Resultados da determinação do H ₂ O ₂ residual, avaliação da biodegradabilidade e concentração de sólidos suspensos totais (SST) ao variar a concentração inicial de H ₂ O ₂	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AR21	Azul reativo 21
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BMG	Behnajady, Modirshahla e Ghanbary
C.I.	<i>Colour Index</i>
CN	Controle negativo
CONAMA	Conselho Regional do Meio Ambiente
CPRH	Agência Estadual de Meio Ambiente
CRA	Comprimento total da raiz na amostra
CRC	Comprimento total da raiz no controle negativo
CV	Coefficiente de variância
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DFZ	<i>DurchsichtFarbZahl</i>
DO ₆₀₀	Densidade óptica a 600 nm
DRX	Difratometria de raios X
DQO	Demanda química de oxigênio
EDS	Energia dispersiva
ERB	Efluente real bruto
ERO	Espécies reativas de oxigênio
ERT	Efluente real tratado
ES	Efluente sintético
FRX	Espectrometria de fluorescência de raios X
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
HM	Homogêneo
HT	Heterogêneo
ICR	Índice de crescimento relativo
IG	Índice de germinação
ISO	<i>International Standart of Organization</i>
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
LD	Limite de detecção
LH	Langmuir-Hinshelwood

LQ	Limite de quantificação
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
P	Pirita
PD22	Preto direto 22
pH	Potencial hidrogênico
POA	Processos oxidativos avançados
SAT	Solução antes do tratamento
SGA	Número de sementes germinadas da amostra
SGC	Número de sementes germinadas do controle negativo
SPT	Solução pós-tratamento
SST	Sólidos suspensos totais
TR	Transmitância
UFC	Unidades formadoras de colônias
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UV	Ultravioleta
UVV	Ultravioleta de vácuo
VD23	Vermelho direto 23
VD227	Vermelho direto 227
Vis	Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

λ	Comprimento de onda	nm
$h\nu$	Fóton	Adimensional
A	Absorbância	Adimensional
b	Capacidade oxidativa do sistema	Adimensional
c	Comprimento da célula	m
C	Concentração	mg·L ⁻¹
C ₀	Concentração inicial	mg·L ⁻¹
E ₀	Potencial de oxidação	V
k ₁	Constante de velocidade de primeira ordem	min ⁻¹
k ₂	Constante de velocidade de segunda ordem	mol·min ⁻¹
m	Cinética reacional	min
t	Tempo	min

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
2.1	INDÚSTRIA TÊXTIL	25
2.2	CORANTES TÊXTEIS SINTÉTICOS	26
2.3	EFEITO DE SUBSTÂNCIAS CORANTES EM AMBIENTES AQUÁTICOS ...	27
2.4	LEGISLAÇÃO AMBIENTAL APLICADA A EFLUENTES TÊXTEIS	28
2.5	TÉCNICAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS	29
2.6	EMPREGO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS	31
2.6.1	Processos homogêneos	32
2.6.2	Processos heterogêneos	36
2.7	AVALIAÇÃO CINÉTICA	38
2.8	ANÁLISE DE TOXICIDADE	40
3	METODOLOGIA	43
3.1	SOLUÇÕES DE TRABALHO	43
3.2	MÉTODO ANALÍTICO	45
3.3	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS HOMOGÊNEOS	46
3.3.1	Definição das condições operacionais	47
3.3.2	Acompanhamento cinético	48
3.4	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS HETEROGÊNEOS	48
3.4.1	Caracterização do catalisador	49
3.4.2	Estudo preliminar: atividade catalítica da pirita	50
3.4.3	Definição das condições operacionais	50
3.4.4	Acompanhamento cinético	51
3.4.5	Ensaio de reutilização do catalisador	52
3.5	AVALIAÇÃO DA ECOTOXICIDADE	52
3.5.1	Ensaio com sementes	52
3.5.2	Ensaio com bactérias	53
3.5.3	Ensaio com molusco	54
3.5.4	Ensaio com microcrustáceo	54
3.6	TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO	55
3.7	TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL REAL	55

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1	MÉTODO ANALÍTICO	57
4.2	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS HOMOGÊNEOS	58
4.2.1	Definição das condições operacionais	60
4.2.2	Acompanhamento cinético	65
4.3	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS HETEROGÊNEOS	69
4.3.1	Caracterização do catalisador	70
4.3.2	Estudo preliminar: atividade catalítica da pirita	73
4.3.3	Definição das condições operacionais	76
4.3.4	Acompanhamento cinético	80
4.3.5	Ensaio de reutilização do catalisador	82
4.4	AVALIAÇÃO DA ECOTOXICIDADE	85
4.5	TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO	88
4.6	TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL REAL	92
4.6.1	Tratamento via foto-Fenton do efluente real bruto	95
4.6.2	Tratamento via foto-Fenton do efluente real tratado	98
4.6.3	Tratamento via foto-Fenton heterogêneo do efluente real bruto e tratado	101
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	102
5.1	CONCLUSÃO	102
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	103
	REFERÊNCIAS	105
	APÊNDICE A - QUESTIONÁRIO	120

1 INTRODUÇÃO

A poluição dos corpos hídricos a partir do lançamento de efluentes industriais sem o devido tratamento vem ganhando notoriedade desde que o fenômeno da contaminação ambiental se tornou assunto de crescente interesse (GONÇALVES; LISBOA; BEZERRA, 2018). Nesse contexto, a indústria têxtil merece destaque uma vez que é responsável pela geração de grandes volumes de efluentes líquidos. Estes possuem uma composição heterogênea devido a presença de álcalis, surfactantes, amido, aditivos, corantes, dentre outros compostos (TAVANGAR *et al.* 2019).

As substâncias responsáveis por conferir coloração ao produto final têm sido identificadas no meio ambiente, com destaque para o Nordeste brasileiro, especialmente no agreste pernambucano, posto que nessa região estão instaladas várias lavanderias têxteis (DIAS *et al.* 2018). Quando não tratadas, as águas residuais geradas por esta categoria industrial constituem uma fonte de poluição dos ecossistemas aquáticos (EBRAHIMI *et al.* 2019). Isto se deve ao fato de que as substâncias presentes em seus efluentes são capazes de conferir um caráter tóxico ao ambiente no qual está inserido, interferindo nas atividades metabólicas dos organismos vivos (FERREIRA *et al.* 2019).

Os processos convencionais de tratamento de efluentes utilizados nas indústrias têxteis têm se mostrado pouco eficientes na degradação de substâncias persistentes como os corantes (VILLOTA; LOMAS; CAMARERO, 2018). Diante desse cenário, a busca por tecnologias alternativas para remediação desses compostos tem sido alvo de pesquisas (FERNANDES *et al.* 2018; ELAISSAOUI *et al.* 2019; ZHANG *et al.* 2020a). Para Liu *et al.* (2019) os tratamentos mais eficientes na remoção de poluentes orgânicos são realizados através de processos adsortivos e de oxidação avançada.

A utilização dos processos oxidativos avançados (POA) tornou-se uma alternativa em potencial para a remediação dos efluentes gerados pelas indústrias têxteis. Esses processos apresentam uma elevada eficiência quando empregados no tratamento de corantes sintéticos, assim como de outros poluentes de difícil degradação (NÚNEZ *et al.* 2019). Os POA baseiam-se na geração de espécies altamente reativas e não seletivas capazes de reagir e degradar compostos orgânicos originando CO₂, H₂O e sais inorgânicos (VU; XUAN; LEE, 2019).

Dentre os POA existentes, as reações de Fenton são consideradas metodologias simples e eficientes para promover a mineralização de contaminantes orgânicos, tais como

os constituintes dos efluentes têxteis (GUO; WANG; XU, 2019). Neste processo, a geração de radicais hidroxilas reativos se dá através de reações catalisadas por íons ferrosos (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017). O processo Fenton pode ainda ser empregado de forma combinada a uma fonte de radiação, que pode ser ultravioleta ou visível, visando melhorar os níveis de degradação. Este tipo de POA é comumente conhecido como processo foto-Fenton (GUO; WANG; XU, 2019).

Os processos Fenton podem ser conduzidos em fase homogênea, ao utilizar um sal de ferro, ou empregando uma fonte de ferro heterogênea. Esta, por sua vez, tem demonstrado ser uma alternativa atraente para superar limitações práticas, tais como a poluição secundária derivada da produção de lodo ao utilizar esse metal na forma homogênea (SHI *et al.* 2018). Nesse contexto, alguns pesquisadores têm empregado materiais heterogêneos como catalisadores da reação, visando um maior desempenho, facilidade de separação e recuperação (KUMAR *et al.* 2019). Nessa perspectiva, catalisadores heterogêneos de Fenton, incluindo magnetita (EMÍDIO; HAMMER; NOGUEIRA, 2020), hematita (WANG *et al.* 2020b) e pirita (ZHU *et al.* 2019) têm sido aplicados.

Entretanto, sabe-se que a degradação de poluentes orgânicos via POA não ocasiona necessariamente a redução da toxicidade da matriz, podendo ainda levar à formação de intermediários mais tóxicos que podem representar riscos mais elevados para o ecossistema (GE *et al.* 2016). Sendo assim, testes ecotoxicológicos com diferentes organismos vêm sendo utilizados como método complementar às análises físico-químicas dos efluentes. Desse modo, é importante realizar esse tipo de análise também após submissão aos POA (FERNANDES *et al.* 2018).

Diante do exposto, tendo em vista a aplicação em processos de tratamento de efluentes têxteis, o objetivo deste estudo foi avaliar a eficiência das reações de Fenton em fase homogênea e heterogênea na descoloração de solução aquosa contendo a mistura dos corantes preto direto 22, vermelho direto 23, vermelho direto 227 e azul reativo 21. Além disso, o presente trabalho teve como objetivos específicos:

- Avaliar dentre os processos Fenton e foto-Fenton homogêneos (empregando radiações UV-C e *sunlight*) qual deles conduz a melhores resultados de degradação dos corantes têxteis em estudo;
- Empregar catalisador heterogêneo de modo a comparar os rendimentos obtidos através de POA homogêneo e heterogêneo;

- Caracterizar o catalisador heterogêneo (pirita) empregando as técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura acoplado a detector de energia dispersiva (MEV-EDS), fluorescência de raios X (FRX) e adsorção/dessorção de N₂;
- Analisar o comportamento das variáveis pH inicial da solução de trabalho, concentrações de catalisador e peróxido de hidrogênio, definindo as melhores condições operacionais para garantir uma maior eficiência dos processos oxidativos avançados (POA) homogêneo e heterogêneo;
- Realizar estudo cinético e avaliar o ajuste aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Behnajady, Modirshahla e Ghanbary para os POA homogêneo e heterogêneo, a partir de diferentes concentrações iniciais dos corantes avaliados;
- Estudar o efeito de ecotoxicidade da solução aquosa contendo a mistura de corantes têxteis frente a sementes, bactérias, microcrustáceo e molusco;
- Investigar o reúso do mineral pirita no POA heterogêneo através do estudo do uso sucessivo dos ciclos desse catalisador no referido processo e caracterizá-lo empregando as técnicas de DRX, MEV-EDS, FRX e adsorção/dessorção de N₂;
- Testar a aplicabilidade dos POA homogêneo e heterogêneo para um efluente têxtil sintético (ES), um efluente real bruto (ERB) e um efluente real tratado (ERT);
- Determinar as características físico-químicas de efluente real oriundo de lavanderia têxtil;
- Definir a biodegradabilidade para o ERB e o ERT antes e após submissão ao POA homogêneo.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A água por inúmeros anos foi considerada um recurso infinito, e com isso, o seu uso de forma racional foi por muito tempo negligenciado. Contudo, nos últimos anos, a escassez, o desperdício e a busca por água doce potável representam um crescente desafio ao desenvolvimento sustentável e à proteção do meio ambiente. Deste modo, vem se tornando necessária a preservação da qualidade, bem como o uso consciente e sustentável deste recurso (EARLE, 2018; MAIA, 2017).

A notória e progressiva contaminação dos recursos hídricos, causada pelo lançamento indiscriminado de rejeitos, decorrente do desenvolvimento industrial e urbano, tem sido motivo de preocupação, visto que esse problema vem aumentando e se agravando com o passar dos anos. Os efluentes, muitas vezes lançados nos corpos aquáticos sem o devido tratamento, afetam o equilíbrio dos ecossistemas presentes nesse tipo de matriz, causando alterações microbiológicas e fisiológicas, que tornam o meio inadequado para sobrevivência das espécies (RODRIGUES *et al.* 2013; GONÇALVES; LISBOA; BEZERRA, 2018). Neste contexto, no que diz respeito aos impactos ambientais causados, as indústrias geradoras de poluentes orgânicos merecem atenção.

As indústrias de um modo geral, embora possuam um elevado e significativo potencial econômico, representam um problema visto que podem causar impactos negativos ao meio ambiente. Sabe-se que as atividades industriais cada vez mais intensas desde a primeira revolução industrial têm gerado novas classes de poluentes a cada dia. Estes, muitas vezes, são substâncias orgânicas com potencial toxicológico, que vêm sendo frequentemente encontrados nos ecossistemas aquáticos (ARAÚJO *et al.* 2016; GILPAVAS; DOBROSZ GÓMEZ; GÓMEZ-GARCÍA, 2017).

Neste sentido, alguns ramos industriais responsáveis pela poluição e contaminação da água destacam-se, como os setores agropecuário, petrolífero, de higiene, farmacêutico e têxtil (ANIRUDHAN; RAMACHANDRAN, 2015). Dentre os inúmeros segmentos industriais responsáveis pela poluição da água, a indústria têxtil apresenta relevância, visto que em suas atividades são utilizadas grandes quantidades de água, gerando altos volumes de efluentes de intensa coloração e heterogeneidade química (MARTINS *et al.* 2018).

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

As indústrias do ramo têxtil apresentam significativa importância econômica e social em diversas regiões do Brasil, tendo em vista a necessidade humana em vestuários e utilitários variados. A relevância deste setor industrial é evidenciada ao observar sua influência em costumes e tendências de diferentes épocas. Assim sendo, o desenvolvimento dessa infraestrutura produtiva diante da sociedade acarretou na formação de parques industriais, haja vista a alta demanda exigida no mercado interno e externo (FUJITA; JORENTE, 2015). No Brasil, alguns fatores foram fundamentais para o progresso da indústria têxtil, destacando-se a elevada disponibilidade de matéria-prima básica, a abundância de mão-de-obra, assim como o mercado consumidor crescente (IEMI, 2018).

Ao analisar o contexto brasileiro do ano de 2018, a atividade têxtil passou a beneficiar 25,2 mil empresas formais ao produzir cerca de 1,2 milhões de toneladas de produtos. Ainda de acordo com dados deste mesmo ano, Pernambuco foi apontado como o oitavo produtor têxtil do Brasil, responsável por um faturamento de cerca de 4,9 bilhões de reais, que representa cerca de 3% do total nacional. Além disso, gerou 24,6 mil empregos diretos, distribuídos entre a indústria têxtil e o setor de confecção (ABIT, 2019). Neste Estado, merece destaque o polo de confecções instalado nos municípios de Caruaru, Toritama e Santa Cruz do Capibaribe, os quais fazem parte do arranjo produtivo local de confecção do agreste, cujo produto mais vendido é o jeans (DIAS *et al.* 2018).

Não obstante, o desenvolvimento econômico gerado pelas indústrias do setor têxtil tem trazido benefícios ao agreste pernambucano. No entanto, as empresas do ramo originam impactos ambientais em razão da falta de planejamento e infraestrutura, além da ineficiência das ações de controle, resultando em um desenvolvimento não sustentável (VIANA *et al.* 2018). Os processos que fazem parte desse tipo de indústria, tais como os de desengomagem, enxágue, tingimento, fixação, neutralização e alvejamento requerem a utilização de elevados volumes de água, que corresponde a cerca de 90% dos insumos desse ramo industrial. Isso gera uma grande quantidade de resíduos que algumas vezes não são tratados de forma adequada (XAVIER; LISBOA; LULA, 2017).

Segundo Amaral *et al.* (2014), o lançamento de efluentes ainda contendo compostos persistentes aos tratamentos convencionais nos corpos hídricos, assim como o alto consumo de energia são alguns impactos ocasionados pelas indústrias têxteis. Dentre as substâncias liberadas no meio ambiente, sobressaem uma grande diversidade de compostos químicos,

que podem propiciar danos a ele e aos organismos que o constituem. Logo, pode-se observar presença de toxicidade à vida aquática, bem como diminuição da quantidade de oxigênio dissolvido nesse meio (NAVARRO; GABALDÓN; GÓMEZ-LOPEZ, 2017).

Desse modo, os despejos oriundos dessa atividade industrial variam à medida que novos reagentes químicos, processos e técnicas são desenvolvidos, bem como a partir do aumento da demanda do mercado por diferentes tipos de tecidos e cores (NAGEL-HASSEMER *et al.* 2012). Sendo assim, o tratamento destes efluentes é um tanto complexo devido a sua heterogeneidade química, que se encontra também relacionada aos tipos de corantes utilizados (MARTINS *et al.* 2018; RODRIGUES; KÜLZER, 2016).

2.2 CORANTES TÊXTEIS SINTÉTICOS

Os corantes podem ser definidos como substâncias químicas pigmentadas e intensamente coloridas que possuem a propriedade de proporcionar cor quando aplicadas, normalmente em solução, a inúmeros materiais. Os corantes têxteis são substâncias que se fixam às fibras de um substrato têxtil, reagindo ou não, durante o processo de pigmentação (ABIQUIM, 2018).

A cor relativa aos corantes é derivada do posicionamento de elétrons em meio a sistemas conjugados de ligações duplas e simples presentes em suas moléculas. A presença de grupamentos cromóforos, tais como o nitro, nitroso, azo, arilmetano e carbonila são responsáveis por conferir coloração às substâncias corantes, os quais possuem absorção na região ultravioleta e visível do espectro (SILVA *et al.* 2017; ZANONI; YAMANAKA, 2016). Ainda em suas estruturas, os corantes apresentam grupos funcionais auxocromos, que auxiliam na fixação, na intensificação e diversidade das cores. Esses grupamentos são formados por grupamentos carboxilas, aminas, alquilaminas, metoxilas e hidroxilas, dentre outros (MENDES; DILARRI; PELEGRINI, 2015).

Devido à expansão do mercado de produção de corantes sintéticos, originada a partir da necessidade de diversificação para atender as características de cada tipo de fibra, a *Society of Dyers and Colourists* juntamente com a *American Association of Textile Chemists and Colorists* formularam o *Colour Index* (C.I.), principal catálogo de corantes e pigmentos. Este é responsável pela classificação do corante quanto à constituição química e aplicação, identificando-o de acordo com um nome e número C.I. de conhecimento mundial.

Consoante este registro, mais de oito mil corantes orgânicos sintéticos são empregados no processamento têxtil (CARNEIRO; ZANONI, 2016; RAWAT *et al.* 2018).

Conforme supracitado, os corantes costumam ser classificados segundo sua estrutura química, aplicação e tipo de interação. Adquirem denominações de acordo com o método pelo qual ocorre sua fixação à fibra têxtil, exigindo-se para cada tipo de fibra uma categoria específica (CARNEIRO; ZANONI, 2016; ZANONI; YAMANAKA, 2016). Segundo El-Rahim *et al.* (2017), de acordo com a sua aplicação na indústria têxtil, o *Colour Index* caracteriza os corantes em: ácidos, azóicos, básicos, diretos, dispersos, reativos, à cuba e sulfurosos. Já os grupos mais relevantes, classificados de acordo com a composição química, compreendem os corantes azo, antraquinônicos, indigoides, nitro, triarilmetanos e ftalocianinos.

Desse modo, cada grupamento da estrutura do corante é responsável por uma propriedade distinta, como por exemplo, estabilidade, fixação e a coloração propriamente dita. Para Navarro, Gabaldón e Gómez-Lopez (2017), algumas características desejáveis aos corantes são a de apresentar estabilidade à luz, propiciar uma distribuição uniforme, além de conferir um alto grau de fixação e resistência ao processo de lavagem. Entretanto, Silva *et al.* (2017) afirmam que substâncias corantes são muitas vezes observadas em águas oriundas de estações de tratamento de efluentes, e sua presença no meio ambiente pode conferir uma significativa toxicidade, visto que em suas estruturas existem grupos aminas com elevado potencial carcinogênico e mutagênico.

2.3 EFEITO DE SUBSTÂNCIAS CORANTES EM AMBIENTES AQUÁTICOS

Conforme já mencionado, a complexa composição dos efluentes têxteis está relacionada aos constituintes orgânicos e inorgânicos utilizados no processo produtivo do setor. Dentre as substâncias comumente utilizadas, destacam-se os ácidos, álcalis, amido, solventes de limpeza, detergentes, surfactantes e corantes. Estes, por sua vez, são responsáveis por potencializar o efeito poluidor dos resíduos gerados pelas indústrias têxteis, visto que têm a capacidade de conferir coloração e natureza recalcitrante (TAVANGAR *et al.* 2019).

Essas substâncias merecem atenção especial uma vez que não há uma legislação apropriada a qualidade ambiental, mas que estão constantemente sendo introduzidas no meio ambiente através de ações antrópicas. As substâncias químicas que constituem os corantes,

ao reagirem entre si, tornam o efluente potencialmente tóxico, cancerígeno e alergênico (CARDOSO; BESSEGATO; ZANONI, 2016; HORVAT *et al.* 2012).

Segundo Lalnunhlimi e Krishnaswamy (2016), os corantes podem ter efeitos tóxicos sobre a fauna e flora aquática a depender do tempo de exposição e das suas concentrações no meio. Os autores ressaltam ainda que os de natureza sintética são difíceis de degradar em virtude de sua estrutura molecular aromática e características xenobióticas. De acordo com Almaguer *et al.* (2018), esses compostos apresentam significativa diversidade estrutural cujas propriedades são acuradas para oferecer um elevado grau de estabilidade química, biológica e fotocatalítica, sendo, portanto, resistentes à degradação com o tempo, exposição à luz solar e até mesmo em presença de microrganismos.

A poluição de corpos hídricos por meio de elevada coloração causada por substâncias corantes provoca alterações nos ciclos biológicos. Isso afeta principalmente a atividade fotossintética, bem como a concentração de oxigênio dissolvido, tornando o meio passível de causar danos aos seres vivos aquáticos (HAMEED *et al.* 2017; GAROLE *et al.* 2018). Para a avaliação do impacto ambiental que o lançamento inadequado de efluentes contendo matéria orgânica pode causar são utilizados parâmetros de controle tradicionais como a demanda química (DQO) e bioquímica (DBO) de oxigênio (GHALY *et al.* 2014).

2.4 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL APLICADA A EFLUENTES TÊXTEIS

A conservação do meio ambiente é de grande interesse para o crescimento econômico e social, embora, por muito tempo não tenha sido respeitado, visto que a exploração acentuada dos recursos naturais se intensificou com o despertar do desenvolvimento. Os desequilíbrios ecológicos são resultantes do processo de industrialização e comercialização de bens e serviços, gerados pela globalização (COSTA; FERNANDES, 2016).

Estudos com relação à eliminação de contaminantes, como corantes, têm se mostrado importantes, uma vez que eles buscam avaliar a eficiência e rentabilidade dos tratamentos empregados. Sendo assim, o tipo de processo utilizado apresenta-se como uma preocupação por partes das entidades públicas, bem como um desafio para as empresas geradoras desses efluentes (NAGEL-HASSEMER *et al.* 2012). Embora não haja uma legislação específica para controle e tolerância da existência residual destas substâncias oriundas de produtos têxteis, já são aplicados padrões que abordam a redução da toxicidade, especialmente em despejos que serão destinados aos recursos hídricos (SOARES; FERREIRA, 2017).

No Brasil, a Resolução de nº 430 de 13 de maio de 2011 do Conselho Regional do Meio Ambiente (CONAMA) dispõe sobre padrão e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes. Esta, por sua vez, estabelece que resíduos de qualquer natureza podem ser lançados diretamente nos corpos receptores desde que sejam devidamente tratados e obedeçam às condições e padrões determinados nela. Esta Resolução estabelece metas de remoção de matéria orgânica superiores a 60% para efluentes industriais como os têxteis, a qual é determinada através das análises da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (BRASIL, 2011).

No estado de Pernambuco, o órgão encarregado pela execução da política estadual de meio ambiente e de fiscalização ambiental dos recursos hídricos é a Agência Estadual de Meio Ambiente (CPRH). Este órgão, de posse de sua norma técnica de nº 2.001, também aponta sobre o controle de carga orgânica em efluentes líquidos industriais. O nível mínimo de eficiência exigido na redução da DBO varia entre 70 e 90% dependendo da carga orgânica total gerada pela atividade poluidora. Já com relação à demanda química de oxigênio (DQO), para a indústria têxtil, a redução deve ser de 80%, estabelecendo-se ainda que na hipótese de não alcançar o percentual requerido, deve-se efetuar modificações no processo de produção ou no controle do tratamento (PERNAMBUCO, 2003).

Essa mesma norma discorre que os efluentes líquidos para serem lançados devem apresentar pH entre 5 e 9, temperatura inferior a 40°C, e cor visivelmente ausente. Estabelece também imposições com relação à diminuição de toxicidade, independente dos padrões de lançamento e de qualidade da água já terem sido atendidos (PERNAMBUCO, 2003). Com isso, faz-se necessário que as indústrias têxteis realizem um tratamento adequado de seus resíduos de forma a enquadrá-los nos padrões de lançamento.

2.5 TÉCNICAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

As indústrias do ramo têxtil têm encontrado dificuldades no que diz respeito ao descarte de seus resíduos para atender à legislação. A coloração dos seus efluentes é o principal problema, uma vez que neles estão contidos em sua maioria substâncias corantes, utilizadas no processo de tingimento das fibras. O tratamento para tais efluentes torna-se complexo devido às variações em sua composição, o que afeta de forma direta suas características, alterando diferentes parâmetros, como cor, pH, DQO e DBO (CROCE *et al.* 2017).

Segundo Nadeem, Guyer e Dizge (2017), o perfil quantitativo e qualitativo das águas residuais têxteis dependem de variados fatores, dentre eles: escala de produção, matérias-primas e os produtos fabricados. Logo, os autores afirmam que para o setor têxtil um dado processo de tratamento não irá apresentar eficiência semelhante para todos os tipos de efluentes gerados. À vista disso, para a remediação de cada efluente é necessário um procedimento adequado, onde algumas vezes se faz necessário a associação de variadas tecnologias (SATHISHKUMAR *et al.* 2019).

Holkar *et al.* (2016) afirmam que o sistema de tratamento de águas residuárias envolve uma série de processos e operações, os quais são empregados para a remoção ou transformação de compostos indesejáveis. Variados são os métodos utilizados no tratamento desses resíduos líquidos, podendo ser divididos em três categorias: físicos, químicos e biológicos.

Os processos físicos são utilizados na remoção de substâncias fisicamente separáveis de líquidos, como também para a equalização e homogeneização de um efluente. Geralmente estão representados por processos de separação de fases (flotação, filtração, sedimentação), transição de fases (evaporação, destilação), transferência de fases (extração, adsorção) e separação molecular (ultrafiltração) (CAVALCANTI, 2012).

O mesmo autor afirma ainda que nos processos químicos se faz necessária a utilização de produtos químicos para promover um aumento da eficiência na remoção de um contaminante, o qual irá alterar seu estado ou estrutura, ou apenas modificar suas características químicas. Esse tipo de tratamento envolve a remoção de material coloidal, turbidez, cor, óleos e metais pesados. Os principais métodos químicos para tratamento de águas residuárias incluem processos como: coagulação, precipitação química, oxidação, cloração e ajuste do potencial hidrogeniônico (pH). Tais processos, em sua maioria, são conjugados com processos físicos e biológicos (LOPES; SERRA, 2016).

Já os processos biológicos procuram reproduzir, através de dispositivos projetados, fenômenos biológicos tal como ocorrem na natureza. Estão baseados na biorremediação através de microrganismos aeróbios e anaeróbios que são capazes de transformar diferentes constituintes químicos tóxicos em produtos menos nocivos. Os processos mais comuns são: filtros biológicos, lagoas aeradas e lagoas de estabilização facultativas (PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013).

O tratamento de efluentes têxteis através de técnicas biológicas, em geral, requer uma etapa anaeróbia integrada ou seguida de uma fase aeróbia. O primeiro estágio envolve a

redução de grupamentos cromóforos dos corantes, com conseqüente geração de aminas aromáticas. Nessas circunstâncias, geralmente não ocorre a degradação dessas aminas, as quais serão biodegradadas apenas na etapa aeróbia, onde a mineralização dos corantes pode ser completa (SARATALE *et al.* 2011; HOLANDA *et al.* 2015).

Não obstante, entre os diversos tipos de tratamentos empregados, os biológicos comparados aos tratamentos físicos e químicos ainda são considerados alternativas mais adequadas para a remoção de corantes sintéticos das águas residuárias. Por sua vez, possuem menor custo de tratamento, elevada eficiência e promove a geração de um nível menor de poluição secundária (TAN *et al.* 2016).

Contudo, sabe-se que essas técnicas de remediação baseadas em processos convencionais não se mostram completamente eficazes com relação à degradação de algumas classes de corantes, visto que certas substâncias continuam persistentes, requerendo assim tratamentos complementares mais efetivos. Deste modo, faz-se necessário o emprego de metodologias capazes de promover a degradação desses poluentes recalcitrantes (NAPOLEÃO *et al.* 2018).

Pesquisas apontam para a eficiência do emprego de processos oxidativos avançados (POA) como alternativa de tratamento para eliminação de substâncias orgânicas como os corantes (BETHI *et al.* 2016; BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; JAAFARZADEH *et al.* 2018; SANTANA *et al.* 2019; FERNANDES *et al.* 2018; ELAISSAOUI *et al.* 2019). Segundo Dewil *et al.* (2017), os POA são sistemas que procuram converter os poluentes em dióxido de carbono, água e sais inorgânicos.

2.6 EMPREGO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Os processos oxidativos avançados são caracterizados por uma série de reações químicas intermediadas por espécies reativas de oxigênio, tal como o radical hidroxila, que são oriundos de um forte agente oxidante, geralmente peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Trata-se de um processo de tratamento seguro e de fácil operação, baseado na degradação de compostos a temperatura e pressão ambientes (CHAKMA; DAS; MOHOLKAR, 2015). Em linhas gerais, os POA podem ser divididos em dois tipos, os que envolvem reações homogêneas, tais como peroxidação foto-assistida, processos Fenton e foto-Fenton; e os que ocorrem através de reações heterogêneas, as quais podem acontecer em presença ou ausência de radiação (STEFAN, 2018).

2.6.1 Processos homogêneos

Nos processos homogêneos as reações químicas ocorrem em apenas uma fase. Conforme supracitado, as reações de peroxidação foto-assistida assim como as de Fenton, assistidas ou não por radiação, são consideradas os principais sistemas de degradação (ARAÚJO *et al.* 2016; BETHI *et al.* 2016).

O processo de peroxidação foto-assistida é baseado na combinação entre a fotólise direta e o emprego de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), sendo considerado um dos POA mais apropriados para a degradação de substâncias orgânicas, uma vez que apresenta uma eficiência mais significativa frente aos processos de fotólise direta e peroxidação separados. Sob radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) ocorre a quebra da molécula do peróxido, o qual gera radicais hidroxilas capazes de promover a oxidação do poluente orgânico (NAVARRO; GABALDÓN; GÓMEZ-LOPEZ, 2017; LIMA; ALMEIDA; PAULA, 2016). Tal mecanismo de decomposição encontra-se descrito na Equação 1.



Os radicais hidroxila reagem com as substâncias através de três diferentes mecanismos, a depender da estrutura do composto contaminante. Hidrocarbonetos alifáticos são passíveis de serem oxidados mediante reações de abstração de hidrogênio, que dão origem a radicais orgânicos (Equação 2). Estes radicais se unem ao oxigênio molecular, gerando radical peróxido (Equação 3), dando início a reações em cadeia, fazendo com que o substrato orgânico seja mineralizado (BRITO; SILVA, 2012).



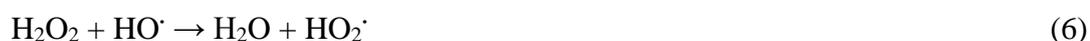
Segundo os mesmos autores, a reação do radical hidroxila com compostos orgânicos que contém insaturações ocorre por adição eletrofílica, dando origem a radicais orgânicos, conforme Equação 4.



Sucedee-se com o terceiro mecanismo quando os anteriormente citados são desfavorecidos. Deste modo, a oxidação se dá por transferência eletrônica, e ocorre geralmente com hidrocarbonetos halogenados (Equação 5) (MELO *et al.* 2009).



Estes mesmos autores salientam ainda que reações indesejáveis podem ocorrer (Equações de 6 a 8), e estas se destacam de forma negativa uma vez que consomem os radicais HO·, comprometendo a eficiência da fotodegradação. O predomínio das reações mencionadas deriva de alguns fatores, como a concentração do material orgânico, e seu potencial recalcitrante (BRITO; SILVA, 2012).



Lima, Almeida e Paula (2016) avaliaram a aplicação da peroxidação foto-assistida por radiação ultravioleta na degradação do corante azo azul reativo 5G. Em tal estudo, ao empregar 1000 mg·L⁻¹ de H₂O₂, os autores obtiveram uma descoloração de 91,8% após 30 min de tratamento. Da mesma forma, Silva *et al.* (2017) alcançaram uma degradação de 94,2% para o corante violeta cristal após 120 min através do sistema UV/H₂O₂, ao utilizar 166,6 mg·L⁻¹ do oxidante. Já Moissa *et al.* (2018) investigaram a cinética de degradação do corante azul reativo 182 através do processo de peroxidação combinado à luz negra (UV-A). Nesse trabalho, após 225 min de reação, foi possível obter 98,9% de eficiência com a aplicação de 30% de H₂O₂.

Para Paz *et al.* (2017) é importante ressaltar que uma elevada concentração de peróxido de hidrogênio também compromete a eficiência do processo, visto que quando em excesso, este oxidante leva à formação de uma grande quantidade de radicais hidroxilas, que ao reagirem entre si irão originar radicais hidroperoxila (HO₂·), os quais atuam como inibidores. Por outro lado, os autores afirmam que a depender da quantidade de matéria orgânica presente, a reação de degradação pode ocorrer rapidamente, levando à completa extinção do oxidante, fazendo-se necessárias novas adições desse reagente. Deste modo, o emprego de concentrações adequadas de H₂O₂ é importante para que não resulte em uma inibição ou retardamento da degradação dos poluentes, com consequente diminuição da eficácia do processo.

Já a degradação dos compostos orgânicos via reação de Fenton se dá a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio em radicais hidroxilas na presença de íons Fe^{2+} em meio ácido, de acordo com a Equação 9. Uma vez que íons ferrosos são considerados doadores de elétrons para sistemas radicalares, o peróxido ao se decompor provoca a oxidação desses íons a íon férrico (Fe^{3+}) (Equação 10) (FENTON, 1894; GILPAVAS; DOBROSZ GÓMEZ; GÓMEZ-GARCÍA, 2017).



Para Jaafarzadeh *et al.* (2018), o processo Fenton tem obtido resultados satisfatórios quando empregados na degradação de diferentes tipos de compostos orgânicos contaminantes. No entanto, uma eventual produção de lodo contendo ferro apresenta-se como uma desvantagem para este método. Contudo, em virtude do seu custo de aplicação ser reduzido se comparado a outros tipos de POA, mostra-se como uma alternativa eficaz e econômica no tratamento de poluentes.

Na década de 1980, foi descoberto que o emprego da radiação ultravioleta/visível (UV/Vis) associada à reação de Fenton conferia um aumento na capacidade de degradação de substâncias poluentes. Este processo que combina a reação Fenton com algum tipo de radiação é denominado foto-Fenton, sendo dentre os POA a técnica mais utilizada para geração dos radicais hidroxila (AMETA; AMETA, 2018).

Tal processo pode ser descrito como uma foto decomposição do H_2O_2 , em que se verifica a regeneração dos íons Fe^{2+} , por meio dos íons férricos previamente formados na reação de Fenton (MIRZAEI *et al.* 2017). O mecanismo do processo foto-Fenton encontra-se representado na Equação 11.



Adicionalmente, uma outra característica importante do sistema foto-Fenton é a foto-descarboxilação de carboxilatos férricos, dada pela Equação 12. Neste caso, durante o processo de degradação dos poluentes orgânicos, os íons férricos formam complexos estáveis com carboxilatos e policarboxilatos. Estes complexos ao serem irradiados e ativados formam íons ferrosos, os quais irão reagir com o agente oxidante e gerar radicais hidroxilas complementares (SAFARZADETH-AMIRI; BOLTON; CATER, 1996).



De acordo com Clarizia *et al.* (2017), para que os sistemas Fenton e foto-Fenton promovam uma maior ação oxidativa, três parâmetros devem ser analisados e controlados: a concentração do H_2O_2 , a concentração dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , e o pH do meio reacional. Tais fatores influenciam na geração dos radicais hidroxila, e, por conseguinte, na eficiência do processo de oxidação.

Segundo Dewil *et al.* (2017), o pH 3 é considerado como ótimo para as reações de Fenton, com ou sem presença de luz. Em valores de pH alcalino, os íons de ferro podem precipitar na forma de hidróxidos, tal como o $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Já em condição mais ácida, os íons H^+ podem sequestrar os radicais hidroxilas. Desta forma, o controle do pH é considerado a maior limitação quando se deseja proceder com a utilização dos processos estudados (SERPONE *et al.* 2017; SILLANPAA *et al.* 2018).

As reações de Fenton têm se destacado no meio científico, e alguns trabalhos reportam a eficiência desta técnica na degradação de diferentes contaminantes em solução aquosa (JAAFARZADEH *et al.* 2018). Especificamente para os corantes têxteis, o principal indício de sua eficácia está no desaparecimento da banda de absorção dos grupos cromóforos (LEITE *et al.* 2016).

Paulino, Araújo e Salgado (2015) afirmam que o sistema Fenton é uma alternativa eficiente para promover a degradação dos corantes azul de metileno e rodamina B presentes em solução aquosa ácida. Em uma concentração de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ dos corantes, foram alcançadas degradações de cor da ordem de 96 e 86%, respectivamente, quando aplicadas dosagens máximas de sulfato ferroso e H_2O_2 iguais a 0,05 e $0,025 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, nesta ordem. Além disso, a aplicação da reação de Fenton propiciou reduções de DQO de 40,9% para soluções de azul de metileno e 25,5% para o rodamina B.

Já Leite *et al.* (2016) estudaram a aplicabilidade do POA foto-Fenton/UV-A na degradação do corante vermelho disperso 1 ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e conseguiram obter uma descoloração da ordem de 98% após 45 min de reação. O estudo foi conduzido em meio ácido (pH 2,5), e íons ferrosos e H_2O_2 foram adicionados em concentrações de 0,2 e $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente.

Ertugay e Acar (2017) ao empregar este mesmo tipo de POA obtiveram um percentual de degradação superior a 94% para soluções do azul direto 71. No referido estudo $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do corante foi submetido ao POA por um período de 20 min sob condições otimizadas: $[\text{Fe}] = 3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 125 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e pH 3. Resultado semelhante foi obtido por Nascimento *et al.* (2018) ao empregar POA foto-Fenton associado à radiação UV-C na

degradação do corante cinza reativo BF-2R após 60 min. Ao utilizar $[H_2O_2]$ igual a $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[Fe]$ de $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e pH em uma faixa entre 3 e 4, foi possível alcançar também uma degradação da matéria orgânica da ordem de 93% em 180 min.

Santana *et al.* (2019) demonstraram que o emprego do processo foto-Fenton com irradiação de luz solar artificial foi eficiente na degradação dos corantes vermelho reativo 195 e preto direto 22 em mistura. Para uma concentração de $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada contaminante, após 150 min foi possível obter percentuais de remoção de cor acima de 99% para ambos corantes, enquanto a redução da DQO foi igual a 94,96%. Nesse estudo, as condições experimentais foram estabelecidas por meio de planejamento fatorial, alcançando-se melhores resultados ao empregar uma $[H_2O_2]$ de $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[Fe]$ de $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e pH do meio reacional entre 3 e 4.

Contudo, em alguns casos para que se possa atingir altos percentuais de degradação dos poluentes faz-se necessário prolongar o tempo de tratamento, o que não é interessante para o uso no dia a dia das indústrias. Nessa perspectiva, leva-se em consideração o uso de catalisadores, que podem diminuir o tempo reacional.

2.6.2 Processos heterogêneos

Os sistemas heterogêneos distinguem-se dos homogêneos devido à presença de catalisadores semicondutores sólidos. Estes são substâncias que aceleram a velocidade da reação a fim de atingir o equilíbrio químico (STEFAN, 2018). Nesse tipo de processo a reação ocorre na superfície do catalisador e depende, dentre outros fatores, da área disponível. Diante disso, três etapas estão envolvidas: adsorção dos reagentes na superfície do catalisador, reação entre as espécies adsorvidas e dessorção. Uma vantagem desse sistema é a facilidade de recuperação e reutilização do semicondutor. Como desvantagem, geralmente exibem menor taxa de degradação, uma vez que apenas os sítios da superfície encontram-se acessíveis aos reagentes (SHI *et al.* 2018). Além disso, pode haver ainda uma menor disponibilidade desses sítios devido à aglomeração de partículas (BYRNE; SUBRAMANIAN; PILLAI, 2018).

Por outro lado, estudos têm demonstrado a eficiência da reação de Fenton heterogênea na remediação de poluentes orgânicos, o qual se baseia na utilização de sólidos que contém ferro como catalisador da reação de degradação (GAO; WANG; ZHANG, 2015; AHMED; YAAKOB; AKHTAR, 2016; BARROS *et al.* 2016). Uma variedade de

compostos de ferro tem sido aplicada como catalisadores heterogêneos para esse tipo de reação, como por exemplo, a magnetita (EMÍDIO; HAMMER; NOGUEIRA, 2020), a hematita (WANG *et al.* 2020b), a goethita (LARRALDE *et al.* 2019), a lepidocrocita (HE *et al.* 2018) e a pirita (ZHU *et al.* 2019).

Neste sentido, a pirita é o mineral de sulfeto de ferro (FeS₂) mais comum na crosta terrestre. É popularmente denominada como “ouro de tolo” e pode ser encontrada em rejeitos da mineração de carvão. Estes, por sua vez, originam sérios problemas ambientais, pois ao serem descartados de forma inadequada podem causar a acidificação do solo por ação das chuvas. À vista disso, seu uso como catalisador na remediação de efluentes, tais como os da indústria têxtil, confere-lhe uma outra finalidade, que gera um bom retorno comercial (WU *et al.* 2015; SHI *et al.* 2018).

Os caminhos da geração de H₂O₂ e o mecanismo da reação de Fenton que ocorre na superfície do mineral pirita foi descrito por Lozano *et al.* (2017). Segundo os autores, as espécies de ferro originadas a partir da ruptura das ligações S-Fe sofrem uma redução nos intervalos de bandas da pirita e em sua superfície, catalisando e dissociando as moléculas de oxigênio (O₂) e água (H₂O), levando à formação de H₂O₂, de acordo com as Equações de 13 a 16.



Dentre os trabalhos que utilizaram este tipo de material no estudo da degradação de corantes têxteis pode-se citar o desenvolvido por Shaida, Sen e Dutta (2018), no qual foi estudada a fotodegradação dos azos corantes azul básico 41 e azul de tripano sob irradiação de luz solar natural. Após 180 min de reação e com espécies reativas de oxigênio geradas *in situ*, os autores observaram uma degradação superior a 99% para ambos os corantes em solução (20 mg·L⁻¹) ao empregar carvão de pirita em uma concentração de 1 g·L⁻¹. Farshchi, Aghdasinia e Khataee (2019) ao utilizar essa mesma quantidade de pirita demonstraram que a degradação de 30 mg·L⁻¹ do corante têxtil amarelo ácido 36 através do sistema pirita/Fenton foi satisfatória. Os autores obtiveram uma degradação de 93,7% após 60 min de reação em reator de leito fluidizado com adição de 68 mg·L⁻¹ de H₂O₂.

Diante do exposto, deve-se ter um cuidado especial na determinação da eficiência do tratamento (avaliação dos percentuais de degradação), que se dá com base na concentração do contaminante antes e após o tratamento. Para tal, é necessário dispor de técnicas analíticas capazes de identificar e quantificar com segurança os corantes presentes nas diferentes matrizes aquáticas. Neste contexto, misturas de substâncias corantes podem ser quantificadas por espectrofotometria na região do UV/Vis visto que se trata de uma técnica simples, fácil e não dispendiosa (LIMA; ALMEIDA; PAULA, 2016; DIAO *et al.* 2017; SHI *et al.* 2018; ZHANG *et al.* 2019).

Wei *et al.* (2019) estudaram a cinética de degradação do corante têxtil rodamina B através do processo Fenton-like ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) e empregaram a referida técnica como meio de quantificação. Da mesma forma, Guo e Wang (2019) empregaram a técnica de espectrofotometria UV/Vis para avaliar a degradação do corante azul de metileno via POA foto-Fenton. Desse modo, essa técnica é também utilizada para acompanhar a cinética reacional do processo empregado.

2.7 AVALIAÇÃO CINÉTICA

Baseados na ocorrência de diversas reações químicas, os POA apresentam algum tipo de cinética reacional que pode ser matematicamente modelada (SARKAR; BHATTACHARJEE; CURCIO, 2015). Segundo Lopez-Lopez *et al.* (2015) o estudo cinético das reações é realizado em função de algumas variáveis, dentre elas: concentração do poluente, dosagem de catalisador, temperatura, pH e intensidade de radiação. Geralmente, os processos oxidativos avançados empregados na degradação de compostos orgânicos são avaliados mediante o emprego de modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens, dados pelas Equações 17 e 18 (ERTUGAY; ACAR, 2017; SANTANA; VELLOSO; AGUIAR, 2019).

$$C = C_0 e^{-k_1 t} \quad (17)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \quad (18)$$

Em que, C ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) é a concentração em um dado tempo; C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) é a concentração inicial do composto; k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) são as constantes de velocidade de primeira e segunda ordens, respectivamente; e t (min) é o tempo de reação.

Um outro modelo de múltiplo estágio utilizado para ajuste dos dados resultantes do processo de degradação de contaminantes orgânicos via POA foi proposto por Behnajady, Modirshahla e Ghanbary (2007) quando avaliaram a cinética de descoloração do corante têxtil amarelo ácido 23 através de processo Fenton. Trata-se de um modelo não-linear de pseudo-primeira ordem, cujos parâmetros cinéticos consideram a taxa de decaimento da concentração no primeiro estágio ($1/m$) e a capacidade máxima teórica de degradação ao final do processo ($1/b$). Tal modelo leva em consideração a concentração dos grupos cromóforos, conforme pode ser observado na Equação 19, a qual após linearização resulta na Equação 20.

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{t}{m - b} \quad (19)$$

$$\frac{t}{1 - \frac{C}{C_0}} = m + bt \quad (20)$$

Em que, C é a concentração do corante ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) após tratamento em um tempo reacional t (min) e C_0 é a concentração inicial do corante ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Os parâmetros m e b representam a cinética reacional (min) e a capacidade oxidativa do sistema (adimensional), em respectivo.

Os autores supracitados ao avaliar os efeitos de diferentes razões de ferro e H_2O_2 , constataram que a cinética de decaimento da concentração do corante foi bem descrita por esse modelo uma vez que foram obtidos coeficientes de regressão linear elevados, que variaram entre 0,92 e 1,00. Desde então, outros pesquisadores passaram a prever a cinética de tratamento de corantes via POA por meio do referido modelo.

Para Paulino, Araújo e Salgado (2015), o acompanhamento cinético da degradação é uma etapa importante a ser realizada a fim de se ter conhecimento do comportamento da reação. Hassan *et al.* (2019) avaliaram o tratamento de uma solução aquosa contendo o corante ácido sulfanílico azocromotrope. Os dados obtidos a partir do sistema foto-Fenton assistido por irradiação ultrassônica apresentaram um bom ajuste ao modelo cinético modificado de pseudo-primeira ordem, com valores de coeficientes de regressão linear superiores a 0,98 para ambos os corantes. Chavaco, Arcos e Prato-Garcia (2017) também analisaram a degradação de corante através do processo foto-Fenton, mas dessa vez sob irradiação solar artificial. O processo proposto pelos autores foi capaz de promover a

degradação do corante laranja reativo 16, em que foi exibida uma boa adequação dos dados cinéticos ao modelo BMG.

Adicionalmente, Leite *et al.* (2016) afirmam que essa análise deve ser feita concomitantemente ao controle de possíveis produtos e substâncias intermediárias derivados do processo. Uma vez que tais produtos podem ser mais tóxicos que o composto original, sugere-se a realização de ensaios de toxicidade ao final do tratamento utilizando POA (HUANG *et al.* 2017; COUTO; LANGE; AMARAL, 2018).

2.8 ANÁLISE DE TOXICIDADE

Wolinska *et al.* (2016) afirmam que a oxidação de contaminantes orgânicos a partir dos POA pode originar espécies químicas intermediárias com características mais adversas ao meio ambiente que os compostos iniciais. Segundo Santana *et al.* (2018), não basta apenas reconhecer essas substâncias, uma vez que a avaliação do seu potencial tóxico é imprescindível. Sendo assim, testes toxicológicos vêm sendo empregados como método complementar às análises físico-químicas, visto que estas não são capazes de identificar dentre as substâncias quais delas afetam o sistema biológico e quais são inertes no meio ambiente (SILVA; DOVAL, 2015).

Os testes de toxicidade são ensaios laboratoriais realizados sob condições experimentais específicas e controladas, os quais se baseiam na resposta oferecida por organismos quando expostos aos contaminantes. Esse tipo de análise tem como objetivo monitorar amostras inicialmente tóxicas que foram submetidas a algum tipo de tratamento para atenuação ou remoção de poluentes (VACCHI *et al.* 2016). Nesses ensaios são utilizados organismos-testes, representativos do ambiente, os quais indicam possíveis danos que podem ser causados aos mesmos quando em contato com os contaminantes. Dentre os malefícios estão efeitos morfológicos, fisiológicos ou comportamentais, tais como perda de locomoção, morte, redução da capacidade reprodutiva, entre outros (MIRALLES-CUEVAS *et al.* 2017).

A aplicação de testes ecotoxicológicos requer a seleção de organismos sensíveis, de grande disponibilidade, significativa representação ecológica, e, sobretudo, facilidade de manutenção em condições laboratoriais controladas (HUANG *et al.* 2017). Neste sentido, Silva e Doval (2015) recomendam também a simulação dos efeitos perante mais de uma espécie representativa da biota, em decorrência das distintas manifestações que os

organismos de diferentes espécies possam vir a apresentar frente aos contaminantes. Lei *et al.* (2018) afirmam ser possível realizar tais testes utilizando plantas, microrganismos e animais.

Embora menos frequentes que os testes desenvolvidos com animais, estudos empregando vegetais como indicadores de toxicidade mostram-se viáveis e vem se tornando comum (PRIAC; BADOT; CRINI, 2017). Os autores consideram eficazes os ensaios que avaliam o efeito de efluentes tratados na germinação de sementes, aos quais afirmam serem rápidos, práticos, de sensibilidade significativa e não dispendiosos. Este método tem por princípio avaliar o efeito fitotóxico no processo de desenvolvimento das raízes, baseando-se na premissa de que a presença de substâncias tóxicas pode interferir/alterar o seu desenvolvimento natural. Os ensaios com sementes têm por objetivo observar qualquer alteração que comprometa a sobrevivência da planta, cujos parâmetros de avaliação são a germinação e a taxa de crescimento da radícula (DUARTE *et al.* 2018).

Algumas espécies frequentemente utilizadas como indicadores são: pepino (*Cucumis sativus*), alface (*Lactuca sativa*), rabanete (*Raphanus spp*), trevo vermelho (*Trifolium pratense*) e trigo (*Triticum aestivum*) (PRIAC; BADOT; CRINI, 2017). Estes autores apontam que dentre as espécies, a *Lactuca sativa* é uma das mais utilizadas nos referidos ensaios, uma vez que apresenta características propícias à germinação e ao crescimento. Sobrero e Ronco (2008) afirmam ainda que os resultados obtidos com as sementes de alface podem apresentar efeitos representativos em plântulas e sementes de uma forma geral, dado que os processos e reações envolvidos nos ciclos de germinação e desenvolvimento são comuns para a grande maioria das espécies de sementes.

A toxicidade de soluções aquosas contendo corantes após tratamento via POA foi avaliada utilizando sementes de *Lactuca sativa* por Fernandes *et al.* (2018) e Elaissoui *et al.* (2019). Além desses autores, Santana *et al.* (2018) verificaram a fitotoxicidade de solução contaminada pelo corante laranja direto 26 antes e após submissão aos POA Fenton e foto-Fenton. No estudo foram utilizadas quatro diferentes espécies de sementes, sendo elas: *Lactuca sativa* (alface), *Cichorium intybus* (chicória), *Brassica juncea* (mostarda) e *Portulaca grandiflora* (onze-horas). A partir dos resultados obtidos percebeu-se que as sementes de alface foram mais afetadas quanto a germinação e o crescimento quando expostas à solução do corante antes e após o tratamento. Tal fato foi também constatado por Nascimento *et al.* (2018) ao analisar a toxicidade do corante cinza reativo BF-2R após degradação via POA foto-Fenton, frente a sementes de alface, manjeriço e flor onze-horas.

Uma vez que em tais ensaios é importante a inclusão de diferentes níveis tróficos, testes de toxicidade com bactérias também são comumente utilizados. Segundo Zaidan *et al.* (2017), os testes que empregam microrganismos possuem algumas vantagens, tais como: facilidade de execução, rapidez de análise, elevada sensibilidade, reprodutibilidade, além de baixo custo. Punzi *et al.* (2015) avaliaram a toxicidade do corante azo vermelho remazol após processo foto-Fenton frente ao crescimento e bioluminescência da bactéria marinha *Vibrio fischeri*, verificando uma inibição da luminescência da ordem de 20%. Santana *et al.* (2018) e Nascimento *et al.* (2018) além das sementes, também utilizaram bactérias em seus ensaios ecotoxicológicos após tratamento de corantes via POA foto-Fenton. No trabalho elaborado por Santana *et al.* (2018) foram utilizadas espécies de *Escherichia coli* e *Proteus mirabilis*, em que se observou que o tratamento empregado não interferiu no desenvolvimento das cepas. Já no estudo realizado por Nascimento *et al.* (2018) verificou-se que não houve interferência no desenvolvimento das cepas de *Escherichia coli*, no entanto, houve inibição do crescimento das cepas de *Salmonella enteritidis*.

Nos estudos ecotoxicológicos, invertebrados aquáticos também têm sido utilizados em virtude de sua importância nas cadeias tróficas e sensibilidade aos poluentes químicos. Com isso, os moluscos vêm apresentando resultados satisfatórios quando utilizados como bioindicadores de poluição por diferentes classes de compostos orgânicos e inorgânicos. Neste sentido, caracóis de água doce (*Biomphalaria glabrata*) têm sido aplicados nesses tipos de testes visto suas características biológicas e ambientais, tais como, ampla distribuição geográfica, fácil manutenção em laboratório, sensibilidade, curto ciclo de vida e facilidade de reprodução (PIERI; JURBERG, 1981).

Além disso, estudos também vêm sendo realizados para avaliação da toxicidade aguda de poluentes orgânicos persistentes frente a microcrustáceos. Fernandes *et al.* (2018) avaliaram a toxicidade do azo corante vermelho disperso 343 frente ao microcrustáceo *Artemia salina* e constataram que a mortalidade dos indivíduos foi afetada, indicando a formação de intermediários após emprego de processo do tipo Fenton. Os autores observaram que sob condições de tratamento otimizadas, 30% dos organismos expostos à solução de corantes tratada vieram a óbito após 48 h. Já Borba *et al.* (2019) avaliaram a toxicidade aguda frente a *A. salina* após aplicação do processo foto-Fenton para tratamento do ácido orgânico oxálico. Os pesquisadores verificaram uma baixa toxicidade para esse organismo, mostrando que esse tipo de POA pode ser utilizado sem comprometer o meio ambiente.

3 METODOLOGIA

Nesse capítulo, estão descritas as metodologias empregadas na degradação dos corantes têxteis preto direto 22 (PD22), vermelho direto 23 (VD23), vermelho direto 227 (VD227) e azul reativo 21 (AR21) via processos oxidativos avançados (POA). A pesquisa foi conduzida em duas fases, nas quais foram utilizados POA homogêneos e heterogêneos como tratamento. A primeira delas compreendeu diferentes etapas que foram desde uma avaliação preliminar para identificar o POA mais eficiente perante o objetivo proposto, até a definição das melhores condições de operação, com avaliação cinética e de toxicidade. Já na segunda fase os processos heterogêneos foram avaliados, realizando-se ensaios para conhecimento da atividade catalítica da pirita como catalisador da reação de degradação dos corantes estudados. É importante frisar que esse trabalho foi realizado empregando diferentes matrizes, sendo elas: solução aquosa, efluente sintético e efluentes reais.

3.1 SOLUÇÕES DE TRABALHO

A primeira matriz analisada consistiu em uma solução aquosa contendo $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ dos corantes têxteis PD22, VD23, VD227 e AR21, todos fabricados pela Exatacor. Vale ressaltar que a escolha desses corantes foi feita mediante um questionário (Apêndice A) aplicado em uma lavanderia têxtil do Estado de Pernambuco, sendo empregados os 4 mais utilizados. Algumas informações destes compostos estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Informações sobre os corantes têxteis (continua).

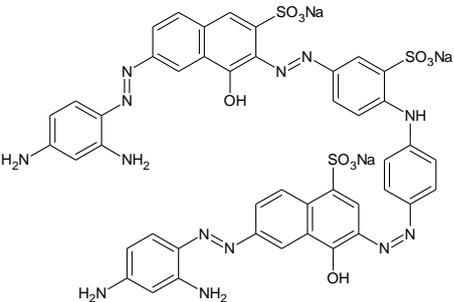
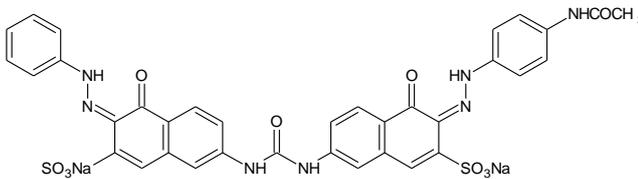
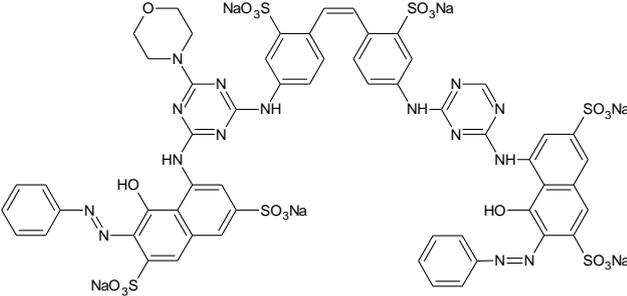
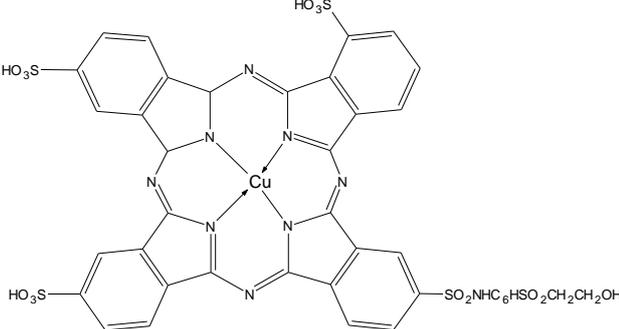
Nome e C.I.	Fórmula e massa molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Estrutura química
Preto direto 22 (35435)	$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_{13}\text{Na}_3\text{O}_{11}\text{S}_3$ (1083,97)	
Vermelho direto 23 (29160)	$\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{N}_7\text{Na}_2\text{O}_{10}\text{S}_2$ (813,73)	

Tabela 1 - Informações sobre os corantes têxteis (continuação).

Vermelho direto 227 (Não catalogado)	$C_{60}H_{46}N_{16}Na_6O_{22}S_6$ (1673,43)	
Azul reativo 21 (18097)	$C_{40}H_{25}CuN_9O_{14}S_5$ (1079,54)	

Fonte: a autora (2020).

A segunda matriz analisada foi um efluente sintético (ES) contendo os corantes supracitados ($15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada) e os compostos apresentados na Tabela 2. Vale frisar que a formulação do ES foi adaptada do trabalho de Shoutkat, Khan e Jamal (2019).

Tabela 2 - Composição do efluente sintético.

Composto	Quantidade ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Composto	Quantidade ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
Glucose	1500	NaHCO_3	500,00
NH_4Cl	1146	CoCl_2	0,10
KH_2PO_4	143,10	ZnCl_2	0,10
CaCl_2	29,19	NiCl_2	0,10
$\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	9,73	FeCl_3	1,00

Fonte: a autora (2020).

Por fim, analisou-se outras duas matrizes que consistiram em efluentes reais oriundos de uma lavanderia têxtil situada no município de Caruaru, estado de Pernambuco. A empresa atua basicamente no processo de customização do jeans, em que são realizados procedimentos de lavagem, tingimento, além de técnicas que envolvem lixar e puir (rasgar) o jeans. A referida lavanderia possui uma estação de tratamento de efluentes em que se utiliza processos físico-químicos, que envolvem etapas como: gradeamento, tanque de equalização,

coagulação/floculação, decantação, remoção de lodo e filtração. O efluente real bruto (ERB) foi coletado na entrada do tanque de equalização (após o gradeamento), enquanto o efluente real tratado (ERT) foi coletado do sobrenadante do tanque de decantação. As amostras foram acondicionadas em recipientes plásticos estéreis e preservadas sob refrigeração com gelo, em ausência de luz. Em seguida, foram conduzidas ao laboratório para realização das análises.

3.2 MÉTODO ANALÍTICO

O comprimento de onda (λ) associado ao grupamento cromóforo da mistura dos analitos foi determinado através de análise em um espectrofotômetro de absorção molecular no ultravioleta/visível (UV/Vis) (THERMOSCIENTIFIC). Para isso, a solução de corantes foi submetida a uma varredura espectral, abrangendo uma faixa entre 190 a 800 nm.

Adicionalmente, a fim de verificar a influência do ferro (Fe) e do pH no espectro da mistura dos corantes, foram analisadas a intensidade e posição do pico característico no λ anteriormente identificado. Neste estudo foi empregada uma concentração de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe na forma de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (99%, Vetec). Na sequência, a solução de corantes foi investigada variando o valor do pH entre 3 e 9. O ajuste do mesmo foi efetuado com auxílio de um pHmetro de bancada (QUIMIS), através de soluções de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Dinâmica) e hidróxido de sódio (NaOH) (Química Moderna), ambas $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

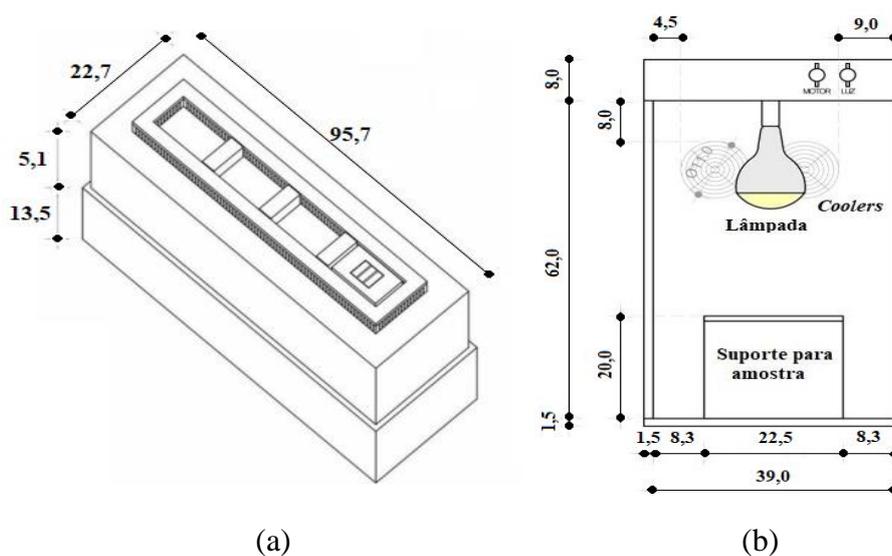
Em seguida, a quantificação das soluções de trabalho antes e após submissão ao tratamento foi realizada através de curva analítica construída para o λ previamente identificado, a qual apresentava faixa de linearidade de 1 a $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. De modo a garantir a confiabilidade dos dados, foram determinados os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método, bem como o coeficiente de variância (CV) dos resultados, todos conforme o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO, 2011). Posteriormente, após etapa prévia de avaliação do método analítico, passou-se à fase inicial da pesquisa sobre a eficiência dos processos oxidativos avançados (POA) para promover a degradação dos corantes em solução.

3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS HOMOGÊNEOS

Para os ensaios de degradação, a partir de uma solução estoque de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada analito, foram preparadas soluções de trabalho contendo a mistura dos corantes citados no item 3.1, com concentração de $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Nesta etapa, considerada como preliminar, de modo a identificar o POA homogêneo mais eficiente na degradação dos corantes em questão, os sistemas Fenton e foto-Fenton foram testados. Para tal, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foi empregado como catalisador e fonte de ferro, enquanto o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (35%, Êxodo científica) foi utilizado como agente oxidante. Todos os reagentes foram usados sem qualquer processo de purificação, e as soluções foram preparadas com água destilada.

Os experimentos foram realizados em batelada, sem agitação, utilizando 50 mL da solução de trabalho dispostos em béquer. Para o processo foto-Fenton, dois sistemas independentes foram avaliados, em que se empregou reatores de bancada com lâmpadas ultravioleta (UV-C) (três de 30W cada, Philips) (Figura 1(a)) e solar artificial (*sunlight*) (300W, Osram) (Figura 1(b)), revestidos com folha de papel alumínio. Uma intensidade média luminosa de $1,42 \times 10^5 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $1,71 \times 10^3 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ foram mantidas ao longo dos experimentos para as respectivas radiações, as quais foram medidas por meio de radiômetro (Emporionet). Vale ressaltar que a radiação *sunlight* compreende as faixas UV-A, UV-B, UV-C e visível, e que o béquer se encontrava a 16 cm dessa fonte luminosa. Já para o reator UV-C a distância entre as lâmpadas e o recipiente contendo a amostra a ser tratada foi de 6 cm.

Figura 1 - Desenho esquemático dos reatores de bancada (a) UV-C e (b) *sunlight* utilizados no processo de degradação (cotas em cm).



Fonte: a autora (2020).

As condições operacionais para realização dos testes basearam-se em estudo realizado por Santana *et al.* (2018), em que as concentrações de H_2O_2 ($[\text{H}_2\text{O}_2]$) e Fe ($[\text{Fe}]$) utilizadas inicialmente foram equivalentes a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Para os ensaios, o pH da solução foi ajustado para 3, o qual é considerado ideal para este tipo de reação (RUBEENA *et al.* 2018). Ressalta-se ainda que os experimentos foram realizados em triplicata, e que testes controle também foram efetuados de modo a verificar a influência dos processos de fotólise, peroxidação e peroxidação fotoassistida. Após 60 min de tratamento, as soluções foram quantificadas através da curva analítica, e a eficiência de cada processo foi avaliada mediante a obtenção do percentual (%) de degradação dos corantes.

3.3.1 Definição das condições operacionais

Importantes parâmetros operacionais foram investigados de maneira a obter melhores resultados de degradação. À princípio, tendo identificado o POA mais eficiente, e nas mesmas condições do estudo anterior, avaliou-se a influência do pH inicial da solução de corantes no processo de tratamento, variando-o em 3, 5, 7 e 9, de modo a confirmar o pH mais adequado para o processo. Posteriormente, foram realizados experimentos a fim de verificar a eficiência do processo proposto em função de diferentes concentrações do catalisador e do oxidante. Esse estudo se deu em duas etapas, a primeira variando a $[\text{Fe}]$ em 1, 2, 3, 4 e $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, e mantendo a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ em $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Na sequência, após determinação e fixação da melhor $[\text{Fe}]$, as concentrações iniciais de H_2O_2 foram variadas em 80, 90, 100, 110, 120, 140, 160 e $180 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, e a eficiência do processo foi avaliada com base no percentual de degradação e por meio da conversão da matéria orgânica. A concentração da matéria orgânica foi avaliada mediante determinação da demanda química de oxigênio (DQO) na amostra inicial da mistura de corantes e após submissão ao tratamento em cada condição de H_2O_2 . Tal análise foi efetuada conforme metodologia descrita no método 5220D do *Standard methods for the examination of water and wastewater* (APHA, 2012).

Visto que a presença de H_2O_2 pode interferir nos resultados da DQO, determinou-se previamente a quantidade remanescente desse reagente ao término de todos os ensaios de degradação. O excesso residual do oxidante foi mensurado através de método colorimétrico baseado nos estudos desenvolvidos por Santos; Tokoyama; Fonseca (2016), Silva; Oliveira; Nogueira (2004) e Oliveira *et al.* (2001). Esses trabalhos mostram que o H_2O_2 pode ser

quantificado a partir da sua reação com o íon vanadato (na forma de NH_4VO_3) em meio ácido (H_2SO_4), formando o cátion peroxovanádio.

Para quantificação do H_2O_2 residual nas amostras, primeiramente foi preparada uma solução contendo $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NH_4VO_3 e $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Em seguida, 1,6 mL desta solução foi adicionada a 4 mL da solução degradada e 4,4 mL de água destilada. Essa segunda solução foi submetida à análise de UV/Vis e a quantidade do oxidante foi então determinada por meio de curvas analíticas. Essas curvas foram construídas em $\lambda = 457 \text{ nm}$, a partir de soluções de H_2O_2 , compreendendo faixas lineares de trabalho de 1 a 10, de 10 a 100 e de 100 a $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

3.3.2 Acompanhamento cinético

Estabelecida a melhor condição experimental para o POA proposto, foi desenvolvido um estudo de modo a investigar a cinética reacional do tratamento. Desse modo, procurou-se avaliar o perfil de degradação a partir de diferentes concentrações iniciais dos contaminantes, as quais variaram em valores de 5, 10, 15, 20, 30 e $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada corante. Embora algumas dessas concentrações sejam ambientalmente atípicas, as mesmas foram selecionadas a fim de estudar a eficiência do processo proposto em diferentes condições. Para tal, 1000 mL da solução de trabalho foi submetido ao tratamento, e alíquotas de 3,5 mL foram retiradas em intervalos regulares de tempo. A partir dos resultados de concentração obtidos, foram aplicados os modelos lineares de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, assim como o não-linear de pseudo-primeira ordem modificado (BMG) proposto por Behnajady, Modirshahla e Ghanbary (2007) (item 2.7).

3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS HETEROGÊNEOS

A fonte de ferro utilizada nesta etapa foi o mineral pirita (comercial) em sua forma bruta. Primeiramente, as impurezas do material foram removidas com solução de ácido nítrico (HNO_3 - Alphatec) $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, etanol (Neon) e água destilada, conforme metodologia descrita por Diao *et al.* (2017). Após secagem em estufa a $100 \pm 2^\circ\text{C}$, o catalisador foi macerado e classificado em diferentes granulometrias, sendo elas: $<0,15$, $0,15-0,30$, $0,30-0,60$, $0,6-1,18$ e $1,18-2,36 \text{ mm}$.

3.4.1 Caracterização do catalisador

O material preparado foi então caracterizado pelas técnicas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) e adsorção/dessorção de N₂. Com estas análises buscou-se conhecer os grupamentos funcionais presentes na pirita, a sua estrutura e fases cristalinas, morfologia, composição quantitativa, além das características texturais.

O espectro de FT-IR foi obtido por transmitância (TR) utilizando um espectrômetro Bruker Vertex 70. Para tal, foram preparadas pastilhas de KBr com a amostra e o reagente na proporção 1:20, cominuindo o suficiente para garantir a homogeneidade do material. Em seguida, a mistura permaneceu em estufa a $140 \pm 1^\circ\text{C}$ por 10 min. A pastilha foi prensada aplicando 10 toneladas por aproximadamente 20 s, e então conduzida à análise no equipamento. O intervalo de medição na faixa do infravermelho médio variou de 4000 a 500 cm^{-1} . Os dados foram coletados com resolução de 4 cm^{-1} em 64 varreduras.

Para analisar a estrutura e as fases cristalinas da pirita, foi utilizado um difratômetro de raios X (BRUKER D2-PHASER), com radiação Cu $\text{K}\alpha$, operando em comprimento de onda de 0,15406 nm, com passo angular de $0,5^\circ$ e faixa angular entre 5° e 80° (2θ). A velocidade de varredura foi de $1,2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, enquanto a velocidade de rotação do goniômetro foi igual a 15 rpm. Para realização das análises, de modo a minimizar os efeitos da fluorescência do Fe, empregou-se feixe convergente de 1 mm, *air-scatter* de 3 mm e filtro de Ni de 0,5 mm. Para confecção da pastilha de pirita a ser analisada, a amostra pura, com granulometria $\leq 74 \mu\text{m}$, foi condicionada em um porta amostra e em seguida compactada com auxílio de uma placa de vidro.

A morfologia da superfície do dissulfeto de ferro foi avaliada em um microscópio eletrônico de varredura, modelo MEV Quanta 200FEG (FEI). Sendo assim, a amostra na forma de pó foi depositada em um suporte com fita dupla face de carbono e distribuída em um suporte. A tensão de aceleração nas análises foi de 30 kV, com distância de trabalho de 12 a 15 mm. Em conjunto, para o fornecimento da composição elementar da pirita, foi realizada análise semi-quantitativa de energia dispersiva (EDS). Para tal, foi utilizada spot 5,5, distância de trabalho de 11,3 mm e tensão de aceleração entre 20 e 30 kV.

De forma a corroborar os dados apresentados pelo espectro de EDS, a composição química do mineral foi determinada através da técnica de FRX. Nesta análise, uma porção

de amostra foi seca e prensada em cápsulas de alumínio com 30 ton de força. A pastilha confeccionada foi analisada em espectrofotômetro de fluorescência de raios X, modelo ZSX Primus II (RIGAKU), equipado com tubo de Rh e sete cristais analisadores.

Por fim, a área superficial do catalisador, assim como o diâmetro médio e volume dos poros foram obtidos através da análise de adsorção/dessorção de gás nitrogênio a 77 K, utilizando equipamento Quantachrome (NOVA Instrument). Para a remoção da umidade da superfície do material, a amostra com granulometria <0,15 mm foi previamente aquecida sob vácuo a 353 K por um período de 8 h. Em seguida, por meio da equação padrão de Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi possível calcular a área superficial específica da pirita, enquanto os valores do diâmetro e volume de poros foram determinados pelo modelo *Non-local Density Functional Theory* (NLDFT).

3.4.2 Estudo preliminar: atividade catalítica da pirita

A atividade catalítica da pirita foi investigada através da eficiência de degradação da solução de corantes ($15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), via processos Fenton e foto-Fenton heterogêneo. Estudos preliminares foram realizados empregando 200 mL de solução sob agitação (1500 rpm) nas melhores condições do sistema homogêneo, com concentração de pirita ([pirita]) igual a $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e granulometria menor que 0,15 mm. Após 60 min mediou-se a concentração final dos corantes e o teor de Fe dissolvido na solução. Este, por sua vez, foi analisado em espectrômetro de absorção atômica de chama (Varian AA 240 FS). As análises foram realizadas no comprimento de onda de 248,3 nm, empregando uma mistura de ar- C_2H_2 . Para tal, foram utilizadas duas curvas analíticas com faixa linear de trabalho de $0,04$ a $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e de 1 a $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Vale frisar que inicialmente, a fim de determinar o equilíbrio de adsorção/dessorção do catalisador, as soluções a serem degradadas foram agitadas por 30 min na ausência de luz, conforme descrito por Shi *et al.* (2018).

3.4.3 Definição das condições operacionais

Neste estudo determinou-se as condições de trabalho adequadas para obtenção de maiores percentuais de degradação dos corantes empregando o catalisador heterogêneo. Posto isso, as variáveis analisadas foram: tamanho de partícula do catalisador, pH inicial de trabalho e concentrações de pirita e H_2O_2 . Para tal, testes foram conduzidos de forma univariada para avaliar os referidos parâmetros. Em todos eles foram utilizados 200 mL da

solução de trabalho sob agitação, por um período de 60 min adicionais ao tempo de equilíbrio adsorção/dessorção de 30 min em ausência de luz.

De início foram realizados experimentos com o propósito de definir a granulometria adequada para obtenção de uma maior eficiência na reação. Neste caso, ensaios foram efetuados com tamanhos de partículas $< 0,15$ e entre $0,15-0,30$; $0,30-0,60$; $0,6-1,18$ e $1,18-2,36$ mm. O sistema foi mais uma vez constituído por $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de pirita, fazendo uso do pH e $[\text{H}_2\text{O}_2]$ fixados na melhor condição utilizada no POA homogêneo. Posteriormente, já fixada a granulometria de trabalho, avaliou-se o efeito do pH inicial da solução, variando-o em 3, 5, 7 e 9. Na sequência, verificou-se a eficiência do processo heterogêneo em função de diferentes $[\text{pirita}]$ ($0,25$; $0,50$; $1,00$ e $2,00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), com a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ mantida constante. Em seguida, após determinação e fixação da concentração do catalisador, as concentrações iniciais de H_2O_2 foram variadas em 80, 90, 100, 110 e $120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, e análogo ao item 3.4.3, a eficiência do processo foi avaliada com base no percentual de degradação dos compostos no λ de 508 nm e por meio da conversão da matéria orgânica, com quantificação do H_2O_2 residual. Além disso, em todos os ensaios, foi determinada a quantidade de ferro lixiviado.

3.4.4 Acompanhamento cinético

Assim como no estudo homogêneo, após a definição da melhor condição experimental para o POA, realizou-se um acompanhamento cinético de forma a investigar a cinética reacional do processo de degradação. Para tal, 200 mL de solução foram expostos ao tratamento, e alíquotas de 3 mL foram retiradas em intervalos regulares de tempo. É importante ressaltar que esse estudo foi realizado empregando 2 béqueres em ensaios independentes, tendo em vista a preservação do volume da amostra. Desse modo, no ensaio A foram retiradas amostras nos tempos de 2, 7, 15, 25, 40, 60, e 100 min e no ensaio B as alíquotas foram coletadas após 5, 10, 20, 30, 50, 80 e 120 min.

Para descrição do comportamento de degradação de poluentes orgânicos via processo Fenton heterogêneo, o modelo cinético simplificado de Langmuir-Hinshelwood (LH) é o mais comumente empregado, sendo descrito por uma equação de pseudo-primeira ordem (HUANG *et al.* 2020; BRASILEIRO *et al.*, 2020; GUAN *et al.*, 2020). À vista disso, este modelo, assim como os modelos de pseudo-segunda ordem e BMG (item 2.7) foram aplicados aos dados de concentração obtidos.

3.4.5 Ensaios de reutilização do catalisador

A fim de investigar a reutilização da pirita, o mineral, após cada tratamento, foi separado por filtração simples, lavado com água destilada e seco em estufa a 80°C durante 2 h, baseado em metodologia predita por Shi *et al.* (2018). Esse estudo foi realizado nas mesmas condições do acompanhamento cinético, em que utilizando sempre a [pirita] previamente estabelecida, determinou-se o rendimento durante cinco ciclos de uso do catalisador. Este foi caracterizado através das técnicas de DRX, MEV-EDS, FRX e adsorção/dessorção de N₂ após o último ciclo.

3.5 AVALIAÇÃO DA ECOTOXICIDADE

A toxicidade de possíveis subprodutos formados durante as reações fotocatalíticas de Fenton foi investigada por meio de testes de ecotoxicidade aguda. Tais ensaios foram realizados empregando sementes, bactérias, molusco e microcrustáceo. Para tal, as soluções degradadas através dos POA homogêneo e heterogêneo tiveram seu pH ajustado para $7,0 \pm 0,2$, quando necessário, visto que tal valor é aceitável para despejos de efluentes em corpos receptores segundo normas ambientais. Além disso, essas mesmas soluções foram filtradas em membrana Millipore 0,22 µm.

3.5.1 Ensaios com sementes

O primeiro método de avaliação foi realizado empregando sementes de alface (*Lactuca sativa*), almeirão (*Cichorium intybus*), beringela (*Solanum melongena*) e cenoura (*Zanahoria Brasília Irecê*). A metodologia baseou-se no trabalho desenvolvido por Santos *et al.* (2019) e consistiu na exposição das sementes à solução dos corantes antes do tratamento e pós-tratamentos, por um período de 120 h, a uma temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$, ao abrigo de luz. Nesses ensaios, 20 sementes foram dispostas sobre papel de filtro em placas de Petri e umedecidas com 4 mL das soluções supracitadas. Todos os ensaios foram realizados em quintuplicata. Água destilada foi utilizada como controle negativo e uma solução de ácido bórico 3% como controle positivo.

Ao término da incubação, foram contabilizadas para cada espécie as sementes que apresentaram germinação, com posterior avaliação do crescimento radicular. Com base

nisto, calculou-se o índice de crescimento relativo (ICR) e o índice de germinação (IG), conforme Equações 21 e 22.

$$ICR = \frac{CRA}{CRC} \quad (21)$$

$$IG = ICR \frac{SGA}{SGC} * 100 \quad (22)$$

Em que, CRA e CRC correspondem ao comprimento total da raiz na amostra e no controle negativo, respectivamente; enquanto SGA e SGC referem-se ao número de sementes germinadas da amostra e do controle negativo, em respectivo.

3.5.2 Ensaios com bactérias

Os ensaios com bactérias foram desenvolvidos em parceria com o Departamento de Bioquímica da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Linhagens de bactérias patogênicas *Escherichia coli* (UFPEDA224) e *Salmonella enteritidis* (UFPEDA414), fornecidas pela Coleção de Culturas do Departamento de Antibióticos da UFPE, foram selecionadas para a realização dos experimentos de toxicidade. Culturas-estoque das cepas bacterianas foram mantidas a $-20 \pm 1^\circ\text{C}$ em leite desnatado em pó estéril contendo 10% (v/v) de glicerol. As bactérias foram reativadas em meio Agar Mueller Hinton *overnight* a $36 \pm 1^\circ\text{C}$ e, posteriormente, as colônias foram ressuspensas em solução salina estéril ($\text{NaCl } 0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). A densidade óptica a 600 nm (DO_{600}) dessa suspensão foi ajustada para o equivalente a 10^6 unidades formadoras de colônias (UFC) por mL.

Na sequência, o ensaio de toxicidade microbiológica também foi realizado com as soluções pré e pós-tratamentos, baseada no crescimento bacteriano logo após o período de incubação. Nesse estudo foram utilizadas placas de microtitulação de 96 poços, onde a cada poço foram adicionados 100 μL do meio Caldo Mueller Hinton, 450 μL da amostra e 50 μL do inóculo ($10^6 \text{ UFC}\cdot\text{mL}^{-1}$). As placas foram incubadas a $36 \pm 1^\circ\text{C}$ e a média DO_{600} foi medida entre o tempo inicial e após 24 h usando um leitor de microplacas. Na determinação do percentual de crescimento para as amostras, este foi comparado ao controle negativo, em que as células bacterianas foram tratadas com água ultrapura estéril. Cada ensaio foi efetuado em triplicata e três experimentos independentes foram realizados.

3.5.3 Ensaio com molusco

Esta etapa da pesquisa foi desenvolvida em parceria com o Departamento de Biofísica e Radiobiologia da UFPE. Os testes de toxicidade foram realizados com moluscos adultos da espécie *Biomphalaria glabrata*, os quais apresentavam diâmetro de concha de 12 a 14 mm e aproximadamente 2 meses de idade. Nos ensaios, os caramujos (10 unidades) foram acondicionados em recipientes plásticos e expostos a 60 mL da solução de corantes antes e pós-tratamentos, por 24 h a 25 ± 3 °C. Posteriormente, para a avaliação da mortalidade, os animais foram lavados e distribuídos em recipientes com água filtrada/declorada, nutridos com alface fresca e observados por um período de 8 dias consecutivos. Essa água foi também utilizada como controle negativo, enquanto o controle positivo consistiu em uma solução de niclosamida de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Como critério de classificação, foram considerados mortos os indivíduos que apresentaram ausência de movimentos, retração para o interior da concha, liberação de hemolinfa e ausência de batimentos cardíacos. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

3.5.4 Ensaio com microcrustáceo

Assim como no estudo anterior, os experimentos com microcrustáceos foram executados mediante cooperação com o Departamento de Biofísica e Radiobiologia da UFPE. Neste tipo de ensaio, a toxicidade aguda foi investigada frente a uma espécie de camarão (*Artemia Salina*). Primeiramente, para eclosão, cistos do crustáceo foram mantidos em recipiente com água do mar filtrada (pH 8, 25 ± 2 °C) por 48 h sob aeração. Na etapa seguinte, grupos de 10 unidades do organismo foram distribuídos em tubos de ensaios e postos em contato com as soluções de corantes antes e após os tratamentos, em concentrações de 100 e 50%. As diluições foram efetuadas com água do mar, a qual foi também utilizada como controle negativo. Os experimentos em quadruplicata foram conduzidos por um período de 24 h. Por conseguinte, a resposta sobre a toxicidade se deu por meio da sobrevivência da espécie e contagem do número de indivíduos vivos através de um estereomicroscópio (WILD HEERBRUGG).

Na sequência, transcorridos os ensaios envolvidos nas duas primeiras fases do estudo, em que a aplicação de POA em solução aquosa de corantes foi avaliada por meio de experimentos homogêneos e heterogêneos, passou-se à investigação da eficiência desses tratamentos em matriz têxtil sintética.

3.6 TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO

Os POA homogêneo e heterogêneo foram investigados para degradação dos corantes em água residual sintética. Esse efluente sintético (ES) foi preparado conforme descrito no item 3.1. Em um primeiro momento, 200 mL do ES foram submetidos ao POA homogêneo, segundo condições experimentais previamente estabelecidas para tratamento dos corantes em solução aquosa (item 3.3.2). Em seguida, realizou-se ensaios adicionais de modo a verificar o efeito das concentrações de Fe (na forma de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e H_2O_2 na eficiência do tratamento proposto, assim como o tempo necessário para esse fim.

Desse modo, foram efetuados 9 experimentos que consistiram nas combinações de [Fe], a qual foi variada em 4, 8 e 12 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, e $[\text{H}_2\text{O}_2]$ equivalente a 300, 600 e 900 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Durante 180 min de ensaio, alíquotas do ES foram retiradas em intervalos de 60 min para quantificação dos corantes. Essa, por sua vez, foi realizada no λ característico e responsável pela coloração da mistura de corantes. Salienta-se que ao final de cada experimento foi calculada a conversão de matéria orgânica, bem como a concentração residual de peróxido de hidrogênio por meio do método espectrofotométrico descrito no item 3.3.2.

Adiante, investigou-se a degradação do ES utilizando a pirita como fonte de ferro heterogênea. As condições experimentais foram estabelecidas com base nos dados obtidos no estudo da solução aquosa, o qual encontra-se descrito no item 3.4.3. Novamente, amostras foram coletadas e quantificadas em intervalos de 60, 120 e 180 min, com posterior análise da DQO. De forma análoga aos estudos até então realizados, procedeu-se com a avaliação do decaimento cinético da coloração dos corantes empregando ambos os POA (homogêneo e heterogêneo). Esse estudo foi realizado conforme descrito nos itens 3.3.3 e 3.4.4, respectivamente.

3.7 TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL REAL

A caracterização do efluente descrito no item 3.1 foi realizada através de parâmetros físico-químicos, determinados a partir de metodologias desenvolvidas pelo *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012). Para tal, foram realizadas as seguintes análises: demanda química de oxigênio (DQO) (Método 5220D), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (Método 5210B), pH (Método 4500B), série de sólidos (Métodos 2540B, D, E e F), turbidez (Método 2130B), condutividade (Método

2510), cloretos (Método 4500D), metais pesados (ferro, cobre, níquel, manganês, zinco, chumbo e cádmio) (adaptado do método 3111B) e cor.

Posto que a legislação brasileira não especifica limites aceitáveis de cor para emissão de águas residuais em corpos hídricos, a avaliação deste parâmetro foi realizada através do coeficiente de absorção *DurchsichtFarbZahl* (DFZ), descrito pela *International Organization for Standardization* (ISO 7887:2011), versão alemã EN ISO 7887:2012-04 (método B). A determinação do DFZ, dada em m^{-1} , foi baseada em medidas de absorbância a 436 (amarelo), 525 (vermelho) e 620 (azul) nm, conforme Equação 23.

$$DFZ_{(nm)} = \frac{A}{c} \quad (23)$$

Em que, A é a absorbância no comprimento de onda investigado e c é o comprimento da célula (caminho ótico) em metro.

Em seguida, a fim de avaliar a aplicabilidade dos POA homogêneo e heterogêneo, ensaios foram realizados empregando as mesmas condições operacionais definidas no estudo do tratamento do ES. A eficiência foi avaliada com base na degradação da cor, bem como da conversão da matéria orgânica, através dos valores da DQO.

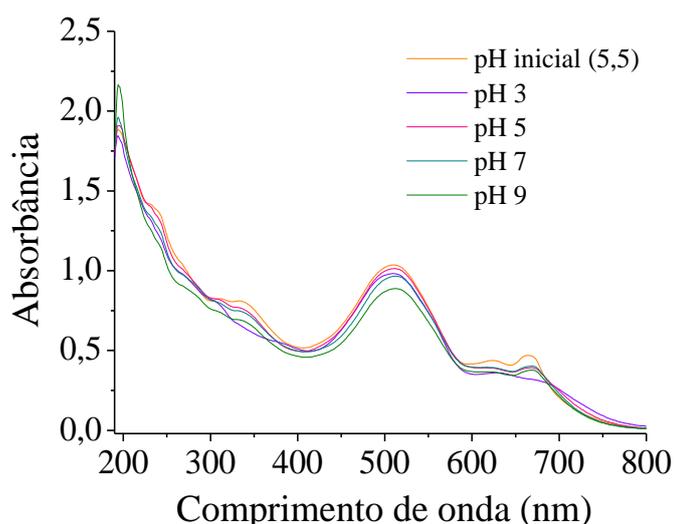
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma vez que a gestão inadequada de águas residuais têxteis pode causar impactos negativos ao meio ambiente, nesse estudo foram propostas alternativas para prevenção desse tipo de problema através da aplicação de diferentes tipos de POA para tratamento de resíduos têxteis. Neste capítulo estão descritos os resultados obtidos para o tratamento da mistura de corantes têxteis preto direto 22 (PD22), vermelho direto 23 (VD23), vermelho direto 227 (VD227) e azul reativo 21 (AR21) contidos em solução aquosa e efluente sintético. Além disso os tratamentos propostos foram aplicados em efluentes reais oriundos de uma lavanderia têxtil do estado de Pernambuco.

4.1 MÉTODO ANALÍTICO

Os espectros dispostos na Figura 2, correspondente à mistura dos corantes PD22, VD23, VD227 e AR21 em solução aquosa, foram obtidos por meio da técnica de espectrofotometria de absorção molecular no UV/Vis. Com exceção da solução em pH natural (5,5), as soluções que tiveram seus pH ajustados para valores entre 3 e 9 foram analisadas após a adição de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ferro.

Figura 2 - Influência do pH no espectro da mistura de corantes têxteis em solução aquosa.



Fonte: a autora (2020).

A partir da Figura 2, verificou-se que um grupo de átomos orgânicos insaturados (cromóforo), pertencente à mistura dos analitos, absorveu com maior intensidade a energia

no comprimento de onda (λ) de 508 nm. Constata-se ainda que embora o pH da solução inicial conjuntamente à adição de ferro tenha afetado a intensidade da absorvância em todo o espectro da mistura dos corantes, esse parâmetro não exerceu influência no que diz respeito à posição do pico característico anteriormente identificado. Isso demonstra a confiabilidade da quantificação ao utilizar o λ de 508 nm independente do pH de trabalho. Deste modo, este λ foi estabelecido para quantificação das soluções de trabalho antes e após os processos de tratamento, os quais tiveram sua eficiência determinada com base na degradação da cor, por meio de curva analítica.

Além disso, destaca-se a presença de um pico em 194 nm, na região do ultravioleta, que pode ser atribuído à presença de anéis aromáticos nas moléculas orgânicas dos analitos (PAVIA *et al.* 2013). Contudo, segundo estes mesmos autores, o acompanhamento da degradação dos corantes nessa região apresenta limitações analíticas dada a baixa confiabilidade do equipamento na quantificação em $\lambda < 200$ nm. Isto se deve ao fato de tais λ possuírem alta energia, pois estão próximos à região do ultravioleta de vácuo (UVV), a qual vai além do alcance do equipamento. No entanto, haja vista os efeitos adversos que as substâncias aromáticas podem causar, a degradação dos corantes por meio desse λ foi monitorada através de varreduras espectrais ao longo dos experimentos.

Com relação à curva analítica construída para quantificação dos corantes em solução no λ de 508 nm, a mesma apresentou um coeficiente de correlação (r) igual a 0,99, indicando uma boa linearidade do método, segundo INMETRO (2011). Além disso, os valores de LD e LQ determinados foram iguais a $1,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $1,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Já a precisão foi constatada a partir da análise do coeficiente de variância que foi igual a 1,06 %. Segundo Harris (2017) quanto menor o valor de CV, maior é a precisão da série de dados; concluindo-se, portanto, que a curva é capaz de gerar resultados confiáveis. Na sequência, após etapa prévia de avaliação do método analítico, passou-se a primeira fase de degradação dos corantes, que consistiu no emprego de POA homogêneos.

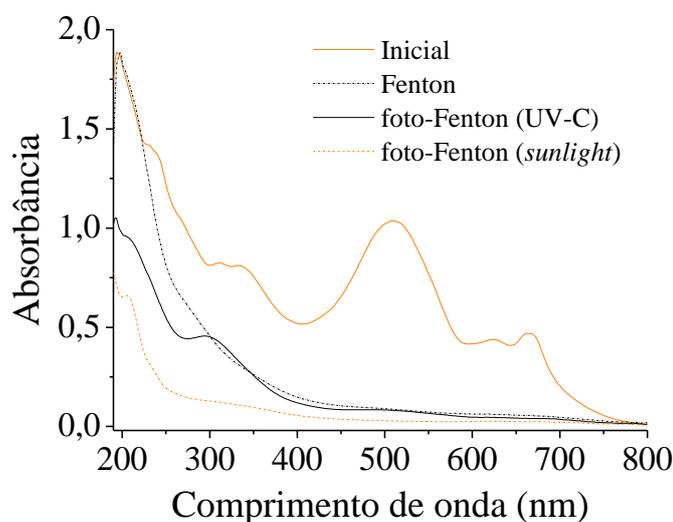
4.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS HOMOGÊNEOS

No estudo preliminar, referente à degradação dos corantes em solução, foi verificado que os processos de fotólise e peroxidação se mostraram ineficientes, tendo em vista que as moléculas dos corantes permaneceram estáveis após um período de 60 min. Já o estudo de peroxidação fotoassistida apresentou melhores resultados do que o emprego isolado de

radiação ou de H_2O_2 . No entanto, vale salientar que esse processo não promoveu uma degradação eficiente da mistura dos corantes estudados, visto que para o grupamento cromóforo, a média percentual foi de apenas 48,10 e 6,87% ao fazer uso das radiações UV-C e *sunlight*, respectivamente. A superioridade da eficiência do processo ao associar H_2O_2 a algum tipo de radiação é justificada pela quebra da molécula do reagente em radicais $HO\cdot$. Esse radical possui um elevado potencial de oxidação ($E_0 = +2,80$ V), o que o torna capaz de provocar uma reação indireta mais enérgica (THIND; KUMARI; JOHN, 2018).

Na sequência, foi realizado um estudo a fim de verificar a eficiência dos POA Fenton e foto-Fenton para o objetivo proposto. Os resultados desses tratamentos após 60 min conduziram a percentuais de degradação iguais a 89,43 (Fenton), 94,94 (foto-Fenton UV-C) e 98,49 (foto-Fenton *sunlight*). Para que se pudesse realizar uma análise mais detalhada dos processos foi realizada uma varredura espectral (Figura 3).

Figura 3 - Espectros da mistura de corantes têxteis antes e após submissão aos POA Fenton, foto-Fenton (UV-C) e foto-Fenton (*sunlight*). Condições: pH = 3, $[Fe] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $[H_2O_2] = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e tempo = 60 min.



Fonte: a autora (2020).

Como pode ser verificado na Figura 3, ambas as reações de Fenton foram capazes de descolorir a solução, apresentando acentuada redução do pico característico em 508 nm. O processo Fenton conduzido sob radiação mostrou-se mais efetivo para a finalidade proposta, uma vez que degradou também os grupamentos associados às moléculas aromáticas. Segundo Kakavandi e Babaei (2016), a eficiência da oxidação de Fenton é melhorada na presença de uma fonte luminosa, que emita em λ inferiores a 580 nm. Galeano *et al.* (2017) afirmam que esse fato pode ser atribuído principalmente à absorção de fótons pelos

complexos aquosos de Fe^{3+} , formados em um primeiro estágio a partir da oxidação dos íons Fe^{2+} . Em seguida, esses aquocomplexos são rapidamente reduzidos a complexos de Fe^{2+} , permitindo assim a reinicialização do ciclo do ferro e conseqüentemente uma produção contínua de radicais oxidantes ativos.

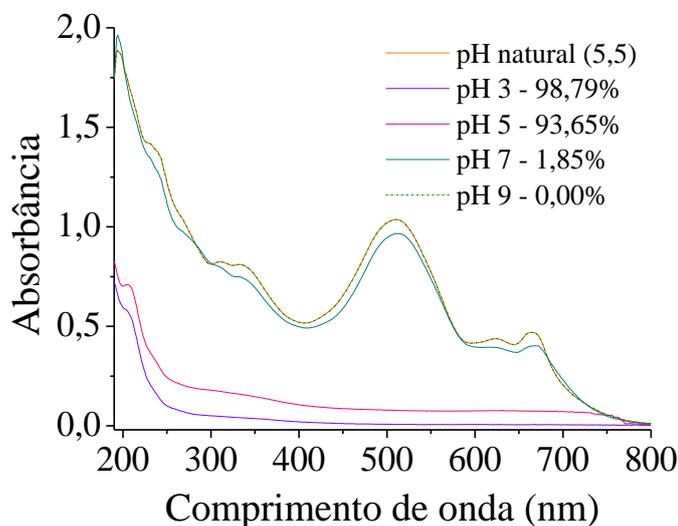
A partir da Figura 3, verifica-se também que as substâncias associadas ao comprimento de 194 nm apresentaram uma maior resistência à degradação. Esse comportamento exibido pelos grupos aromáticos está relacionado a efeitos estéricos e à transição $\pi^* \rightarrow \pi^*$ dos anéis. Tal tipo de transição requer uma maior energia de absorção quando comparado às transições $n \rightarrow \pi^*$ do grupo azo (cromóforo) dos corantes, fazendo com que os radicais HO^\cdot reajam mais fracamente com esse grupamento (ERTUGAY; ACAR, 2017). Com base nisso, embora menos expressiva quando comparada ao λ de 508 nm, ressalta-se que houve a redução da absorbância em 194 nm, sugerindo a transformação parcial das estruturas aromáticas em compostos mais simples, tais como ácidos carboxílicos e benzenos hidroxilados (CHAVACO; ARCOS; PRATO-GARCIA, 2017).

Por fim, salienta-se que houve uma diferença significativa na degradação do $\lambda = 194$ nm ao utilizar ambas as radiações. Desse modo, visto que o processo foto-Fenton sob irradiação da luz *sunlight* demonstrou ser mais eficiente na degradação da cor, o mesmo foi empregado nos estudos seguintes.

4.2.1 Definição das condições operacionais

Sabendo-se que os parâmetros pH, $[\text{Fe}]$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]$ são importantes para a realização das reações de Fenton, esses foram avaliados frente ao sistema foto-Fenton/*sunlight*. Primeiramente, visto que a produção de radicais hidroxilas catalisada por íons ferrosos é altamente sensível ao pH do meio reacional, o mesmo foi ajustado para valores entre 3 e 9 com o objetivo de investigar o efeito desse parâmetro no decaimento da concentração da mistura de corantes em estudo. Os resultados da eficiência de cada ensaio foram determinados com base no percentual de degradação e através de varredura espectral, conforme pode ser observado na Figura 4.

Figura 4 - Espectro de ultravioleta/visível ao avaliar o efeito do pH na degradação da mistura de corantes têxteis via processo foto-Fenton/*sunlight*. Condições: $[Fe] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e tempo = 60 min.



Fonte: a autora (2020).

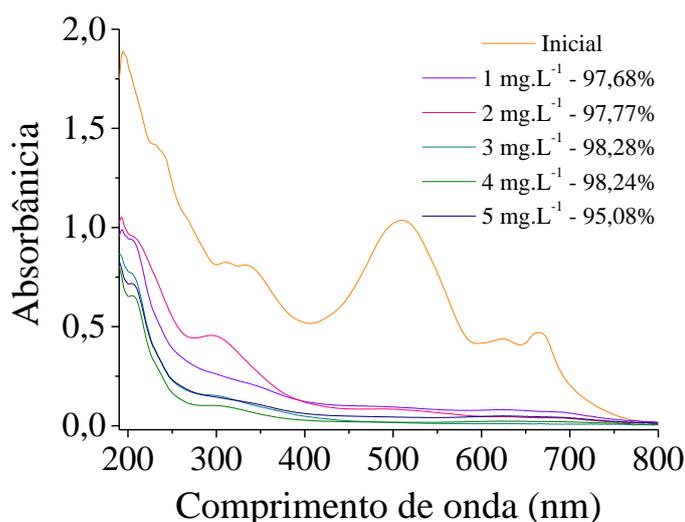
Baseado nos espectros de absorção de UV/Vis da Figura 4, foi possível corroborar a maior eficiência da reação de Fenton quando conduzida em pH 3. O desfavorecimento da reação com o aumento do pH pode ser explicado fundamentalmente pela supressão do catalisador Fe^{2+} e precipitação de íons de ferro em meio alcalino, tal como o hidróxido férrico ($Fe(OH)_3$) (CLARIZIA *et al.* 2017). Essa espécie é menos ativa que os íons de ferro livres, o que retarda a decomposição do H_2O_2 em radicais hidroxilas, provocando o declínio da eficiência de degradação. Além disso, a autodecomposição do oxidante em oxigênio molecular é mais significativa em condições básicas, o que dificulta a formação de espécies oxidantes reativas (JUNG *et al.* 2009). Com base no exposto, o pH do meio reacional deve ser controlado para garantir que os íons ferrosos e férricos permaneçam solúveis e mantenham sua capacidade catalítica.

Essa observação é consistente com os resultados obtidos no estudo realizado por Hassan *et al.* (2019), que investigaram o efeito do pH na degradação do corante ácido sulfanílico azocromotropro empregando processo foto-Fenton. Os autores relatam que a degradação máxima de 84,60% foi obtida em pH 3,5 após 60 min de reação. Foi observado ainda uma diferença significativa na degradação do corante ao variar o pH, havendo um decréscimo superior a 26% ao empregar pH 7.

Tendo em vista que a oxidação de Fenton é também afetada pela disponibilidade de íons ferrosos para reação, dado que essas espécies podem levar a uma maior decomposição

catalítica do H_2O_2 , foi realizado um estudo de modo a avaliar a quantidade de ferro suficiente para alcançar a máxima eficiência de degradação. Os ensaios estiveram baseados na variação da $[\text{Fe}]$ enquanto a concentração do oxidante foi fixada em $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 5.

Figura 5 - Espectro de ultravioleta/visível antes e após submissão ao POA foto-Fenton (*sunlight*) a diferentes concentrações de ferro. Condições: $\text{pH} = 3$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e tempo = 60 min.



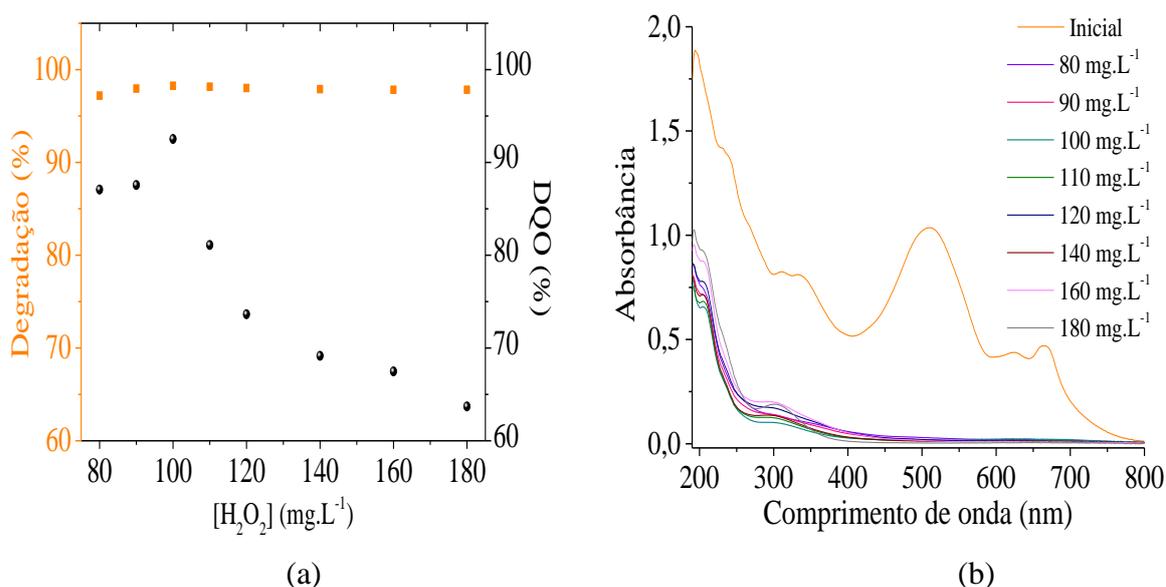
Fonte: a autora (2020).

Através da Figura 5 e baseando-se na degradação dos corantes em 508 nm foi possível verificar que após 60 min de tratamento não houve diferença significativa ($<1,5\%$) de degradação para as concentrações de 1 a $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. No entanto, ao observar os espectros do processo nessas condições percebe-se que a $[\text{Fe}]$ de $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ mostra ser mais eficiente na degradação dos grupos aromáticos das moléculas, e desse modo, esta condição foi empregada nos próximos ensaios. Já ao aumentar a concentração de Fe para $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ houve uma redução na eficiência do processo. Desse modo, infere-se que íons ferrosos em demasia são capazes de prejudicar o desempenho do processo, visto que pode ocorrer uma autoinibição do radical oxidante, convertendo-os a íons hidroxila (BENSALAH; DBIRA; BEDOUI, 2019).

Ainda sobre o processo foto-Fenton, sabe-se que a eficiência da oxidação do poluente orgânico está associada diretamente à quantidade de H_2O_2 adicionada ao meio reacional, uma vez que esse reagente é a fonte para geração de radicais ativos que promovem a degradação. Em geral, a taxa de decaimento do contaminante é acelerada ao aumentar a disponibilidade dos radicais hidroxila (ESTEVES; RODRIGUES; MADEIRA, 2017). Desse modo, o efeito

da concentração de H_2O_2 foi examinado através da variação do seu valor inicial, com a $[\text{Fe}]$ fixada em $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, conforme estabelecido no estudo anterior. Nessa etapa da pesquisa, a eficiência do processo foi analisada através do percentual de degradação e da conversão da matéria orgânica, baseada na análise da demanda química de oxigênio (DQO). Os resultados desses ensaios estão dispostos na Figura 6.

Figura 6 - Acompanhamento da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ para: a) determinação do % de degradação e conversão da matéria orgânica (%) e b) análise espectral da mistura de corantes têxteis. Condições: $\text{pH} = 3$, $[\text{Fe}] = 4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e tempo = 60 min.



Fonte: a autora (2020).

Através da Figura 6(a) foi possível verificar que a variação da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ não foi significativa na degradação da cor. Em termos percentuais, para as condições estudadas, a menor (97,20%) e a maior (98,26%) degradações foram alcançadas ao empregar as concentrações de 80 e 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do oxidante, respectivamente. Já para o λ de 194 nm, baseado nos espectros obtidos ao final de cada ensaio (Figura 6(b)), a diferença entre os valores da absorbância foi expressiva, variando em cerca de 28,94%. Em concordância com os resultados obtidos para λ de 508 nm, uma maior eficiência de degradação da porção aromática foi obtida ao utilizar uma $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

O efeito da variação da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ com a $[\text{Fe}^{2+}]$ constante foi também avaliado com relação à quantidade de matéria orgânica apresentada ao final do tratamento. De acordo com os resultados de DQO apresentados na Figura 6(a), verificou-se que o emprego do oxidante em uma concentração de 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ promoveu uma maior conversão das substâncias orgânicas, o que está em conformidade com as observações anteriormente relatadas para os

grupamentos característicos dos corantes em mistura. Nessa perspectiva, o sistema foto-Fenton/*sunlight* possibilitou uma redução da concentração de DQO da ordem de 92,52% após 60 min. No entanto, para concentrações de H_2O_2 superiores, a eficiência do processo decresceu exponencialmente até atingir 63,69% ($180 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), enquanto que ao empregar $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do oxidante, alcançou-se 87,08% de remoção. Vale ressaltar que o valor da DQO para solução antes do tratamento foi de $52,69 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Segundo relatos da literatura, um aumento na quantidade de oxidante fornecido ao sistema conduz a melhores resultados, tanto de degradação (ZHANG *et al.* 2020a), como de conversão da matéria orgânica (SURAJ *et al.* 2019). No entanto, Galeano *et al.* (2019) afirmam que o excesso de H_2O_2 pode causar reações paralelas indesejadas, as quais promovem a formação de outras espécies reativas de oxigênio (ERO), tais como radicais peroxil ($\text{ROO}\cdot$) e hidroperoxil ($\text{HO}_2\cdot$), ânions superóxido (O_2^-) e oxigênio singlete (O_2). No processo de degradação, essa variedade de ERO pode participar das reações, sobretudo as espécies hidroperoxilas, que embora reajam com as moléculas orgânicas, apresentam potencial oxidativos ($E_0 = +1,70 \text{ V}$) significativamente inferior aos radicais $\text{HO}\cdot$. Sendo assim, um excesso de peróxido de hidrogênio no sistema reacional pode diminuir a eficiência do tratamento, o que explica os resultados anteriormente apresentados.

Tendência semelhante ao presente trabalho foi observada por Phan *et al.* (2019) ao avaliar a degradação de corante têxtil através de processo foto-Fenton sob irradiação de luz visível. Os pesquisadores demonstraram que o aumento da dose de H_2O_2 em uma faixa de 340 a $510 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ conduziu a uma degradação mais eficiente do rodamina B, obtendo-se 96,9% de eficiência após 80 min de tratamento. Entretanto, o aumento contínuo de H_2O_2 para concentrações de até $850 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ reduziu a eficiência de degradação do composto.

Sabendo que a presença de H_2O_2 pode levar a uma superestimação dos valores de DQO, determinou-se previamente a quantidade desse reagente após os 60 min de tratamento. O excesso residual do oxidante foi mensurado através de método colorimétrico descrito no item 3.3.2. Desse modo, verificou-se que para as concentrações avaliadas nessa etapa do estudo, não foi constatada a presença de H_2O_2 remanescente, demonstrando que toda a quantidade de reagente utilizada foi consumida. Esses dados indicam que o aumento no tempo de reação não iria exercer influência significativa na determinação da DQO, visto que não havia disponibilidade de oxidante para promover a conversão da matéria orgânica e conduzir a melhores resultados. Sendo assim, ficou estabelecido que a degradação da mistura dos corantes em solução aquosa, por meio do processo foto-Fenton sob incidência de

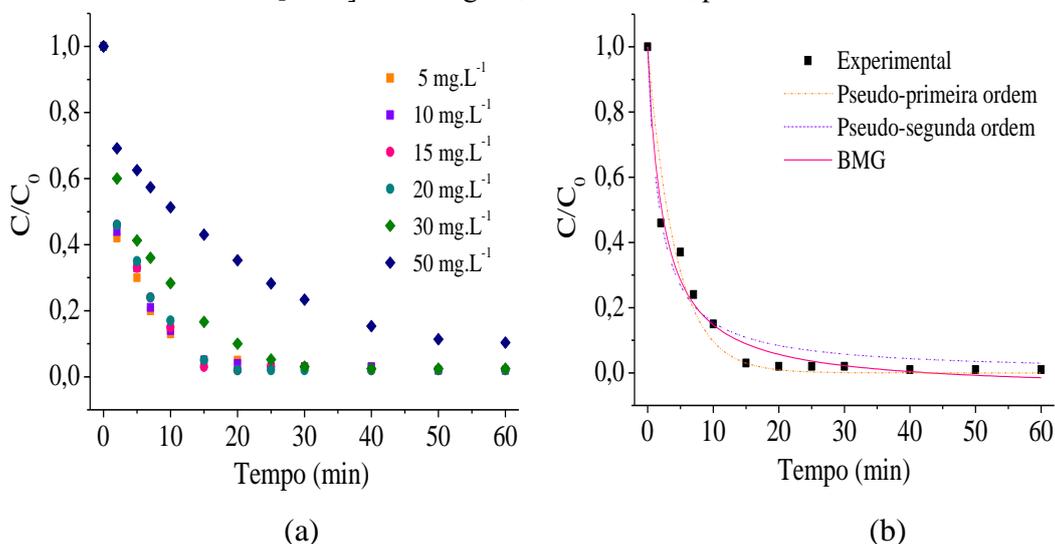
radiação *sunlight*, foi melhor conduzida em pH 3, utilizando [Fe] e [H₂O₂] iguais a 4 e 100 mg·L⁻¹, na devida ordem. Para essas condições foi então realizado monitoramento cinético do sistema foto-Fenton/*sunlight*.

4.2.2 Acompanhamento cinético

Precedente à análise cinética, para garantir que um volume maior poderia ser utilizado sem comprometer a eficiência do processo, nas condições estabelecidas no estudo anterior, durante 60 min, foram realizados ensaios variando o volume de solução a ser tratado (200, 500 e 1000 mL). A partir dos dados obtidos, foi revelado que a variável volume, nas circunstâncias estudadas, não exerceu influência perante a eficiência do processo, uma vez que para o grupamento cromóforo foi alcançado 98,86% de degradação para todos os casos. É importante ressaltar que este resultado é semelhante ao 98,26% obtido ao utilizar 50 mL da solução de trabalho. Essa constatação mostra que quando a elevação do volume (de 50 até 1000 mL) é acompanhada do aumento da área superficial (de 23,75 a 363,05 cm²), a exposição à radiação não sofre grandes variações. Sendo assim, é possível afirmar que a avaliação cinética pode ser conduzida utilizando 1000 mL de solução sem perda de rendimento.

Na sequência, o estudo cinético desenvolvido teve por objetivo acompanhar a degradação do grupo cromóforo ao longo do tempo. O perfil de degradação foi avaliado a partir de diferentes concentrações iniciais dos contaminantes, estando as curvas cinéticas dispostas na Figura 7(a). A partir dos resultados de concentração obtidos, foram aplicados os modelos lineares de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, assim como o não-linear de pseudo-primeira ordem modificado (BMG) proposto por Behnajady, Modirshahla e Ghanbary (2007). De forma a facilitar a visualização dos ajustes aos modelos, na Figura 7(b) foi apresentado apenas a concentração de 15 mg·L⁻¹.

Figura 7 - (a) Acompanhamento cinético da degradação da mistura de corantes têxteis em diferentes concentrações iniciais e (b) Ajuste cinético aos modelos BMG, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para $C_0 = 15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Condições: $\text{pH} = 3$, $[\text{Fe}] = 4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 31 \pm 1^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$.



Fonte: a autora (2020).

Através das curvas cinéticas (Figura 7(a)) verifica-se que a concentração inicial de corantes teve efeito mais significativo sobre a degradação a partir de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Isso mostra que mesmo as variáveis tendo sido otimizadas para uma concentração inicial de $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada corante, o processo foto-Fenton mostrou-se eficiente para tratamento dos poluentes em concentrações inferiores e superiores. No entanto, deve-se considerar também que o número de moléculas orgânicas aumentou e a quantidade de $\text{HO}\cdot$ disponíveis para oxidação não sofreu alteração.

Já ao analisar a Figura 7(b) percebe-se que os modelos simplificados de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, bem como o de BMG foram adequados para modelar a cinética de descoloração da mistura. Para uma melhor compreensão e análise dos modelos, na Tabela 3 estão listados os percentuais de degradação e os parâmetros cinéticos, para todas as concentrações iniciais analisadas.

Tabela 3 - Dados da degradação da mistura dos corantes, parâmetros cinéticos e coeficientes de regressão linear para diferentes modelos propostos na literatura.

[Corantes] (mg·L ⁻¹)	Degradação (%)	Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem		BMG		
		k ₁ (min ⁻¹)	R ²	k ₂ (L·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	R ²	1/m (min ⁻¹)	1/b	R ²
5	98,25	0,28	0,95	0,12	0,99	0,58	1,02	0,99
10	98,18	0,26	0,96	0,08	0,99	0,52	1,03	0,99
15	98,19	0,23	0,96	0,05	0,97	0,46	1,04	0,98
20	98,32	0,23	0,96	0,05	0,98	0,44	1,06	0,98
30	96,57	0,15	0,96	0,01	0,98	0,26	1,07	0,99
50	89,66	0,06	0,90	0,00	0,97	0,11	1,02	0,97

*BMG = Behnajady, Modirshahla e Ghanbary

Fonte: a autora (2020).

Com base nos resultados contidos na Tabela 3, verificou-se que a aplicação do processo foto-Fenton/*sunlight* por um período de 60 min foi eficiente no tratamento da mistura dos corantes em diferentes concentrações iniciais. No entanto, constata-se que realmente houve um decréscimo expressivo no percentual de degradação para a concentração de 50 mg·L⁻¹, indicando que a completa descoloração pode demandar mais tempo para esse caso.

Ainda analisando a Tabela 3, percebe-se através das constantes cinéticas dos modelos que as taxas de velocidade decresceram com o aumento da concentração inicial. Esse decréscimo do processo fotocatalítico nos primeiros minutos pode estar relacionado à atenuação da penetração da luz através das soluções de corantes em concentrações mais altas. Conforme já mencionado, a fonte luminosa é responsável pela quebra da molécula do agente oxidante mais rapidamente. Por fim, a partir dos valores de R² verificou-se que os três modelos avaliados representam satisfatoriamente os dados experimentais, uma vez que são superiores a 0,90. No entanto, por meio do modelo BMG foi obtido um R² um pouco superior aos demais, igual a 0,98, indicando que os dados experimentais foram mais bem representados por este modelo.

A partir disso, é importante destacar que o mesmo considera o mecanismo de duas etapas apresentado pelas reações de Fenton, em que se verifica um decaimento mais rápido nos primeiros minutos de reação, seguindo a tendência de uma cinética convencional de pseudo-primeira ordem, onde a geração de radical hidroxila é extremamente rápida, assim como o decaimento da concentração dos corantes. Logo após, observa-se uma estabilização

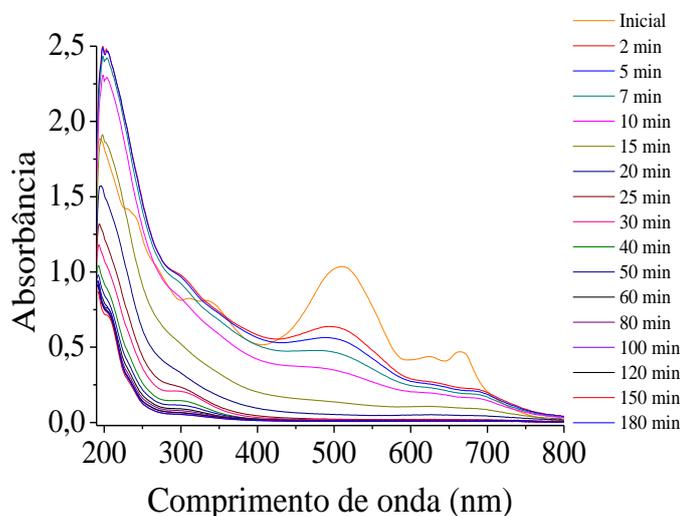
no período de 30 a 60 min, podendo a reação ter sido limitada pelo déficit do oxidante e pela competição de radicais entre o analito e os produtos intermediários. Sendo assim, após esse período foi atingida sua capacidade máxima de oxidação, dada pelos valores de $1/b$.

Majoritariamente, trabalhos dispostos na literatura, os quais avaliaram a degradação de corantes via processos oxidativos avançados demonstraram que o modelo BMG descreve de modo mais satisfatório a cinética reacional, apresentando valores de R^2 superiores aos obtidos através de modelos de primeira e segunda ordem. Dentre alguns trabalhos expostos, este comportamento foi observado por Ertugay e Acar (2017) no acompanhamento cinético da descoloração do azo corante têxtil azul direto 71 pelo processo Fenton, que verificaram que o modelo BMG forneceu uma melhor correlação dos dados experimentais quando comparado aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Os autores avaliaram o decaimento de diferentes concentrações iniciais do corante, e os coeficientes de regressão linear calculados para o BMG foram sempre maiores que 0,99, enquanto para os outros modelos citados, os R^2 situaram-se entre 0,65 e 0,89 para o de primeira ordem, e entre 0,79 e 0,96 para o de segunda ordem.

Resultados semelhantes foram observados por Santana, Velloso e Aguiar (2019) quando se propuseram a realizar um estudo cinético baseado nos três modelos supracitados, envolvendo a descoloração dos corantes vermelho de fenol, cromotrope 2R e azul de metileno pelo processo Fenton. Novamente, para o estudo isolado de cada corante em solução, o modelo de BMG apresentou coeficientes de regressão linear iguais a 0,99, superiores ao valor mínimo de 0,41 obtido para as os demais modelos.

Posteriormente, a fim de garantir a eficiência do sistema foto-Fenton/*sunlight*, bem como avaliar o decaimento da concentração das moléculas aromáticas e a formação de possíveis intermediários de reação, foram realizadas análises de varredura espectral. Os espectros obtidos encontram-se dispostos na Figura 8.

Figura 8 - Acompanhamento espectral da cinética reacional do processo foto-Fenton/*sunlight* aplicado a mistura de corantes têxteis ($15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada). Condições: $\text{pH} = 3$, $[\text{Fe}] = 4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.



Fonte: a autora (2020).

Diante dos espectros apresentados na Figura 8 pode-se constatar uma redução da amplitude dos picos identificados no tempo inicial. Adicionalmente, procurando-se degradar os grupos aromáticos de forma mais satisfatória, procedeu-se com o seu monitoramento em um maior tempo de exposição à radiação. No entanto, foi observado que o decaimento da concentração no λ de 194 nm sucedeu-se de modo lento e pouco significativo.

Ainda analisando a Figura 8, percebe-se que não foram observados novos picos na faixa de comprimento de onda avaliada, indicando assim a não formação de intermediários detectáveis pela técnica analítica de absorção molecular no ultravioleta/visível. Sendo assim, ficou demonstrada a eficiência do processo foto-Fenton/*sunlight* na degradação da mistura dos corantes têxteis PD22, VD23, VD227 e AR21 em solução aquosa. Na sequência, uma vez finalizada a avaliação do tratamento homogêneo, passou-se ao estudo dos POA heterogêneos.

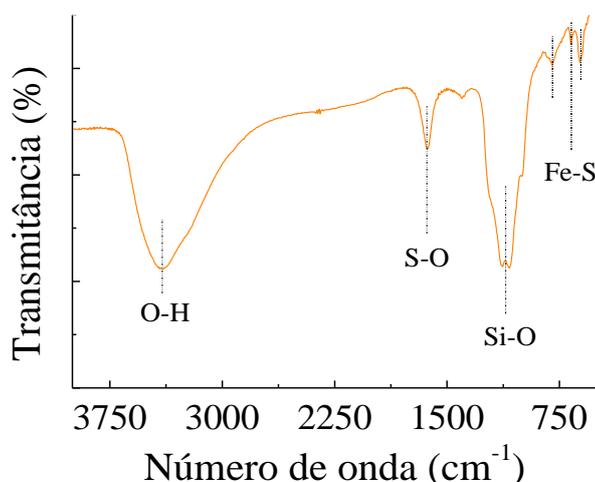
4.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS HETEROGÊNEOS

Anterior ao processo de degradação empregando a pirita comercial como fonte de ferro heterogênea, foi realizada a caracterização do material. A seguir estão descritos tanto os resultados da etapa de análise estrutural do catalisador, bem como os obtidos nos ensaios de degradação da solução aquosa contendo a mistura dos corantes têxteis em estudo.

4.3.1 Caracterização do catalisador

Após o processo de limpeza da pirita comercial, esta foi submetida a uma série de técnicas de caracterização. Primeiramente, a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foi utilizada para investigar os grupos funcionais presentes no catalisador, conforme pode ser observado no espectro de absorção apresentado na Figura 9.

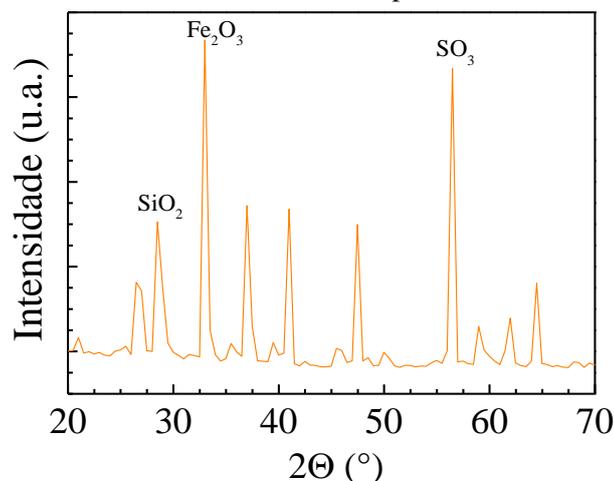
Figura 9 - Espectro de FT-IR da pirita bruta.



Fonte: a autora (2020).

A partir da Figura 9 foi possível constatar a presença de três picos característicos do mineral de ferro, definidos em 607, 670 e 795 cm⁻¹, os quais refletem os modos de alongamento das vibrações de Fe-S, estando de acordo com Farshchi, Aghdasinia e Khataee (2019). Segundo Kollias *et al.* (2019), a banda na região de 1109 cm⁻¹ corresponde ao alongamento assimétrico de grupos funcionais de silício, tais como o Si-O. Já Kalantary *et al.* (2019) afirmam que a banda em torno de 1625 cm⁻¹ é referente a ligações S-O do SO₄, formados na superfície do catalisador, que pode ser atribuída à oxidação de sulfetos pelas moléculas de oxigênio atmosférico. Por fim, pode-se constatar que a forte vibração em 3400 cm⁻¹ está associada à sobreposição de ligações do tipo O-H, produzidas principalmente por moléculas de água adsorvida quimicamente, conforme descrito por Zhang *et al.* (2020b). Na sequência, a técnica de difração de raios X foi utilizada a fim de avaliar as estruturas cristalográficas do material. O espectro obtido está exposto na Figura 10.

Figura 10 - Difratoograma de raios X da pirita comercial em pó.

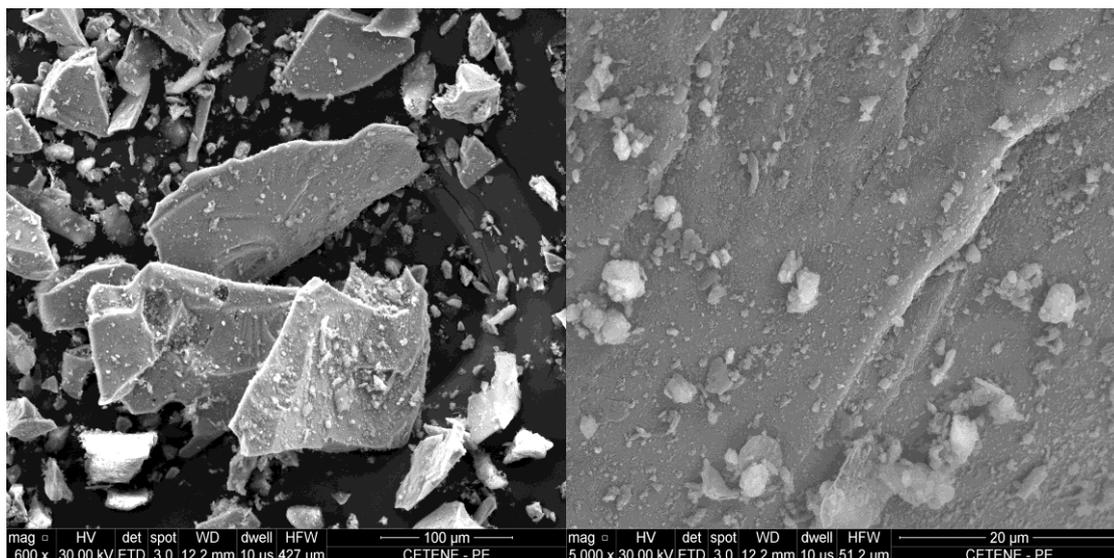


Fonte: a autora (2020).

Com base no difratograma apresentado na Figura 10, verificou-se uma série de picos em $28,42^\circ$, $33,00^\circ$, $37,10^\circ$, $41,03^\circ$, $47,50^\circ$, $56,48^\circ$, $59,01^\circ$, $61,52^\circ$ e $64,52^\circ$, os quais são indexados aos planos de reflexão (111), (200), (210), (211), (220), (311), (222), (023) e (321), correspondentes à fase cristalina cúbica da pirita. Kalantary *et al.* (2019) ao avaliar o mineral de ferro também através da técnica de DRX, afirmam que os picos situados em $28,42^\circ$ e $33,00^\circ$ estão associados à presença de SiO_2 e Fe_2O_3 , respectivamente.

É importante salientar que este mesmo perfil de difratograma foi observado por Venkateshalu *et al.* (2018) e Zeng *et al.* (2019) ao investigarem a estrutura cristalina desse mesmo material. Segundo os autores, os dados obtidos através do difratograma estão de acordo com os padrões de pirita pura, cujos valores foram publicados e distribuídos pelo *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)*, padrão 00-042-1340. Em seguida, a fim de analisar a morfologia da superfície do material, procedeu-se com análise em microscópio eletrônico de varredura (MEV). As imagens obtidas podem ser visualizadas na Figura 11.

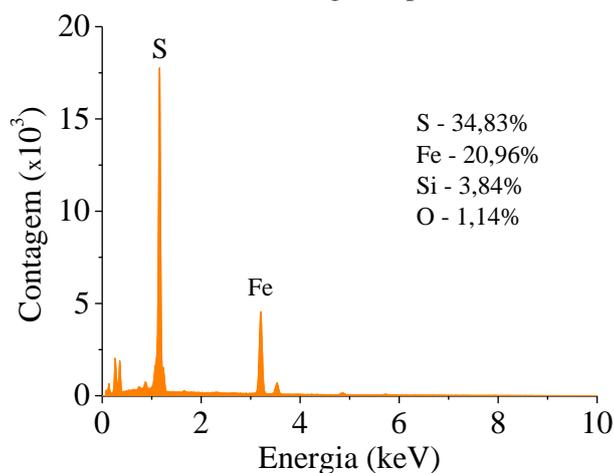
Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura da pirita: (a) ampliação de 600x e (b) 5000x.



Fonte: a autora (2020).

As imagens apresentadas na Figura 11 exibem uma distribuição não uniforme das partículas de FeS_2 , as quais apresentam formato irregular e superfície rugosa com fragmentos aderidos. Estes resultados estão coerentes com os dados reportados na literatura por Zeng *et al.* (2019) e Lian *et al.* (2019), em que também foi avaliada a morfologia do dissulfeto de ferro. Adicionalmente, para determinar os elementos presentes no material de ferro, foi realizada uma análise semiquantitativa de energia dispersiva (EDS). O resultado encontra-se apresentado na Figura 12.

Figura 12 - Análise semiquantitativa da pirita obtida através da técnica de energia dispersiva (EDS).



Fonte: a autora (2020).

O espectro de varredura contido na Figura 12 confirma a presença de picos correspondentes aos elementos Fe e S, revelando que os mesmos são majoritários no material. Com base na composição percentual dos átomos, estes estavam em uma proporção atômica de 1:1,7, evidenciando as moléculas de FeS_2 características da pirita. É importante salientar que a presença do pico em C se deve ao uso de fita condutora de carbono durante a preparação da amostra para a análise. Adiante, de modo a corroborar os dados obtidos por meio da técnica de EDS, uma análise química através da fluorescência de raios X foi realizada. Os dados confirmaram os teores de S e Fe, posto que foi detectada a presença de SO_3 e Fe_2O_3 em valores percentuais iguais a 37,69 e 20,89, respectivamente. Além disso, também foram identificadas pequenas quantidades de outros óxidos metálicos.

Consoante às análises de EDS, DRX e FT-IR, foi verificada a existência de óxido de silício com fração mássica próxima a 4,03%, o que indica uma possível contaminação da pirita por cristais de quartzo. Oliveira *et al.* (2019) também observaram a presença desta substância ao analisar a composição química de pirita grossa provenientes da mineração de carvão, constatando-se que 4,64% em peso de amostra correspondia ao SiO_2 .

Por último, foi realizada análise de adsorção/dessorção de N_2 , a qual mostrou que o mineral pirita apresentou área superficial igual $3,609 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, poros com diâmetro médio de 3,315 nm e volume de $0,004 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. A partir de tais resultados pode-se inferir a não porosidade da pirita e a baixa adsortividade do material. Ou seja, ficou evidenciado que a pirita não apresenta características favoráveis a mecanismos adsortivos, garantindo assim que a mesma irá atuar apenas como catalisador para o POA. Uma baixa área superficial específica de $3,99 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ foi também observada por Zhang *et al.* (2014) ao caracterizar através do método de BET a pirita a ser utilizada para remoção de nitrobenzeno em solução aquosa.

Assim sendo, após ser caracterizado, o material foi utilizado como fonte de ferro na degradação dos corantes têxteis em estudo, via reações de Fenton heterogêneo. Com isso, procurou-se avaliar a atividade catalítica do mineral, tendo em vista a possibilidade de recuperação e reutilização do ferro para fins de tratamento de efluentes industriais.

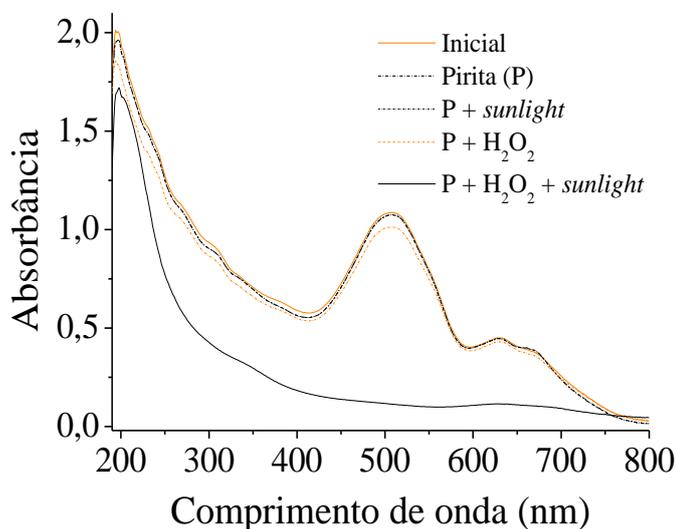
4.3.2 Estudo preliminar: atividade catalítica da pirita

Ensaio foram realizados a fim de investigar a utilização do sulfeto de ferro como catalisador da reação de degradação da solução dos corantes. À princípio, com base na

melhor condição determinada para o processo foto-Fenton homogêneo, uma suspensão contendo 200 mL da solução de trabalho (pH 3) e 0,2 g de pirita (<0,15 mm) foi agitada sob ausência de luz por um período de 30 min. Após quantificação da concentração no λ de 508 nm, foi verificado que não houve adsorção dos corantes por parte do catalisador, corroborando os resultados de adsorção/dessorção de N_2 apresentados e discutidos no item anterior. Na sequência, foram adicionados $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 ao sistema reacional, e por mais 60 min, a reação foi conduzida em reator *sunlight*.

Para destacar o contributo da radiação e do oxidante, testes de controle foram realizados conjuntamente. Em cada ensaio, transcorridos 30 min para o estabelecimento do equilíbrio adsorção/dessorção, a atividade catalítica da pirita foi avaliada em outras três condições, sendo elas: pirita, pirita + radiação *sunlight*, pirita + H_2O_2 (processo Fenton heterogêneo). Análogo ao processo foto-Fenton, foi utilizado o mesmo volume da solução de trabalho em pH ácido, bem como a mesma quantidade de catalisador. Os espectros de absorção para as condições supracitadas estão expostos na Figura 13.

Figura 13 - Espectros de UV/Vis para acompanhamento da degradação da mistura de corantes empregando pirita como fonte de ferro. Condições: pH = 3, [pirita] = $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e tempo = 60 min.



Fonte: a autora (2020).

Analisando a Figura 13, constatou-se que mesmo após 60 min, o emprego exclusivo da pirita sob ausência ou presença de radiação não foi capaz de degradar os contaminantes em questão, sugerindo que o sistema composto unicamente pelo catalisador não gerou espontaneamente os radicais reativos necessários para promover a oxidação. Por outro lado,

foi possível perceber que a introdução de H_2O_2 no sistema da pirita (processo Fenton) exerceu influência positiva na degradação, embora tenha sido observado um decaimento de apenas 6,12% com relação à concentração inicial no λ de 508 nm.

Já o efeito da irradiação se revelou ainda mais importante, visto que a eficiência da pirita foi maior quando utilizada no processo foto-Fenton, obtendo-se uma degradação de 97,80%. Segundo Zeng *et al.* (2019), a interação da radiação com a superfície da pirita origina pares de elétrons-lacuna capazes de acelerar a produção de $\text{HO}\cdot$ ativos e permitir uma conversão cíclica entre íons ferrosos e férricos, conforme já mencionado no item 4.2.

Em processos Fenton heterogêneos, alguns materiais servem como fonte para dissolução contínua de ferro, especialmente quando em soluções ácidas. Diante disso, a estabilidade de catalisadores é frequentemente avaliada de acordo com a quantidade de ferro lixiviado no meio de reação (EMÍDIO; HAMMER; NOGUEIRA, 2020). Sendo assim, as soluções pós-tratamento foram analisadas em espectrômetro de absorção atômica, e então verificou-se a lixiviação de ferro por parte da pirita, conforme já preconizado por He *et al.* (2016).

As concentrações de ferro dissolvido, em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, foram iguais a 0,27 (pirita), 0,30 (pirita + radiação *sunlight*), 0,66 (pirita + H_2O_2) e 1,76 (pirita + H_2O_2 + radiação *sunlight*). Com isso, percebeu-se que embora a quantidade de ferro dissolvido não seja significativa quando comparada à concentração inicial do ferro na pirita, pode-se sugerir que o mecanismo de degradação dos corantes não se deu de forma puramente heterogênea. Desse modo, infere-se que talvez a disponibilidade de ferro em solução possa ter contribuído com reações homogêneas. Observou-se ainda que a utilização de H_2O_2 foi capaz de produzir uma maior quantidade de ferro lixiviado, sobretudo quando associado à radiação. Podendo, portanto, inferir que o uso de radiação realmente potencializa a geração de radicais $\text{HO}\cdot$ ativos, e estes, por sua vez, provocam uma maior lixiviação dos átomos de ferro.

De acordo com Oral e Kantar (2019), é importante salientar que 95% do ferro liberado em solução está na forma oxidada Fe^{3+} , e isso é resultado da oxidação do Fe^{2+} formado a partir do ataque de radicais hidroxilas na superfície da pirita. Além disso, conforme postulado por Moses e Herman (1991), os íons férricos liberados em solução também interagem com a superfície da pirita e formam íons Fe^{2+} . Estes são rapidamente oxidados, e deste modo, estabelece-se então o ciclo catalítico do ferro.

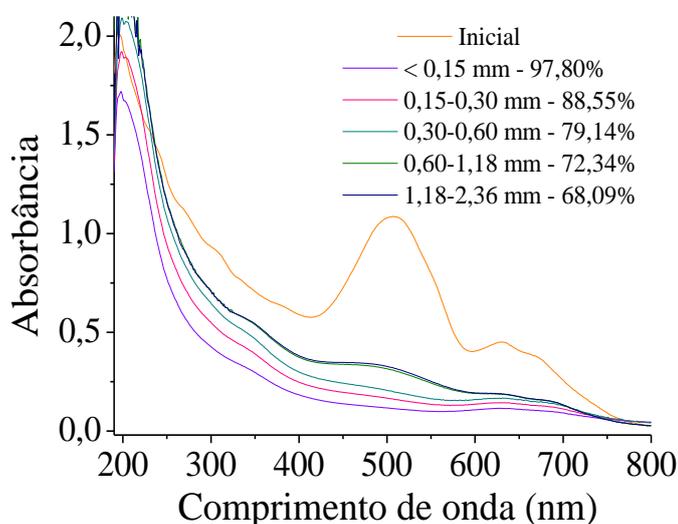
É válido comparar os resultados de eficiência obtidos tanto para o sistema foto-Fenton/*sunlight* em meio tão somente homogêneo (FeSO_4) como para o emprego da pirita.

Assim sendo, para as condições utilizadas até então, no que diz respeito à degradação, os processos permitiram alcançar resultados significativamente semelhantes, da ordem de 98,19 e 97,80%, respectivamente. Entretanto, uma vez que não foi constatada a remoção total da cor, estudos foram realizados a fim de se determinar condições operacionais mais adequadas para obtenção de um maior percentual de degradação.

4.3.3 Definição das condições operacionais

Tendo em vista que a reação de Fenton heterogênea ocorre na superfície da pirita, o tamanho das partículas do catalisador é um fator importante que deve ser analisado. Desta forma, a atividade catalítica do mineral foi avaliada variando a granulometria do material em intervalos de <0,15; 0,15-0,30; 0,30-0,60; 0,60-1,18 e 1,18-2,36 mm, conforme exposto na Figura 14.

Figura 14 - Espectros de absorção de UV/Vis para avaliação da influência da granulometria da pirita na eficiência do processo foto-Fenton. Condições: pH = 3, [pirita] = 1,0 g·L⁻¹, [H₂O₂] = 100 mg·L⁻¹ e tempo = 60 min.



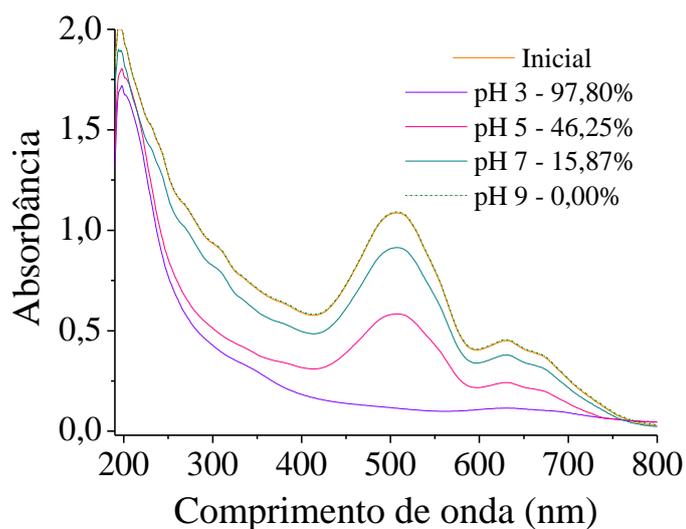
Fonte: a autora (2020).

Os dados apresentados na Figura 14 indicam que o desempenho da pirita para promoção da degradação dos corantes foi reduzido mediante o aumento do tamanho das partículas. Estes resultados estão em concordância com Cuevas-García *et al.* (2019) que afirmam existir uma diminuição na atividade catalítica quando se tem o aumento do tamanho de partículas metálicas, e que isto pode ser explicado em termos de área superficial. Uma outra justificativa para os dados obtidos diz respeito à concentração de ferro dissolvido, que

foi reduzida com o aumento da granulometria, apresentando valores de 1,76; 1,29; 0,56; 0,35 e 0,10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para os intervalos de tamanho de partículas supracitados, na mesma ordem. Sendo assim, de posse dos resultados, nos ensaios seguintes continuou-se a utilizar partículas de pirita menores que 0,15 mm, uma vez que em tal condição obteve-se o melhor resultado de eficiência do tratamento.

Sabe-se ainda que o pH da solução da reação é um fator importante que deve ser estudado. Uma vez que este parâmetro exerce influência nas características do catalisador, sobretudo em sua carga superficial, foram realizados ensaios em que a solução de trabalho foi degradada utilizando pH inicial igual a 3, 5, 7 e 9. Os resultados alcançados nestas condições estão mostrados na Figura 15.

Figura 15 - Espectros de UV/Vis para a mistura de corantes antes e após empregar o POA heterogêneo ao variar o pH inicial da solução de trabalho. Condições: $[\text{pirita}] = 1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e tempo = 60 min.



Fonte: a autora (2020).

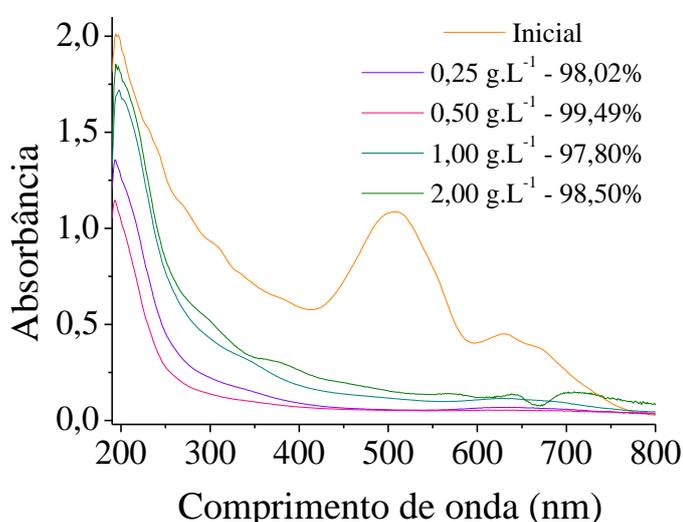
Com base na Figura 15, pode-se constatar que após 60 min de tratamento a descoloração da solução diminuiu com o aumento do pH, sendo obtido resultado satisfatório apenas em pH 3. Visto também que este parâmetro regula a taxa de produção do HO^\cdot , e que este radical é responsável pela quantidade de ferro disponível tanto na solução quanto na fase sólida, foram realizadas análises para determinação do ferro lixiviado.

Ao analisar a quantidade do metal presente na solução aquosa observou-se um decréscimo da sua concentração de 1,76 para 0,34 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ao variar o valor de pH de 3 para 9. Tendências semelhantes foram observadas por Rubeena *et al.* (2018), que ao degradar via

processo Fenton heterogêneo o corante vermelho ácido 1, tiveram a descoloração e a concentração de ferro disponível aumentadas com a acidez do meio reacional. Assim sendo, o valor de pH 3 continuou a ser utilizado nos experimentos subsequentes.

Logo após, o desempenho do processo de tratamento foi investigado com relação à quantidade de catalisador a ser utilizada. Nestes ensaios, a concentração de pirita foi variada entre 0,25 e 2,00 g·L⁻¹. Os resultados obtidos encontram-se expostos na Figura 16.

Figura 16 - Espectros de varredura para avaliação da eficiência do POA foto-Fenton/*sunlight* utilizando diferentes concentrações de pirita. Condições: pH = 3, [H₂O₂] = 100 mg·L⁻¹ e tempo = 60 min.



Fonte: a autora (2020).

De acordo com os dados apresentados na Figura 16, verificou-se que o desempenho do processo foto-Fenton foi melhorado ao aumentar a carga do catalisador de 0,25 para 0,50 g·L⁻¹, sobretudo para o λ de 194 nm. Todavia, o aumento da concentração de pirita de 0,50 até 2,00 g·L⁻¹ desfavoreceu a eficiência do tratamento, visto que os percentuais de degradação obtidos foram inferiores ao máximo de 99,49% observado. Este fato pode ter relação com a maior turbidez apresentada pelo sistema ao aumentar a quantidade de partículas de pirita, o que pode ter dificultado a penetração da radiação *sunlight*, conduzindo a menores rendimentos.

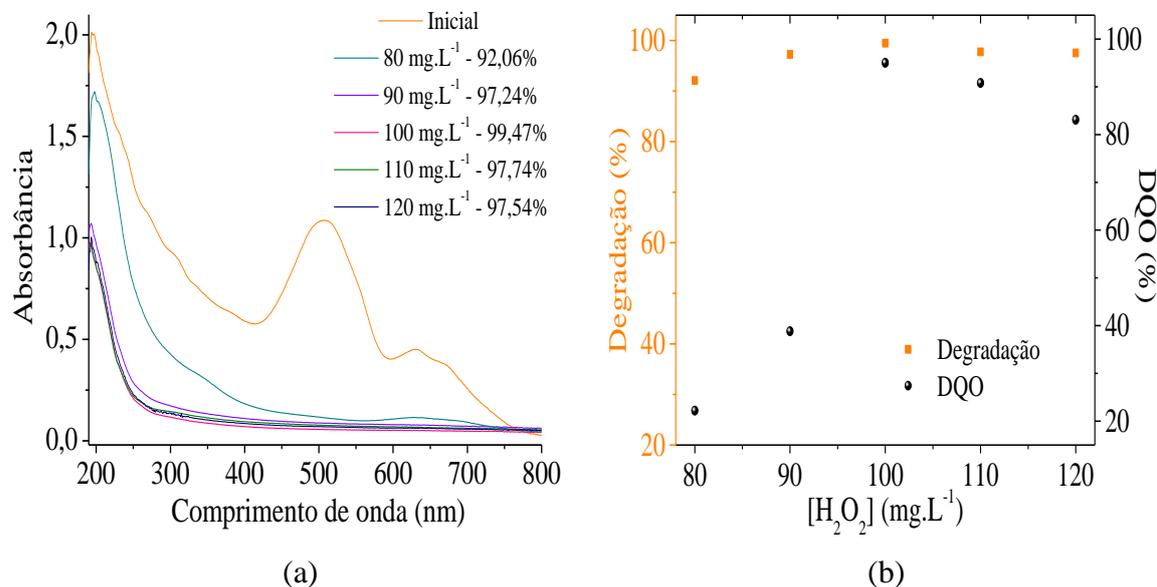
Nesse estudo, análises de ferro dissolvido mostraram que a quantidade desse metal lixiviado apresentou valores de 0,74; 1,31; 1,76 e 2,62 mg·L⁻¹, para as concentrações do mineral avaliadas, em ordem crescente. Isso indica que o acréscimo de íons de ferro livre desprendidos da superfície da pirita possibilitou uma maior produção de radicais hidroxilas

efetivos para o desenvolvimento de reações em fase homogênea, até uma concentração de $0,50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Estes resultados são pertinentes com os encontrados na literatura por Shaida *et al.* (2018) e Rubeena *et al.* (2018). Nesses trabalhos, independente das outras condições utilizadas, os autores também observaram que o aumento da concentração de pirita ocasionou a diminuição da degradação de diferentes corantes. Portanto, $0,50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de pirita foi utilizada nos estudos seguintes.

Em seguida, ao considerar a influência do mecanismo homogêneo da reação, e visto que a liberação do ferro é resultado da interação entre radicais hidroxilas e a superfície da pirita, procurou-se determinar a quantidade de H_2O_2 suficiente para condução de uma reação eficiente. Sendo assim, a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ inicial foi variada em valores de 80 a $120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e os resultados dos ensaios estão expostos na Figura 17. Ressalta-se que o desempenho do processo foi avaliado não somente pelo percentual de degradação, como também por meio da análise da conversão da DQO.

Figura 17 - Efeito da concentração inicial de H_2O_2 na eficiência da: (a) degradação e (b) conversão da DQO. Condições: $\text{pH} = 3$, $[\text{pirita}] = 0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e tempo = 60 min.



Fonte: a autora (2020).

Os dados apresentados na Figura 17(a) mostram que a degradação foi melhorada com a adição de oxidante até a concentração de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. À vista disso, sabe-se que o excesso de H_2O_2 causou o efeito de eliminação dos radicais hidroxilas, com formação de espécies menos reativas, o que diminuiu a eficiência do tratamento. Além do mais, a maior quantidade

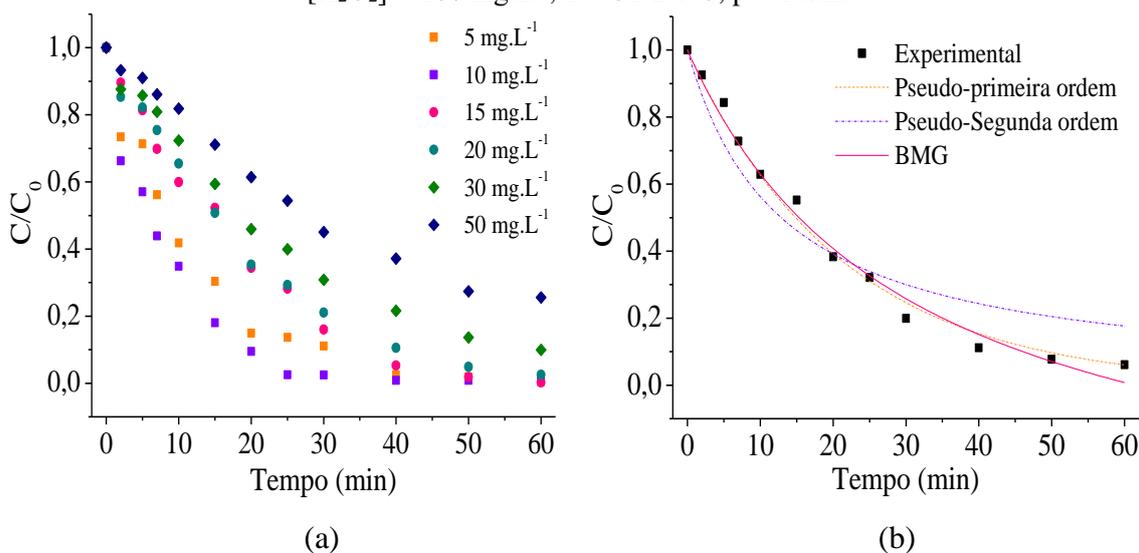
de ferro lixiviado foi observada na referida concentração, apresentando o valor de $1,29 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Através da Figura 17(b), é verificado ainda que os valores de conversão da DQO seguiram o mesmo perfil da degradação, variando entre 22,21% e 95,03%, ao utilizar de 80 a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do reagente, com posterior redução até 83,09%, fazendo uso de H_2O_2 em uma concentração de $120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A partir desses resultados foi estabelecido que $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 continuaria a ser empregado nos ensaios subsequentes. Ressalta-se que não havia presença de H_2O_2 residual após 60 min de tratamento.

4.3.4 Acompanhamento cinético

Com base nas condições operacionais estabelecidas na etapa anterior, a cinética reacional do processo foto-Fenton com utilização da pirita foi monitorada para diferentes concentrações iniciais dos contaminantes. Assim sendo, as curvas de decaimento e os ajustes aos modelos podem ser visualizados na Figura 18. De modo análogo ao estudo realizado no item 4.2.3, apenas a concentração de $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ foi escolhida para análise das curvas com os modelos.

Figura 18 - (a) Efeito da concentração inicial da solução de corantes na eficiência do processo foto-Fenton heterogêneo sob radiação *sunlight*. (b) Ajuste cinético aos modelos BMG, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para $[\text{corantes}] = 15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Condições: $\text{pH} = 3$, $[\text{pirita}] = 0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 31 \pm 1^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$.



Fonte: a autora (2020).

Através da Figura 18(a) verifica-se que a taxa de decaimento dos corantes em solução é mais acentuada ao utilizar as concentrações iniciais de 5 e $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Já para concentrações

de 20 a 50 mg·L⁻¹ nota-se um pequeno decréscimo da eficiência, que deve estar relacionado ao fato das condições experimentais utilizadas terem sido otimizadas para 15 mg·L⁻¹ de cada corante. Constata-se ainda que o comportamento cinético da degradação exposto na Figura 18(a) não apresentou alteração no seu perfil ao empregar o mineral pirita como catalisador heterogêneo da reação em qualquer condição.

Por fim, ao analisar a Figura 18(b) observa-se que dentre os modelos avaliados os de pseudo-primeira ordem e BMG representam bem os dados experimentais. Na Tabela 4 estão apresentados os percentuais de degradação alcançados para todas as condições analisadas, bem como os parâmetros resultantes da aplicação dos modelos cinéticos avaliados.

Tabela 4 - Dados da degradação da mistura dos corantes, parâmetros cinéticos e coeficientes de regressão linear para os modelos propostos.

[Corantes] (mg·L ⁻¹)	Degradação (%)	Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem		BMG		
		k ₁ (min ⁻¹)	R ²	k ₂ (mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	R ²	1/m (min ⁻¹)	1/b	R ²
5	99,58	0,12	0,98	0,03	0,94	0,19	1,22	0,98
10	99,18	0,08	0,98	0,02	0,94	0,17	1,16	0,98
15	99,74	0,05	0,99	0,01	0,92	0,05	1,50	0,99
20	97,47	0,05	0,99	0,02	0,91	0,05	1,53	0,99
30	90,07	0,04	0,99	0,02	0,94	0,04	1,57	0,99
50	74,45	0,02	0,99	0,00	0,96	0,02	1,65	0,99

* BMG = Behnajady, Modirshahla e Ghanbary

Fonte: a autora (2020).

Ao analisar a Tabela 4 foi verificado que o aumento da concentração inicial de corante exerce influência negativa sobre a taxa de velocidade da reação. Segundo Hayati *et al.* (2020), estes resultados podem ser reflexos da formação de subprodutos, da desativação dos locais ativos na superfície da pirita, e da diminuição do fluxo luminoso, visto a dificuldade de penetração da luz. Ainda por meio da Tabela 4, constata-se que os dados são mais bem descritos pelos modelos de pseudo-primeira ordem e BMG, os quais apresentaram coeficientes de regressão linear análogos e superiores a 0,98.

Resultados semelhantes foram observados por Khataee, Gholami e Sheydaei (2016) quando estudaram a degradação do corante laranja reativo 29 em solução aquosa através do sistema Fenton/pirita. Para diferentes concentrações do contaminante, os autores realizaram um estudo cinético aplicando modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, além do proposto por BMG. Ao final dos experimentos foi demonstrado uma maior

adequabilidade dos dados ao primeiro modelo mencionado ($R^2 = 0,99$), seguido do modelo de BMG ($R^2 = 0,91$). Desse modo, após o estudo cinético, passou-se a etapa de avaliação da reutilização do catalisador.

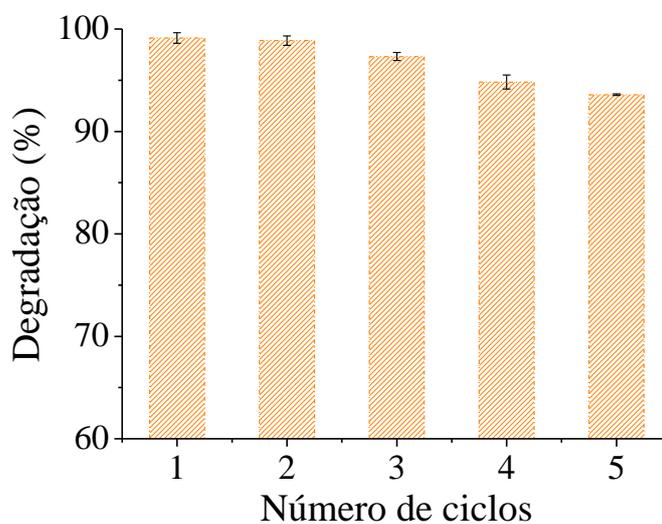
Ao comparar os parâmetros cinéticos obtidos para os processos homogêneo (item 4.2.3) e heterogêneo, verificou-se que os valores de k_1 , k_2 e $1/m$ alcançados ao fazer uso do sulfato ferroso em solução mostraram-se de 2 a 6 vezes superiores aos apresentados quando se empregou a pirita. Propõe-se que a decomposição catalítica do H_2O_2 foi desacelerada em meio heterogêneo, podendo ser explicada com base nas limitações difusionais comuns a esse tipo de sistema, as quais implicam em uma lenta liberação de íons de ferro para a fase líquida.

Com relação à produção industrial de efluentes, é importante destacar que o fato do processo homogêneo apresentar uma maior eficiência nos primeiros minutos de tratamento pode ser considerado algo atraente. Por outro lado, no que diz respeito à máxima capacidade de oxidação, o processo foto-Fenton heterogêneo apresentou valores mais elevados, indicando que o emprego de pirita é capaz de conduzir a resultados mais satisfatórios quanto o POA homogêneo. Além disso, o catalisador heterogêneo apresenta a vantagem da reutilização, fato este analisado a seguir.

4.3.5 Ensaios de reutilização do catalisador

Tendo em vista a dissolução do ferro da superfície do catalisador durante o processo foto-Fenton, a capacidade de reutilização da pirita é um fator importante que deve ser avaliado, especialmente do ponto de vista econômico para uso em escala industrial a longo prazo. Neste estudo, a estabilidade e reutilização do mineral foram testadas através de ensaios fotocatalíticos em cinco ciclos consecutivos de tratamento. As condições experimentais foram análogas as do acompanhamento cinético, salientando-se que o catalisador foi utilizado sem qualquer modificação química entre os ciclos. Os resultados estão ilustrados na Figura 19.

Figura 19 - Comportamento de reutilização da pirita na degradação fotocatalítica da mistura de corantes em solução aquosa. Condições: pH = 3, [pirita] = 0,5 g·L⁻¹, [H₂O₂] = 100 mg·L⁻¹ e tempo = 60 min.



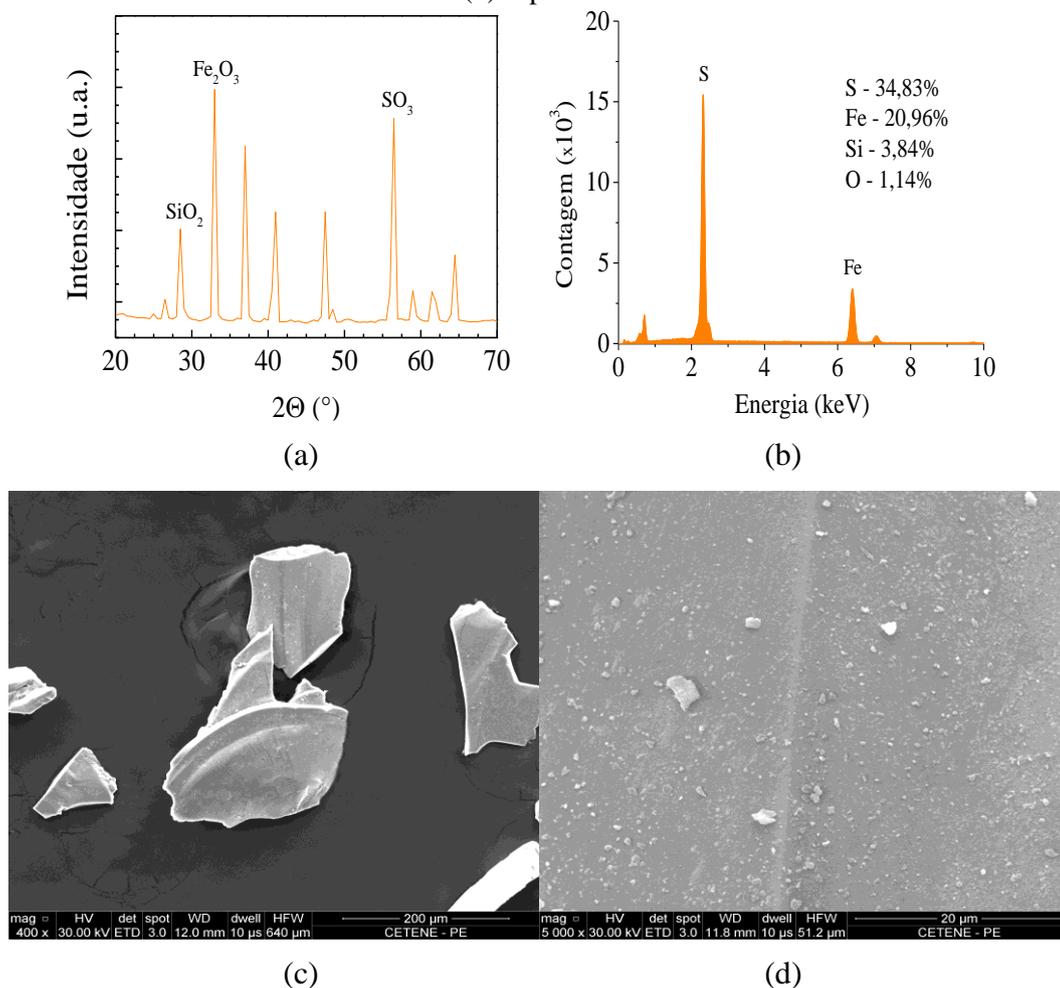
Fonte: a autora (2020).

A partir da Figura 19, sob condições adequadas, observa-se que não houve decaimento significativo na atividade fotocatalítica do sistema após os ciclos. Isso demonstra a estabilidade do catalisador na degradação da solução de corantes em estudo, o qual exibiu redução de apenas 5,53% durante os cinco testes, atingindo 93,59% no quinto experimento.

Posto que a massa inicial de catalisador em cada ciclo foi mantida constante, essa redução pode ser atribuída à diminuição gradual da atividade catalítica da pirita. À vista disso, a análise de adsorção/dessorção de N₂ da pirita utilizada após os ciclos mostrou uma redução da área superficial de 3,61 para 2,42 m²·g⁻¹. Portanto, pode ter ocorrido o bloqueio de sítios catalíticos livres na superfície do material, podendo estar relacionado com as reações de oxidação do catalisador, assim como com as etapas de lavagem e secagem do material antes de cada reciclo. Além disso, Diao *et al.* (2017) afirmam que a perda de eficiência em ciclos sucessivos pode ser atribuída também à dissolução da pirita em condições ácidas, mais especificamente em pH 3.

Observou-se ainda que o ferro lixiviado decresceu de 1,29 a 0,98 mg·L⁻¹ do primeiro ao quinto ciclo. Contudo, comparado ao valor inicial de 0,5 g·L⁻¹ de pirita utilizada em cada ensaio, esse resultado indica que uma porção expressiva de ferro permaneceu na estrutura do material, permitindo assim seu uso em sucessivas aplicações catalíticas. Em seguida, a pirita pós-tratamento foi também caracterizada por meio das técnicas de DRX, MEV-EDS e FRX (Figura 20).

Figura 20 - (a) Difratograma de raios X da pirita utilizada. Microscopia eletrônica de varredura da pirita após processo de degradação: (c) ampliação de 400x e (d) 5000x, com (b) espectro EDS.



Fonte: a autora (2020).

A partir do difratograma (Figura 20(a)) observa-se uma mudança de cristalinidade que pode estar relacionada à compensação das fases texturais da pirita. Por sua vez, as imagens microscópicas (Figura 20(c) e (d)) mostram que a estrutura morfológica da pirita exibiu uma menor quantidade de partículas aderidas na superfície do material, após o seu uso como catalisador. Já o espectro de EDS (Figura 20 (b)) exibe um deslocamento na posição dos picos, embora não tenha apresentado qualquer diferença na composição semiquantitativa do mineral antes e após utilização no POA.

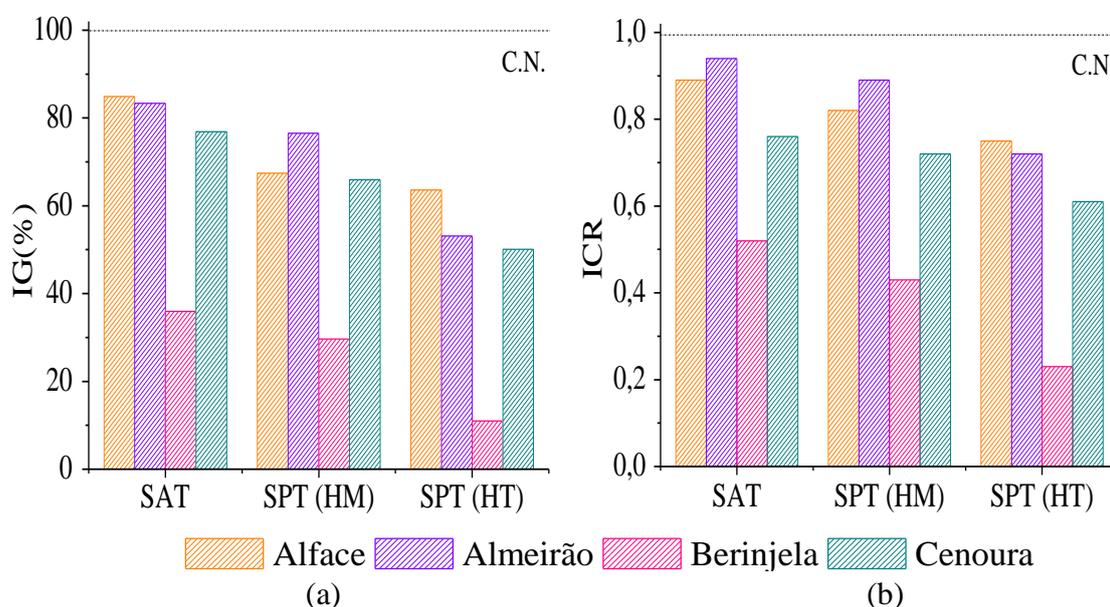
No entanto, por meio dos resultados de FRX, embora pouco significativo, verificou-se que os teores de S e Fe decresceram para 36,27 e 20,89%, respectivamente. Essa pequena redução observada ao comparar com o material antes do uso (item 4.3.1) pode ser atribuída à lixiviação ocorrida durante o processo de degradação. Assim sendo, de forma geral, os resultados demonstram que a pirita pode ser reutilizada no processo foto-Fenton para

tratamento de corantes têxteis em solução aquosa, por pelo menos 5 ciclos. Após avaliação da eficiência e otimização do processo foto-Fenton heterogêneo, incluindo o estudo de reutilização do catalisador, passou-se à etapa de avaliação da toxicidade dos POA homogêneo e heterogêneo fazendo uso das condições mais eficientes.

4.4 AVALIAÇÃO DA ECOTOXICIDADE

Nesta etapa, foi avaliado se as amostras após serem submetidas aos processos podem causar algum tipo de efeito toxicológico à diferentes organismos. Primeiramente, os testes foram realizados frente às sementes de alface (*Lactuca sativa*), almeirão (*Cichorium intybus*), berinjela (*Solanum melongena*) e cenoura (*Zanahoria brasílica irecê*). Para tal, analisou-se a germinação e o crescimento radicular de cada espécie após exposição à água destilada (controle negativo) e às soluções da mistura dos corantes antes e após tratamento. Os resultados dos ensaios obtidos para os índices de germinação (IG) e de crescimento radicular (ICR) podem ser observados na Figura 21, ressaltando-se que não houve germinação das sementes expostas à solução de ácido bórico (controle positivo).

Figura 21 - Análise gráfica dos valores de (a) IG (%) e (b) ICR para a amostra inicial de corantes (SAT) e a tratada através do POA homogêneo (SPT_{HM}) e heterogêneo (SPT_{HT}).



Fonte: a autora (2020).

Ao analisar as Figuras 21 (a) e (b) verifica-se que a germinação e o crescimento radicular de todas as espécies foram inferiores ao controle negativo (CN), indicando que a solução de corantes antes e após os tratamentos apresentaram um certo nível de toxicidade.

Além disso, a amostra inicial apresentou valores de IG e ICR mais elevados que as amostras tratadas, revelando que o processo foto-Fenton conferiu um possível efeito tóxico, afetando o desenvolvimento natural das sementes. Resultado semelhante foi obtido por Borba *et al.* (2019) ao avaliar a fitotoxicidade do corante índigo carmin antes e após submissão ao processo foto-Fenton frente a sementes de alface.

Em estudo anterior desenvolvido por Zheng *et al.* (2019), os autores afirmam que o ferro necessário para condução das reações de Fenton é prejudicial às atividades celulares de plantas, e que o acúmulo deste metal na sua raiz causa a inibição do crescimento. Desse modo, foi realizado um ensaio em que se submeteu as sementes a uma solução contendo $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e pirita nas mesmas concentrações utilizadas para degradar as soluções. Constatou-se que essas soluções apresentaram um certo nível de toxicidade, visto que inibiram tanto a germinação quanto o crescimento de todas as espécies estudadas. No entanto, conforme mencionado por Rede *et al.* (2016), apenas a presença de íons metálicos de ferro não justifica os efeitos fitotóxicos observados nas sementes.

Com base no exposto, sugere-se que neste trabalho, embora a degradação tenha alcançado percentuais superiores a 98%, a aplicação do POA gerou produtos intermediários tóxicos, conforme também observado por Maniakova *et al.* (2020) e Wang *et al.* (2020a). Por fim, ainda ao analisar a Figura 21, pode-se afirmar que de um modo geral, dentre as espécies estudadas, a berinjela foi a que apresentou maior sensibilidade aos contaminantes e aos compostos formados.

De acordo com os critérios estabelecidos por Young *et al.* (2012), uma vez que os valores de ICR foram inferiores a 0,8, a berinjela, assim como a cenoura tiveram seu crescimento interrompido quando expostas à SAT, SPT_{HM} e SPT_{HT} . Já as sementes de alface e almeirão mostraram-se menos sensíveis aos tratamentos. Baseado na classificação dos autores citados, essas espécies não sofreram efeitos tóxicos significativos ($0,8 < \text{ICR} < 1,2$) apenas quando submetida à solução SPT_{HM} . De um modo geral, observa-se que o tratamento heterogêneo apresentou um maior potencial inibitório para o desenvolvimento das sementes estudadas quando comparado ao processo homogêneo.

Continuando a avaliação dos efeitos de toxicidade frente a diferentes organismos, as mesmas soluções antes e após submissão ao processo foto-Fenton (homogêneo e heterogêneo) foram submetidas a testes frente as bactérias *Escherichia coli* e *Salmonella enteritidis*. Deste modo, foi considerado o percentual de crescimento dos microrganismos

inoculados em conjunto com as amostras supracitadas. A avaliação se deu com base nos dados da densidade óptica a 600 nm (DO₆₀₀), estando os resultados dispostos na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados da DO₆₀₀ média e do percentual de crescimento das bactérias *Escherichia coli* e *Salmonella enteritidis* para avaliação da toxicidade da solução de corantes antes e após submissão aos POA homogêneo e heterogêneo.

Amostra	<i>Escherichia coli</i>		<i>Salmonella enteritidis</i>	
	Média DO ₆₀₀ ± σ	Crescimento (%)	Média DO ₆₀₀ ± σ	Crescimento (%)
Controle	0,193±0,007	100,00	0,188±0,013	100,00
SAT	0,150±0,010	77,72	0,101±0,072	54,01
SPT _{HM}	0,010±0,011	5,18	0,004±0,003	2,13
SPT _{HT}	0,084±0,006	43,26	0,006±0,007	3,47

* SAT = Solução antes do tratamento; SPT = Solução pós-tratamento, HM = homogêneo; HT = heterogêneo

Fonte: a autora (2020).

Analisando a Tabela 5 verifica-se que as amostras antes e após os tratamentos via POA inibiram o crescimento das bactérias, dado que os percentuais observados para este parâmetro foram inferiores ao obtido para o controle (água). Constata-se também que assim como verificado nos ensaios com sementes, a amostra antes do tratamento apresentou menor toxicidade que as amostras tratadas, demonstrando que os produtos formados a partir das reações de Fenton foram prejudiciais ao desenvolvimento bacteriano de ambas as espécies. Santos *et al.* (2020) ao avaliar a toxicidade de uma solução de fármacos tratada através do POA foto-Fenton, perceberam que o ferro presente em solução também colaborou para a morte celular das bactérias *E. coli* e *S. enteritidis*. Finalmente, diferente do que foi observado para as sementes, a inibição do crescimento das cepas microbianas foi maior para a solução tratada com o processo foto-Fenton homogêneo do que com o mesmo processo utilizando fonte de ferro heterogênea. Isto pode ter relação com a maior quantidade de ferro dissolvido disponível na amostra degradada após submissão ao POA homogêneo.

Na sequência, no que diz respeito à investigação da ecotoxicidade por meio de ensaios utilizando a *Biomphalaria glabrata*, a avaliação da mortalidade dos organismos se deu através da ausência de movimentos, liberação de hemolinfa e ausência de batimentos cardíacos. Após 8 dias consecutivos, não foi observada mortalidade dos organismos ao utilizar água filtrada/declorada como controle negativo, nem quando expostos à solução inicial de corantes (SAT). No entanto, verificou-se que a sobrevivência dos moluscos foi afetada quando utilizadas as soluções SPT_{HM} e SPT_{HT}. Nesses ensaios constatou-se que 75,0

e 85,5% dos moluscos que entraram em contato com as respectivas amostras permaneceram vivos. Para o controle positivo, não houve sobrevivência da espécie.

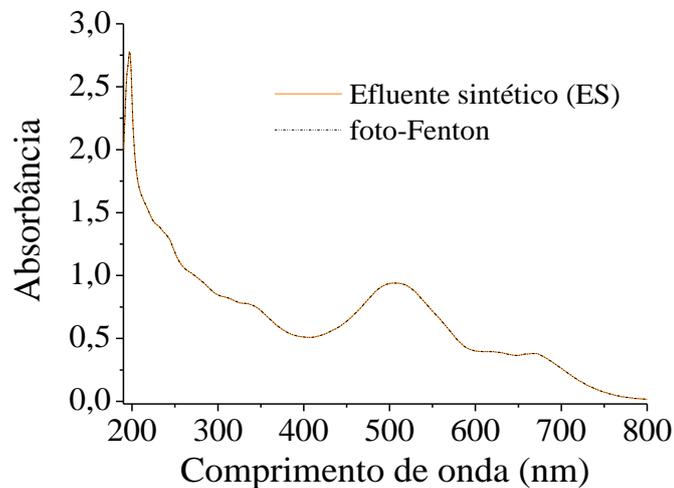
De acordo com Abel (1989), ensaios empregando *Artemia salina* são viáveis para avaliar a contaminação ambiental e qualidade da água. Com base nisso, esse tipo de microcrustáceo foi também utilizado na avaliação ecotoxicológica. Por meio dos resultados obtidos, para as amostras antes e após os tratamentos não foi verificada mortalidade de nenhum dos indivíduos que entraram em contato com as soluções. Esse resultado indica que a *A. salina* não apresentou sensibilidade às soluções tratadas via processo foto-Fenton, diferente do que ocorreu com os outros organismos analisados. Contudo, resultados como estes não foram observados por Fernandes *et al.* (2018) ao tratar o corante vermelho disperso 343 via processo Fenton. Os pesquisadores constataram que as soluções após serem submetidas à degradação, sob diferentes condições experimentais, conferiram níveis de mortalidade de 0 a 45% para a espécie de camarão. Desse modo, passou-se a etapa de avaliação da eficiência do processo foto-Fenton (homogêneo e heterogêneo) na degradação da mistura dos corantes têxteis em estudo presentes em efluente sintético.

4.5 TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO

De modo a correlacionar o presente estudo com a situação real de uma indústria de segmento têxtil, a segunda fase da pesquisa consistiu na aplicação dos processos foto-Fenton homogêneo e heterogêneo para degradação de efluente têxtil sintético (ES), cuja composição foi apresentada no item 3.1. Esta solução de trabalho, quando preparada, apresentou pH em torno de 7, com DQO igual a 1381,75 mg O₂·L⁻¹. Este resultado está de acordo com a literatura, visto que Garcia-Segura *et al.* (2018) afirmam que os efluentes de indústrias têxteis apresentam valores de DQO por volta de 250 e 1400 mgO₂·L⁻¹.

Os ensaios de degradação foram conduzidos de modo a verificar se os tratamentos empregados são capazes de atuar reduzindo não apenas as concentrações dos corantes como também a DQO. Primeiramente, os experimentos foram realizados com base nas condições operacionais estabelecidas na fase anterior para o sistema homogêneo, em que foram utilizadas [Fe] (na forma de FeSO₄·7H₂O) e [H₂O₂] iguais a 4 e 100 mg·L⁻¹, respectivamente; enquanto o pH da solução do ES foi ajustado para 3. Na Figura 22 está apresentado o espectro de UV/Vis para o ES antes e após a submissão ao tratamento homogêneo.

Figura 22 - Espectro de UV/Vis para o efluente sintético antes e após submissão ao processo foto-Fenton/*sunlight* com fonte de ferro homogênea. Condições: pH = 3, [Fe] = 4 mg·L⁻¹, [H₂O₂] = 100 mg·L⁻¹ e tempo = 60 min.



Fonte: a autora (2020).

Através da Figura 22 pode ser verificado que o ES apresentou um espectro de UV/Vis com máximo de absorbância em 508 nm, semelhante à solução aquosa. Isto permitiu a quantificação do mesmo antes e após o tratamento por meio da curva analítica utilizada neste estudo. Constatou-se ainda ao analisar a referida figura que as condições estabelecidas para o tratamento da solução aquosa não foram eficientes para promover a degradação do ES. Além disso, não foi observada redução da DQO.

Esses fatos podem estar relacionados à complexidade da matriz, necessitando, portanto, de um novo estudo para determinação de condições experimentais adequadas. Para tal, avaliou-se novamente o POA homogêneo, variando-se a [Fe], a [H₂O₂] e o tempo, com o pH inicial do ES ajustado para 3. Na Tabela 6 estão apresentados os resultados desse estudo.

Tabela 6 - Resultados da degradação do ES empregando o POA foto-Fenton homogêneo em diferentes concentrações de [Fe] e [H₂O₂].

[Fe] (mg·L ⁻¹)		4	8	12
[H ₂ O ₂] (mg·L ⁻¹)	Tempo (min)	Degradação (%)		
300	60	50,72	48,13	41,22
	120	72,68	73,40	60,85
	180	84,76	84,50	84,65
600	60	52,15	49,51	52,14
	120	74,18	75,76	67,16
	180	87,27	87,57	88,87
900	60	64,66	65,76	66,69
	120	89,99	89,38	93,23
	180	94,49	95,76	94,64

Fonte: a autora (2020).

Analisando a Tabela 6 verifica-se que ao triplicar a [H₂O₂] utilizada no estudo inicial foi possível promover a degradação do ES. No entanto, melhores resultados foram alcançados com o emprego de uma concentração igual a 900 mg·L⁻¹ do oxidante, com eficiência superior a 94% após 180 min de tratamento. Constata-se ainda que a variação do ferro não foi significativa para a degradação após esse período de exposição, demonstrando que uma [Fe] de 4 mg·L⁻¹ pode ser aplicada obtendo-se bom rendimento.

Contudo, sabe-se que esses resultados são inferiores aos obtidos para o tratamento da solução aquosa, o que fez com que estudos adicionais fossem realizados aumentando a concentração do agente oxidante utilizado, visto que após esse período de tempo não foi verificada a presença de peróxido de hidrogênio residual. Desse modo, foram feitos testes empregando [H₂O₂] de 1200 e 1500 mg·L⁻¹, [Fe] = 4 mg·L⁻¹ em um tempo de 3 h. Verificou-se que para ambas as concentrações de H₂O₂ utilizados não houve aumento da eficiência do POA foto-Fenton homogêneo. Neste caso, mesmo sendo constatado H₂O₂ remanescente ainda disponível para reação, é importante frisar que o aumento do tempo de tratamento não é uma alternativa economicamente justificável, sobretudo quando atrelado ao aumento da quantidade de reagente, e conseqüentemente do custo. Diante de tais observações, deu-se prosseguimento com os estudos utilizando [H₂O₂] = 900 mg·L⁻¹, [Fe] = 4 mg·L⁻¹ e pH = 3.

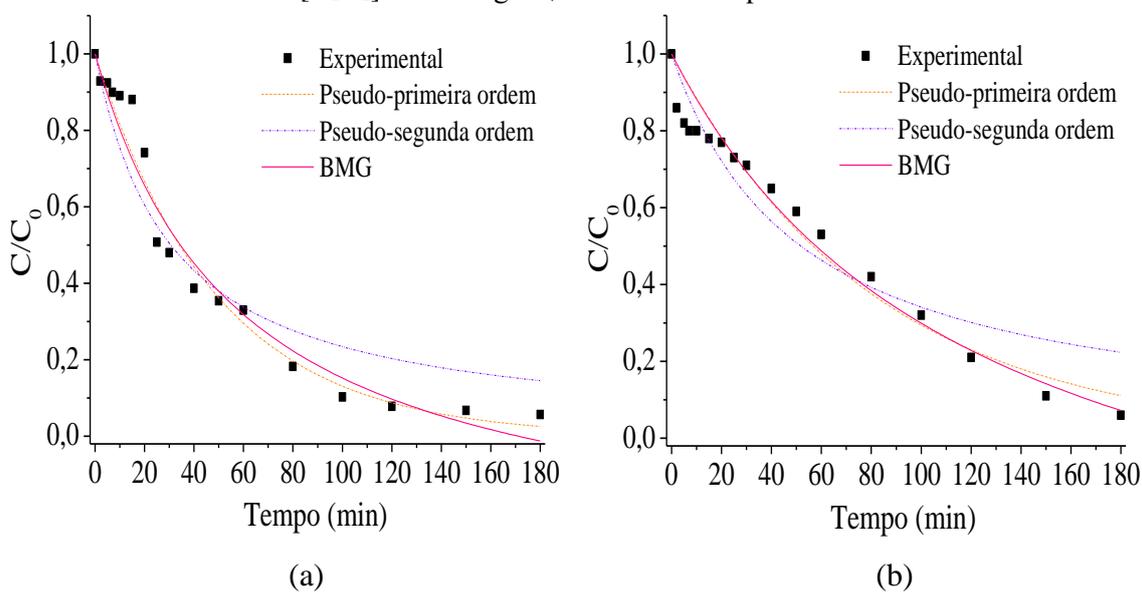
De posse dos resultados obtidos, foi avaliada a eficiência do tratamento do ES fazendo uso do processo foto-Fenton heterogêneo, empregando pirita como fonte de ferro. Para tal, utilizou-se 0,5 g·L⁻¹ do catalisador, [H₂O₂] = 900 mg·L⁻¹ e pH = 3. Constatou-se que

após 180 min de tratamento no comprimento de onda de 508 nm alcançou-se uma degradação de 94,34%. Além disso, pode-se afirmar que o resultado é semelhante aos dados obtidos para o processo homogêneo, indicando assim que o FeSO_4 e a pirita são catalisadores eficientes para promover a degradação do ES.

No entanto, os tratamentos aplicados foram eficientes apenas para degradar a coloração do ES em estudo, uma vez que só foi possível reduzir cerca de 5% da DQO. Sendo assim, as análises realizadas demonstraram que o emprego dos POA homogêneo e heterogêneo não seguiu o mesmo comportamento da solução aquosa para o ES. Tais resultados podem novamente ser atribuídos a complexidade da matriz utilizada, mostrando a necessidade de maiores estudos.

Na sequência, foi monitorada a cinética dos processos, acompanhando a descoloração da solução através do comprimento de onda de 508 nm. As curvas de decaimento da concentração estão apresentadas na Figura 23.

Figura 23 - Acompanhamento da degradação do efluente sintético através dos processos (a) homogêneo e (b) heterogêneo, com ajuste cinético aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e BMG. Condições: pH = 3, $[\text{Fe}] = 4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 900 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 31 \pm 1^\circ\text{C}$ e $p = 1 \text{ atm}$.



Fonte: a autora (2020).

Ao observar a Figura 23 verifica-se que tanto para o processo homogêneo quanto para o processo heterogêneo, os modelos de pseudo-primeira ordem e BMG se ajustaram bem aos dados experimentais. Pode-se constatar ainda um decaimento da concentração dos corantes um pouco mais acentuado para o POA homogêneo. A seguir, na Tabela 7, estão

apresentados os resultados dos coeficientes de regressão linear, bem como as constantes cinéticas de cada modelo.

Tabela 7 - Dados da degradação da mistura dos corantes, parâmetros cinéticos e coeficientes de regressão linear para os modelos propostos, empregando foto-Fenton homogêneo e heterogêneo.

Foto-Fenton	Degradação (%)	Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem		BMG*		
		k (min⁻¹)	R²	k (mg⁻¹·min⁻¹)	R²	1/m (min⁻¹)	1/b	R²
Homogêneo	94,34	0,020	0,97	0,002	0,92	0,023	1,337	0,96
Heterogêneo	94,21	0,012	0,95	0,001	0,91	0,013	1,560	0,95

* BMG = Behnajady, Modirshahla e Ghanbary

Fonte: a autora (2020).

A partir dos dados da Tabela 7 pode-se verificar que o processo foto-Fenton homogêneo apresentou constante de velocidade maior do que o processo heterogêneo, confirmando o perfil de decaimento observado anteriormente na Figura 23. No entanto foi constatado que após os 180 min de tratamento atingiu-se percentuais de degradação semelhantes. Com relação aos coeficientes de regressão linear, pode-se observar que os 3 modelos avaliados descreveram bem os dados experimentais, contudo os modelos de pseudo-primeira ordem e BMG são mais adequados, visto que os valores de R² obtidos foram iguais ou superiores a 0,95.

Uma vez realizado o estudo dos tratamentos via POA para efluente sintético, foi avaliada a eficiência desse tipo de tratamento frente a amostras reais.

4.6 TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL REAL

Visto o bom rendimento apresentado pelo processo foto-Fenton no tratamento de corantes em solução aquosa e em matriz têxtil sintética, nesta fase da pesquisa foi avaliada a eficiência da aplicação do referido POA em efluentes têxteis oriundos de uma ETE de lavanderia têxtil. Em todos os ensaios propostos, procurou-se por meio do tratamento fotoquímico reduzir a coloração das amostras do efluente real bruto (ERB) e do efluente real tratado (ERT). Para isso, primeiramente, foram realizadas análises físico-químicas para conhecimento das características dos efluentes citados, cujos resultados encontram-se dispostos na Tabela 8.

Tabela 8 - Caracterização físico-química dos efluentes têxteis avaliados.

Parâmetro	ERB	ERT
pH	6,4	4,7
Turbidez (NTU)	380,0	20,9
DQO (mgO ₂ ·L ⁻¹)	1309	278,6
DBO (mgO ₂ ·L ⁻¹)	169,7	45,9
Condutividade (mS·cm ⁻²)	5600	5500
Sólidos sedimentáveis (mL·L ⁻¹)	0,4	<0,1
Sólidos totais (mg·L ⁻¹)	5767	4257
Sólidos totais voláteis (mg·L ⁻¹)	1236	716,0
Sólidos totais fixos (mg·L ⁻¹)	4532	3541
Sólidos suspensos totais (mg·L ⁻¹)	445,0	1,0
Cloretos (mg·L ⁻¹)	82,5	39,0
Cádmio (mg·L ⁻¹)	< 0,2	< 0,2
Chumbo (mg·L ⁻¹)	2,6	1,2
Cobre (mg·L ⁻¹)	0,7	0,3
Ferro (mg·L ⁻¹)	21,8	10,5
Manganês (mg·L ⁻¹)	24,9	21,6
Níquel (mg·L ⁻¹)	< 0,4	< 0,4
Zinco (mg·L ⁻¹)	< 0,4	< 0,4

* ERB = Efluente real bruto, ERT = Efluente real tratado

Fonte: a autora (2020).

A partir da Tabela 8 pode-se verificar que o pH do ERB se situou próximo à neutralidade, enquanto o ERT exibiu um caráter ácido. Este, por sua vez, encontra-se fora da faixa de lançamento (entre 5 e 9) prevista pela legislação brasileira (BRASIL, 2011), necessitando, portanto, de ajuste para que seja lançado no corpo receptor. Para o ERB, observa-se ainda uma alta turbidez, relacionada à presença de corantes e partículas suspensas; que teve seu valor diminuído em 94,5% após submissão do efluente aos tratamentos convencionais empregados pela indústria em questão.

Ainda analisando a Tabela 8, pode-se observar elevadas condutividades elétricas para os efluentes bruto e tratado, que podem ser atribuídas à quantidade de sólidos totais e eletrólitos, tais como os ânions cloretos derivados dos sais que são utilizados nas etapas de produção têxtil. Ainda com relação aos sólidos, a baixa quantidade de partículas sedimentáveis pode ser explicada pela etapa prévia de gradeamento ao qual o ERB foi submetido para retirada de material particulado oriundo de tecidos antes da coleta, mostrando mais uma vez a eficiência da ETE.

No que diz respeito a DQO, para o ERB, pode-se constatar um elevado teor de matéria orgânica, estando em conformidade com o apresentado por Garcia-Segura *et al.*

(2018). Pode-se afirmar ainda que a água residual bruta ao apresentar uma relação DBO/DQO igual a 0,13, mostrou-se de baixa biodegradabilidade, visto que esta razão foi inferior a 0,40 (BARROS *et al.* 2020). Este fato está relacionado à utilização de sabões, surfactantes e outros compostos químicos, tais como os corantes, pelas indústrias do setor têxtil. Por outro lado, os valores de DQO e DBO para o ERT apresentaram-se bem menores em relação ao mesmo efluente na forma bruta, com redução de 78,72% e 72,95%, respectivamente. Isto mostra a eficiência do tratamento convencional frente a esses parâmetros.

Por fim, ao analisar a Tabela 8 é possível verificar que dentre os metais dissolvidos, os valores de chumbo e manganês encontram-se além do padrão de lançamento requerido pela Resolução N° 430/2011 do CONAMA (BRASIL, 2011), tanto para o ERB quanto para o ERT. Já o ferro também apresentou valores superiores aos níveis exigidos apenas para o ERB; enquanto os demais metais analisados (Cd, Cu, Ni e Zn) não apresentaram resultados acima do permitido pela legislação supracitada tanto para o ERB quanto para o ERT.

Além dos parâmetros avaliados e dispostos na Tabela 8, foi realizada uma análise referente aos aspectos visuais dos efluentes. Nesse sentido, o ERB apresentou uma intensa coloração azul, enquanto o ERT se mostrou esverdeado. O método utilizado na pesquisa para determinação do índice de cor exibiu coeficientes de absorção iguais a 99 m^{-1} (DFZ_{436nm}), 95 m^{-1} (DFZ_{525nm}) e 122 m^{-1} (DFZ_{620nm}) para o ERB, e 9 m^{-1} (DFZ_{436nm}), 6 m^{-1} (DFZ_{525nm}) e 5 m^{-1} (DFZ_{620nm}) para o ERT. Esses valores não estão em concordância com os 7, 5 e 3 m^{-1} exigidos pela legislação alemã (Anhang 38, Allgemeinen Rahmen Abwasser VwV) para lançamento de efluentes. Isso mostra a necessidade de tratamentos mais eficientes no que diz respeito a questão da cor. Vale ressaltar que esta norma foi utilizada para avaliação do parâmetro cor, posto que a legislação brasileira, a esse respeito, não especifica limites aceitáveis para emissão de águas residuais em corpos hídricos.

Sendo assim, levando em consideração as legislações pertinentes ao descarte de resíduos aquáticos, e de acordo com as características não conformes apresentadas pelos efluentes em estudo, estes foram submetidos ao POA foto-Fenton.

4.6.1 Tratamento via foto-Fenton do efluente real bruto

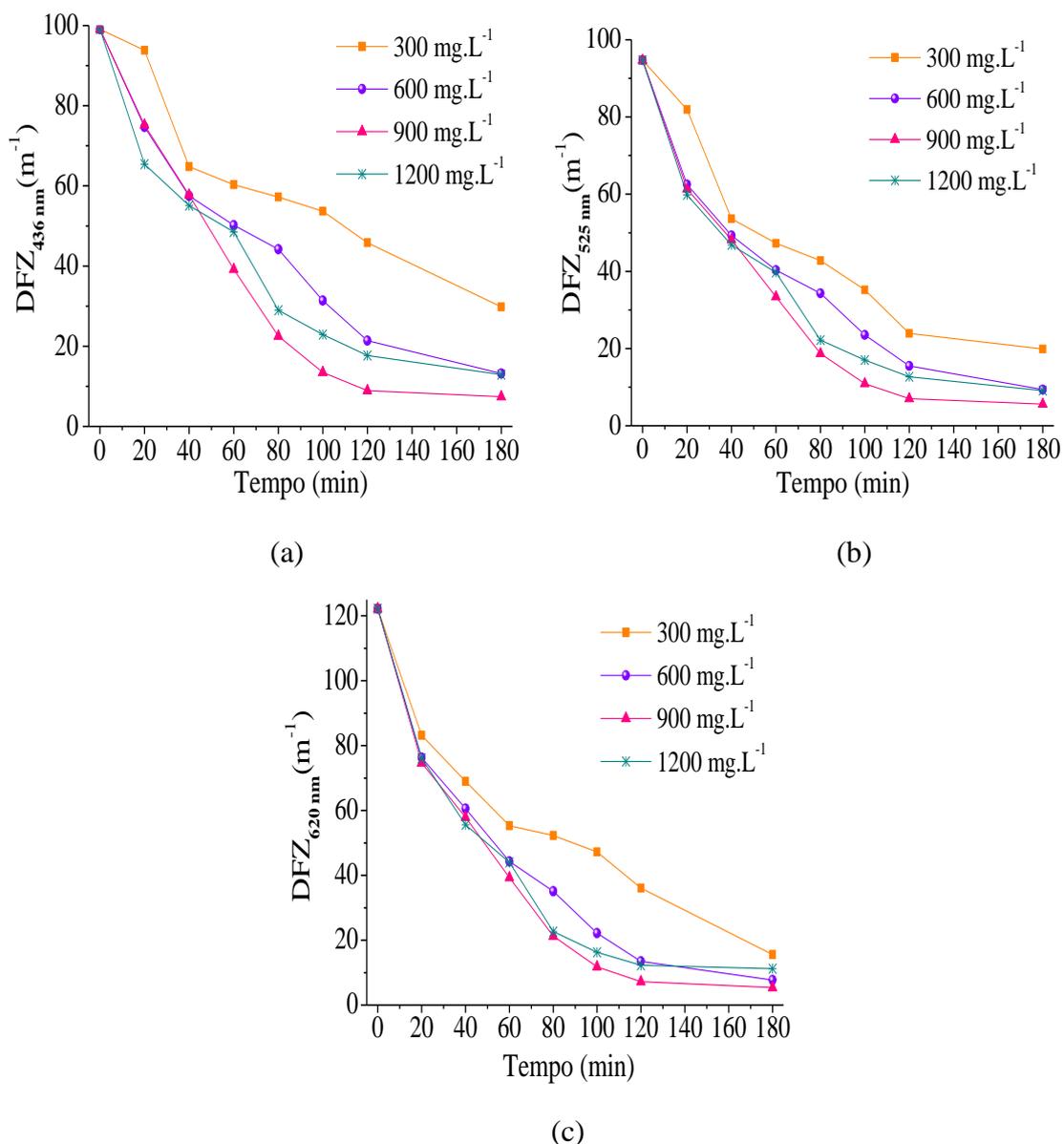
Visando atender aos padrões requeridos para descarte de águas residuárias industriais, ensaios foram propostos para reduzir a coloração e a concentração da DQO das amostras. Com relação a cor, esta deve ser reduzida em níveis de 92,93% (DFZ_{476nm}), 94,74% (DFZ_{525nm}) e 97,54% (DFZ_{620nm}) para atendimento dos limites de descarga alemães citados anteriormente. À princípio, a degradação foi avaliada via processo foto-Fenton homogêneo. Para tal, utilizou-se uma [H₂O₂] de 900 mg·L⁻¹, estabelecida previamente no estudo para o ES, sem adição de qualquer fonte de ferro, tendo em vista a presença deste metal na matriz utilizada.

Sendo assim, após 180 min de exposição à radiação *sunlight*, os coeficientes de coloração foram reduzidos a valores iguais a 37 m⁻¹ (DFZ_{436nm}), 22 m⁻¹ (DFZ_{525nm}) e 75 m⁻¹ (DFZ_{620nm}), correspondendo a reduções da ordem de 62,63%, 76,84% e 38,52%, respectivamente. Com isso, sugere-se que o ferro endógeno foi capaz de promover a descoloração da solução, embora não tenha atendido as reduções percentuais almejadas. Rodríguez *et al.* (2020) afirmam que o ferro dissolvido nos efluentes industriais encontra-se, em sua maioria, na forma de íons férricos, que apresenta atividade catalítica inferior às espécies de Fe²⁺. Deste modo, visando atingir os resultados requeridos, o processo foi avaliado utilizando ferro exógeno.

Para tal, foi adicionada uma quantidade de FeSO₄·7H₂O, correspondente à uma concentração de 4 mg·L⁻¹ de ferro. Para um mesmo período de tratamento observou-se um aumento na eficiência de descoloração, constatado pelos índices DFZ, que foram iguais a 7, 6 e 5 m⁻¹ para os λ de 436, 525 e 620 nm, em respectivo. A superioridade dos resultados demonstra que o acréscimo de íons ferrosos é necessário para melhorar a efetividade do processo foto-Fenton.

No entanto, por meio das condições experimentais utilizadas, não foi possível atender aos padrões de lançamento de efluentes. Sendo assim, outros três ensaios independentes foram realizados variando a [H₂O₂] inicial em valores de 300, 600 e 1200 mg·L⁻¹. Ao decorrer do tratamento, alíquotas foram retiradas em tempos pré-estabelecidos e o decaimento dos níveis de DFZ para todas as condições, inclusive para a de 900 mg·L⁻¹ de H₂O₂, podem ser observados na Figura 24. É importante frisar que para o ERB a [Fe] não foi estudada, visto que no estudo do ES percebeu-se a não significância desta variável para valores acima de 4 mg·L⁻¹.

Figura 24 - Influência da concentração inicial de H_2O_2 no decaimento da coloração do efluente real monitorada através dos índices (a) $\text{DFZ}_{436\text{nm}}$, (b) $\text{DFZ}_{525\text{nm}}$ e (c) $\text{DFZ}_{620\text{nm}}$. Condições: $\text{pH} = 3$ e $[\text{Fe}] = 4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.



Fonte: a autora (2020).

Com base na Figura 24 verifica-se que para os primeiros 40 min de tratamento não houve diferença significativa entre as concentrações de 600 a 1200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Entretanto, após esse período, o perfil de decaimento indica que a utilização de uma $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 900 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ conduz aos melhores resultados de descoloração. Na Tabela 9, para todas as condições avaliadas, encontram-se apresentados os índices de cor obtidos, bem como os valores de DQO alcançados após 180 min.

Tabela 9 - Resultados dos coeficientes DFZ e DQO alcançados para diferentes $[H_2O_2]$ visando a descoloração do ERB através do POA foto-Fenton homogêneo.

$[H_2O_2]$ ($mg \cdot L^{-1}$)	DFZ (m^{-1})			$H_2O_{2(res)}$ ($mg \cdot L^{-1}$)	DQO ($mgO_2 \cdot L^{-1}$)
	436 nm	525 nm	620 nm		
300	30	20	16	0,00	915,40
600	13	9	8	0,00	854,61
900	7	6	5	0,00	649,59
1200	13	9	11	716,12	-

* $H_2O_{2(res)} = H_2O_2$ residual

Fonte: a autora (2020).

Ao analisar a Tabela 9, no que diz respeito à descoloração do efluente, observa-se que a utilização do oxidante exibiu um ponto de máximo ao fazer uso de $900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio, com redução de cor da ordem de 92,53% (DFZ_{436nm}), 94,09% (DFZ_{525nm}) e 95,58% (DFZ_{620nm}). Isto indica que o emprego de uma menor ou maior quantidade de H_2O_2 que $900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ confere um efeito negativo ao sistema. Utilizando este mesmo reagente, tendência semelhante foi observada por Soares *et al.* (2017) na descoloração de um efluente têxtil através da peroxidação fotoassistida por radiação UV-C. Os autores relatam que a taxa de descoloração aumentou significativamente com a disponibilidade de H_2O_2 até uma concentração de $1344 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, apresentando perda de eficiência ao empregar o oxidante em quantidades superiores.

Com relação a DQO, o uso de $900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de H_2O_2 conseguiu promover uma maior redução da matéria orgânica, convertendo cerca de 50,37%, enquanto a DBO do efluente tratado atingiu um valor de $145,64 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, ou seja, apenas 14,18%. Por fim, como pode ser observado na Tabela 9, foi verificada uma elevada quantidade remanescente de H_2O_2 após 180 min de reação ao utilizar inicialmente $1200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ do oxidante. Isto impossibilitou a determinação da DQO, dado que a presença do reagente interfere diretamente na análise.

Deste modo, a partir dos resultados apresentados demonstra-se que os padrões de lançamento exigidos pelas legislações ambientais não foram obedecidos ao empregar apenas o POA foto-Fenton como forma de tratamento. No que diz respeito à descoloração do efluente, de acordo com a norma alemã já mencionada, a eficiência foi quase atingida. Entretanto, o processo não foi capaz de reduzir a DBO de maneira satisfatória, conduzindo a um resultado bem abaixo do 60% de remoção, estabelecido pela Resolução 430/2011 do CONAMA (BRASIL, 2011).

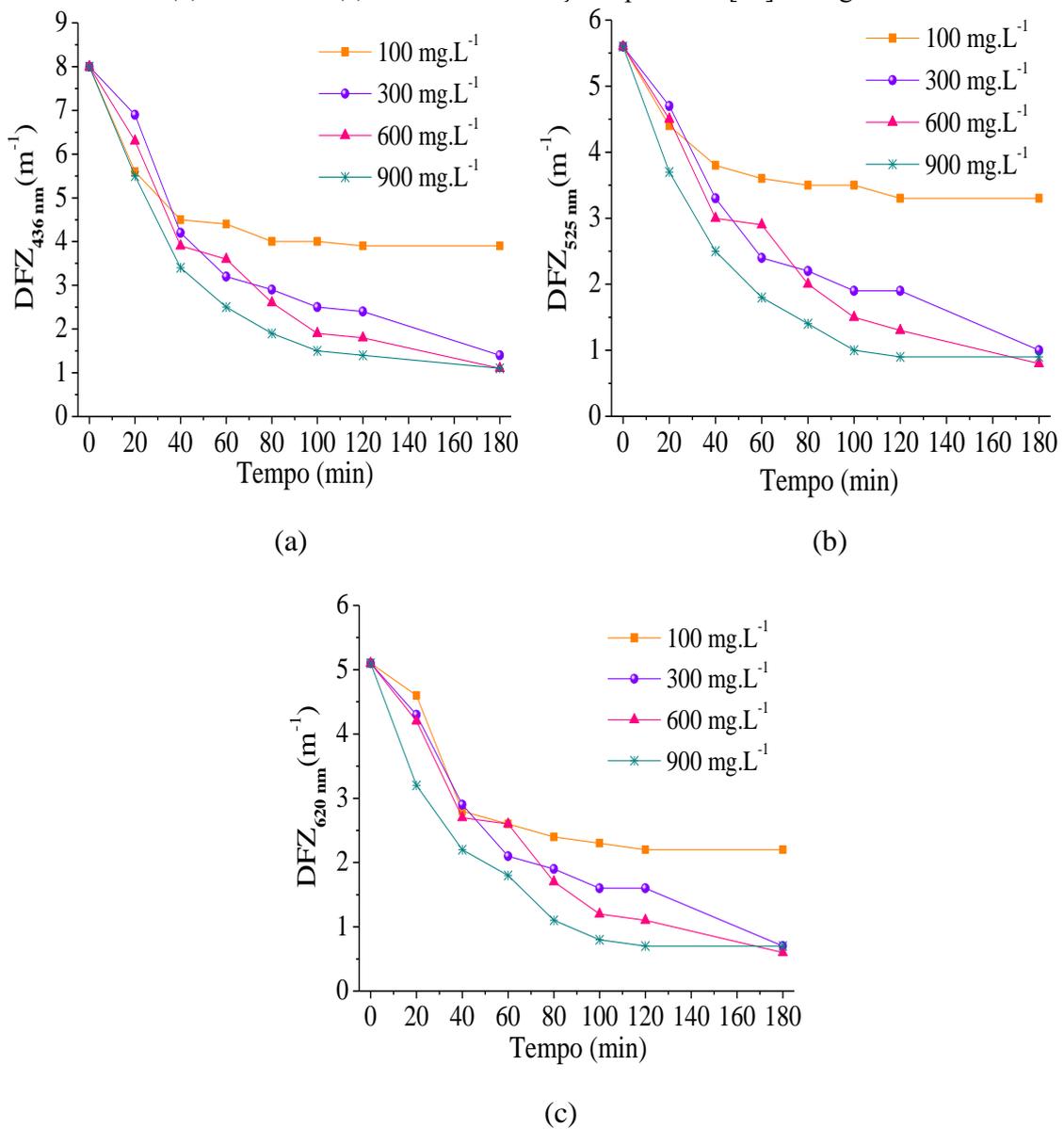
Além do mais, é importante mencionar a precipitação observada no decorrer dos ensaios, com depósito de lodo no fundo do vaso de reação. Após o tratamento, obteve-se uma quantidade de sólidos suspensos totais (SST) igual a $410 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, evidenciando que o fenômeno de coagulação se sobressaiu ao POA homogêneo. Sendo assim, o processo foto-Fenton, nas

condições experimentais avaliadas, mostrou ser um método de tratamento pouco eficiente para remediação do efluente têxtil em estudo, se utilizado como única etapa de tratamento. Contudo, ao analisar os resultados de degradação e os obtidos a partir da caracterização dos efluentes, sugere-se que a combinação entre o processo foto-Fenton e os tratamentos convencionais podem levar a obtenção de resultados que atendam a todos os parâmetros analisados. Diante do exposto, optou-se por também expor o ERT ao POA foto-Fenton a fim de melhorar as condições finais da água residuária a ser descartada no corpo receptor.

4.6.2 Tratamento via foto-Fenton do efluente real tratado

Essa avaliação foi realizada visando melhorar sobretudo o parâmetro de cor, uma vez que este não foi atendido quando o efluente real foi tratado apenas com os processos convencionais. Para cumprimento dos limites de descarga alemães, com base nos valores iniciais de cor, para o ERT, esta deve ser reduzida em 12,50% (DFZ_{476nm}), 10,71% (DFZ_{525nm}) e 46,43% (DFZ_{620nm}), a fim de atingir os níveis de 7, 5 e 3 m⁻¹ requeridos para os respectivos coeficientes. Sendo assim, baseado nos resultados obtidos para o ERB, o tratamento do ERT via processo foto-Fenton também se deu mediante adição de ferro exógeno, em uma concentração de 4 mg·L⁻¹ de ferro, novamente com a adição de FeSO₄·7H₂O. Procurou-se então avaliar a concentração inicial do H₂O₂ em valores entre 100 e 900 mg·L⁻¹. Durante 180 min, alíquotas foram retiradas em diferentes tempos para obtenção do decaimento da coloração através dos coeficientes DFZ, conforme exposto na Figura 25.

Figura 25 - Influência da concentração inicial de H_2O_2 na descoloração de efluente têxtil previamente tratado, com monitoramento cinético através dos índices (a) $\text{DFZ}_{436\text{nm}}$, (b) $\text{DFZ}_{525\text{nm}}$ e (c) $\text{DFZ}_{620\text{nm}}$. Condições: $\text{pH} = 3$ e $[\text{Fe}] = 4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.



Fonte: a autora (2020).

Através da Figura 25 constata-se a eficiência do POA foto-Fenton/*sunlight* como método de polimento ao tratamento realizado na estação de tratamento da indústria têxtil, visto que os padrões de cor exigidos pela legislação alemã foram alcançados já nos primeiros 40 min de tratamento, para todas as concentrações de H_2O_2 avaliadas. Sendo assim, após esse período determinou-se os parâmetros SST, DQO e DBO para a amostra tratada com o uso de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 . Além disso, a fim de avaliar também os resultados de degradação da matéria orgânica ao final dos 180 min de tratamento, os parâmetros supracitados foram estipulados para todas as condições estudadas. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados da determinação do H₂O₂ residual, avaliação da biodegradabilidade e concentração de sólidos suspensos totais (SST) ao variar a concentração inicial de H₂O₂.

[H ₂ O ₂] ₀ (mg·L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] _{res} (mg·L ⁻¹) 40 min	DQO (%)		DBO (%)		SST (mg·L ⁻¹)		DBO/DQO	
		40	180	40	180	40	180	40	180
		min	min	min	min	min	min	min	min
100	7,12	2,35	2,98	10,26	11,76	0,6	0,6	0,15	0,15
300	265,63	-	9,07	-	20,13	0,6	0,5	-	0,14
600	550,21	-	18,88	-	49,13	0,6	0,3	-	0,10
900	892,10	-	19,35	-	52,88	0,5	0,3	-	0,10

Fonte: a autora (2020).

A partir da Tabela 10 observa-se que não foi possível obter resultados de degradação da matéria orgânica que justifiquem a extensão do tempo de reação para 180 min ao utilizar uma concentração inicial de H₂O₂ de 100 mg·L⁻¹. Isto pode ser constatado ainda através da relação DBO/DQO, mostrando que a biodegradabilidade do efluente permaneceu inalterada. Com relação ao ganho total de eficiência ao fazer o uso associado dos processos físico-químicos e foto-Fenton por um período de 40 min, foi possível alcançar concentrações de DQO e DBO iguais a 272,05 e 41,19 mgO₂·L⁻¹, correspondendo a uma redução de 79,22 e 75,73% de DQO e DBO, respectivamente.

Ainda ao observar a Tabela 10 verifica-se que embora o aumento da quantidade de H₂O₂ tenha permitido obter melhores rendimentos ao final de 180 min, sobretudo para as concentrações de 600 e 900 mg·L⁻¹, isso não demonstra ser uma alternativa adequada do ponto de vista econômico. Além disso, observa-se um decréscimo da biodegradabilidade, indicando que os produtos formados sob essas condições apresentam caráter recalcitrante. É importante ressaltar que para as [H₂O₂] de 300 a 900 mg·L⁻¹ não foi possível estimar os valores da matéria orgânica no menor tempo, visto a elevada quantidade residual do reagente.

Por fim, é importante destacar que embora pouco significativo, a aplicação do processo foto-Fenton conseguiu promover o aumento da razão DBO/DQO de 0,13 para 0,15; passando ainda o valor de SST de 1,0 para 0,6 mg·L⁻¹. A partir disso, conclui-se que o tratamento do ERT utilizando o POA como etapa complementar ao tratamento convencional mostrou-se eficiente não só para descoloração, ao apresentar remoção da ordem de 43,75% (DFZ_{436nm}), 32,14% (DFZ_{525nm}) e 50,00% (DFZ_{620nm}), como também para o aumento da biodegradabilidade do efluente têxtil.

Em estudo desenvolvido por GilPavas, Dobrosz-Gómez e Gómez-Garcia (2017), embora de posse de um efluente têxtil com características diferentes ao do presente trabalho, os autores mostraram ser possível melhorar a biodegradabilidade de 0,21 para 0,74 ao combinar o

processo de coagulação/floculação com o POA foto-Fenton. A partir disso, sugere-se melhorias nas condições operacionais do tratamento proposto visando alcançar resultados ainda melhores, aumentando dessa forma a fração biodegradável, posto que esta continua bem abaixo do 0,40 considerado ideal por Barros *et al.* (2020).

4.6.3 Tratamento via foto-Fenton heterogêneo do efluente real bruto e tratado

Uma vez avaliada a eficiência do processo foto-Fenton homogêneo para tratamento do ERB e do ERT, semelhante ao estudo para a solução aquosa e o ES, passou-se à aplicação do POA nesses efluentes com fonte de ferro heterogênea. Para isso, a pirita foi utilizada como catalisador da reação, e o H_2O_2 foi empregado em concentrações iguais a 900 e 100 $mg \cdot L^{-1}$ para tratamento dos respectivos efluentes, tendo em vista os resultados obtidos para o processo homogêneo. A reação se deu em meio ácido ($pH = 3$) por um período de 180 min.

A eficiência do processo foi analisada com base nos coeficientes de cor (DFZ) e DQO. Ao final do tratamento proposto não foram obtidos resultados consistentes, provavelmente devido as condições experimentais utilizadas no processo homogêneo não se adequarem ao tratamento heterogêneo empregado no efluente real. Esse fato pode estar associado a alta complexidade desse tipo de matriz, fazendo-se necessário estudos mais detalhados em uma futura etapa desta pesquisa.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo realizado para tratamento de corantes têxteis através de POA permitiu comprovar a viabilidade das reações de Fenton. A respeito do processo foto-Fenton, ao empregar o catalisador da reação tanto em fase homogênea quanto heterogênea, foram alcançados dados satisfatórios. Estes, por sua vez, conduziram a conclusões adequadas e relevantes, as quais estão expostas a seguir. Além disso, ao longo do presente trabalho foi possível compreender uma série de novas possibilidades e vertentes para continuidade da pesquisa, estando ainda listadas neste item algumas sugestões.

5.1 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no presente estudo permitiram concluir que as reações de Fenton, catalisadas a partir de sulfato ferroso (FeSO_4) e o mineral pirita, apresentam-se viáveis para fins de tratamento de corantes têxteis avaliados presentes em solução aquosa. O processo Fenton foi capaz de promover a degradação dos corantes preto direto 22, vermelho direto 23, vermelho direto 227 e azul reativo 21 em mistura, no entanto, a condução dos ensaios sob radiação (processo foto-Fenton) se mostrou mais eficiente para esta finalidade, alcançando melhores resultados sobretudo ao utilizar radiação *sunlight*.

Ao analisar o comportamento das variáveis envolvidas no POA foto-Fenton/*sunlight* homogêneo (FeSO_4) e heterogêneo (pirita), constatou-se que a descoloração da solução de corantes é afetada pelas condições do meio reacional. Sendo assim, foi demonstrado que em meio ácido, sob concentrações adequadas dos catalisadores e agente oxidante (H_2O_2) foi possível alcançar um maior desempenho dos sistemas para fotodegradação da mistura de corantes têxteis após 60 min de tratamento. Além disso, verificou-se uma redução da matéria orgânica, dada pela determinação da DQO. Ressalta-se ainda que em solução aquosa, não houve diferença significativa entre os processos foto-Fenton empregando os diferentes catalisadores, demonstrando assim ser possível utilizar as duas fontes de ferro.

As análises de caracterização do mineral pirita permitiram constatar o teor de ferro presente na amostra, o qual foi condizente com o esperado para esse material. Além disso, a estabilidade da superfície fotocatalítica da pirita foi demonstrada após terem sido obtidos dados de descoloração reprodutíveis ao final de cinco ciclos de reutilização.

A cinética de descoloração dos corantes em meio aquoso através dos processos foto-Fenton utilizados apresenta uma maior velocidade de decaimento nos primeiros minutos,

deixando evidenciado o tratamento dos contaminantes através das reações de Fenton realiza-se em dois estágios. Para diferentes concentrações iniciais dos corantes, modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de Behnajady, Modirshahla e Ghanbary (BMG) descrevem satisfatoriamente os dados cinéticos.

Os testes de ecotoxicidade da solução aquosa contendo a mistura dos corantes têxteis revelaram o efeito tóxico das soluções tratadas através dos processos foto-Fenton/*sunlight* homogêneo e heterogêneo para as espécies avaliadas. Isso pode ser afirmado tendo em vista que o desenvolvimento de sementes (alface, almeirão berinjela e cenoura), bactérias (*Escherichia coli* e *Salmonella enteritidis*) e molusco (*Biomphalaria glabrata*) foi afetado. Sugere-se, portanto, que os corantes quando submetidos aos tratamentos foram oxidados formando compostos intermediários, não tendo sido obtida a completa conversão dos contaminantes em CO₂, H₂O e sais inorgânicos.

A aplicação dos POA homogêneo e heterogêneo para o efluente têxtil sintético (ES) se mostrou eficiente na degradação dos corantes presentes nesse tipo de matriz. No entanto, devido sua complexidade, o tratamento se deu em um maior tempo de exposição ao POA (180 min) quando comparado a solução aquosa. Além disso, foi possível perceber a necessidade de utilizar uma maior quantidade de oxidante para garantir a eficiência do tratamento.

Resultado semelhante foi observado ao empregar os POA no tratamento de efluentes têxteis reais, sendo constatada a viabilidade da utilização do processo foto-Fenton, sobretudo como etapa complementar aos tratamentos convencionais de coagulação/floculação. Essa etapa do estudo mostrou ainda que o tratamento empregando conseguiu melhorar a biodegradabilidade do efluente. Contudo, verificou-se a necessidade de estudos mais detalhados em relação a matrizes reais, a fim de se obter maiores rendimentos de degradação e consequentemente reduções mais satisfatórias da fração de compostos biodegradáveis.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho verifica-se a necessidade de aprimoramento da pesquisa. Desse modo, tem-se as seguintes sugestões:

- Avaliar mais detalhadamente as condições experimentais para aplicação do POA foto-Fenton como etapa preliminar de tratamento, a fim de se obter melhores rendimentos a respeito da descoloração de efluentes têxteis reais brutos em fase heterogênea utilizando pirita como catalisador;

- Obter, por meio de condições experimentais adequadas, maiores níveis de conversão da matéria orgânica, conduzindo à formação de compostos inertes ao meio ambiente;
- Investigar o emprego do POA foto-Fenton por meio da utilização de radiação solar natural, visando a aplicação real em estações de tratamento de efluentes de indústrias têxteis;
- Avaliar a aplicação do POA em função da sazonalidade do processamento do efluente, bem como das condições ambientais durante o ano;
- Analisar a atividade catalítica de outras fontes de minério de ferro, como hematita e magnetita;
- Realizar testes de toxicidade para o efluente real;
- Verificar a formação de intermediários de reação em equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência acoplado a espectrometria de massas, de modo a prever a rota de degradação dos compostos;
- Fazer um *scale up* para montagem de uma ETE em escala piloto;
- Desenvolver modelos cinéticos que possam representar fidedignamente o processo de degradação.

REFERÊNCIAS

- ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química. **Corantes e pigmentos**: aplicações. Disponível em: <http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_aplicacoes.asp>. Acesso em 27 dez. 2018.
- ABIT. Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Perfil do setor**. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 15 dez. 2019.
- AHMED, Y.; YAAKOB, Z.; AKHTAR, P. Degradation and mineralization of methylene blue using a heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible and solar light irradiation. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, p. 1222-1232, 2016.
- ALMAGUER, M. A.; CARPIO, R. R.; ALVES, T. L. M.; BASSIN, J. P. Experimental study and kinetic modelling of the enzymatic degradation of the azo dye Crystal Ponceau 6R by turnip (*Brassica rapa*) peroxidase. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 610-615, 2018.
- AMARAL F. M.; KATO M. T.; FLORÊNCIO L.; GAVAZZA S. Color, organic matter and sulfate removal from textile effluents by anaerobic processes. **Bioresource Technology**, v. 163, p. 364-369, 2014.
- AMETA, R.; CHOHADIA, A. K.; JAIN, A.; PUNJABI, P. B. **Fenton and Photo-Fenton Processes**. In: Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment, cap. 3, p. 49-87, 1. ed., Rajastão: Academic press, 2018.
- ANIRUDHAN, T. S.; RAMACHANDRAN, M. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): kinetic and competitive adsorption isotherm. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 95, p. 215-225, 2015.
- ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente e Água**, v. 11, p. 387-401, 2016.
- APHA: AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 22 ed. Washington: APHA, 2012.
- BARROS, V. G.; RODRIGUES, C. S.; BOTELLO-SUÁREZ, W. A.; DUDA, R. M.; OLIVEIRA, R. A.; SILVA, E. S.; FARIA, J. L.; BOAVENTURA, R. A. R.; MADEIRA, L. M. Treatment of biodigested coffee processing wastewater using Fenton's oxidation and coagulation/flocculation. **Environmental Pollution**, v. 259, p. 113796, 2020.
- BARROS, W. R. P.; STETER, J. R.; LANZA, M. R. V.; TAVARES, A. C. Catalytic activity of Fe₃CuO₄ (0<=x<=0.25) nanoparticles for the degradation of Amaranth food dye by heterogeneous electro-Fenton process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 434-441, 2016.
- 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.

BENSALAH, N.; DBIRA, S.; BEDOUI, A. Mechanistic and kinetic studies of the degradation of diethyl phthalate (DEP) by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 11, p. 100224, 2019.

BETHI, B.; SONAWANE, S. H.; BHANVASE, B. A.; GUMFEKAR, S. P. Nanomaterials based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 109, p. 178–189, 2016.

BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basis pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608-633, 2017.

BORBA, F. H.; PELLENZ, L.; BUENO, F.; DOS SANTOS ANTES, B.; INTICHER, J. J. Investigação da Toxicidade Aguda (*Lactuca sativa*) e da Degradação do Corante Índigo Carmim pelo Processo de Oxidação Foto-Fenton. **Fronteiras: Journal of Social, Technological and Environmental Science**. v.8, n.2, p. 307-332, 2019.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2011.

BRASILEIRO, O. I. T.; MADEIRA, V. S.; SOUZA, C. P.; LOPES-MORIYAMA, A.; ALMEIDA RAMALHO, M. L. R. Óxido misto α -Fe₂O₃ / Nb₂O₅ ativo para a fotodegradação de contaminantes orgânicos em água: aplicação de projeto experimental fatorial e investigação de mecanismos de reação. **Jornal de Fotoquímica e Fotobiologia A: Chemistry**, v. 388, p. 112199, 2020.

BRITO, N. N. D.; SILVA, V. B. M. Processos oxidativos avançados e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, n. 3, p. 36-47, 2012.

BYRNE, C.; SUBRAMANIAN, G.; PILLAI, S. C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 3, p. 3531-3555, 2018.

CARDOSO, J. C.; BESSEGATO, G. G.; ZANONI, M. V. B. **Análise crítica dos processos empregados no tratamento de efluentes têxteis**. In: ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. (Orgs.). Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento, cap. 13, p. 215-240, 1. ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.

CARNEIRO, P. A.; ZANONI, M. V. B. **Corantes têxteis**. In: ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. (Orgs.). Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento, cap. 1, p. 13-36, 1. ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.

CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de efluentes industriais**. São Paulo: Engenharia editora técnica Ltda, 2012.

CHAKMA, S.; DAS, L.; MOHOLKAR, V. S. Dye decolorization with hybrid advanced oxidation processes comprising sonolysis/Fenton-like/photo-ferrioxalate systems: A mechanistic investigation. **Separation and Purification Technology**, v. 156, n. 2, p. 596-607, 2015.

CHAVACO, L. C.; ARCOS, C. A.; PRATO-GARCIA, D. Descoloração de corantes reativos em reatores solares para lagoas: perspectivas e desafios para a indústria têxtil. **Jornal de gestão ambiental**, v. 198, p. 203-212, 2017.

CLARIZIA, L.; RUSSO, D.; DI SOMMA, I.; MAROTTA, R.; ANDREOZZI, R. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 358-371, 2017.

COSTA, C. G.; FERNANDES, F. R. C. Estratégias das empresas transnacionais no setor dos recursos naturais, responsabilidade social corporativa e desenvolvimento (in) sustentável: uma abordagem exploratória e algumas reflexões. In: GUIMARÃES, P. E.; CEBADA, J. D. P. (Orgs). **Conflitos Ambientais na Indústria Mineira e Metalúrgica: o passado e o presente**, cap. 5, p. 135-156, 1 ed., Rio de Janeiro: Évora, 2016.

COUTO, C. F.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. A critical review on membrane separation processes applied to remove pharmaceutically active compounds from water and wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 26, p. 156-175, 2018.

CROCE, R.; CINÀ, F.; LOMBARDO, A.; CRISPEYN, G.; CAPPELLI, C. I.; VIAN, M.; MAIONARA, S.; BENFENATI, E.; BADERNA, D. Aquatic toxicity of several textile dye formulations: acute and chronic assays with *Daphnia magna* and *Raphidocelis subcapitata*. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 144, p. 79-87, 2017.

CUEVAS-GARCÍA, R.; TÉLLEZ-ROMERO, J. G.; RAMÍREZ, J.; SARABIA-BAÑUELOS, P.; PUENTE-LEE, I.; SALCEDO-LUNA, C.; HERNANDEZ-GONZALEZ, V. A.; NOLASCO-ARIZMENDI, V. A. Effect of the preparation method on particle size and reaction selectivity on naphthalene hydrogenation over Ni/H-MOR catalysts. **Catalysis Today**, in press: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.044>, 2019.

DEWIL, R.; MANTZAVINOS, D.; POULIOS, I.; RODRIGO, M. A. New perspectives for advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, n. 1, p. 93-99, 2017.

DIAO, Z. H.; LIU, J. J.; HU, Y. X.; KONG, L. J.; JIANG, D.; XU, X. R. Comparative study of Rhodamine B degradation by the systems pyrite/H₂O₂ and pyrite/persulfate: Reactivity, stability, products and mechanism. **Separation and Purification Technology**, v. 184, p. 374-383, 2017.

DIAS, F. F. S.; SILVA, P. B. V.; SANTOS, A. F. M. S.; ANDRADE, J. G.; ALBUQUERQUE, I. L. Tratamento de efluente têxtil através de processo oxidativo avançado (H₂O₂/TiO₂/UV). **Revista Geama**, v. 4, n. 3, p. 4-9, 2018.

DUARTE, A. F. S.; KRAUSE, M. S.; MARTINS, A. L. C.; MIGUEL, M. D.; MIGUEL, O. G. Atividade fitotóxica de *Guettarda Uruguensis* (RUBIACEAE) sobre a germinação e crescimento de sementes de *Lactuca Sativa*. **Visão Acadêmica**, v. 18, n. 4, p. 777-780, 2018.

EARLE, S. A. **A Terra é azul**. São Paulo: SESI - Serviço Social da Indústria, 2018.

EBRAHIMI, R.; MALEKI, A.; ZANDSALIMI, Y.; GHANBARI, R.; SHAHMORADI, B.; REZAEI, R.; SAFARI, M.; JOO, S. W.; DARAEI, H.; PUTTAIAH, S. H.; GIAHI, O.

Photocatalytic degradation of organic dyes using WO₃-doped ZnO nanoparticles fixed on a glass surface in aqueous solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 73, p. 297-305, 2019.

ELAISSAOUI, I.; AKROUT, H.; GRASSINI, S.; FULGINITI, D.; BOUSSELMI, L. Effect of coating method on the structure and properties of a novel PbO₂ anode for electrochemical oxidation of Amaranth dye. **Chemosphere**, v. 217, p. 26-34, 2019.

EL-RAHIM, W. M. A.; MOAWAD, H.; AZEIZ, A. Z. A.; SADOWSKY, M. J. Optimization of conditions for decolorization of azo-based textile dyes by multiple fungal species. **Journal of Biotechnology**, v. 260, p. 11-17, 2017.

EMÍDIO, E. S.; HAMMER, P.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação simultânea das drogas anticâncer 5-fluorouracil e ciclofosfamida usando um processo heterogêneo de foto-Fenton baseado em magnetitas contendo cobre (Fe_{3-x}Cu_xO₄). **Chemosphere**, v. 241, p. 124990, 2020.

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, p. 1158-1163, 2017.

ESTEVES, B. M.; RODRIGUES, C. S. D.; MADEIRA, L. M. Wastewater Treatment by Heterogeneous Fenton-Like Processes in Continuous Reactors In: GIL, A.; GALEANO, L. A.; VICENTE, M. A. (Eds). **Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment**, v. 67, p. 211-255, 1 ed. Switzerland:Springer, 2019.

FARSHCHI, M. E.; AGHDASINIA, H.; KHATAEE, A. Heterogeneous Fenton reaction for elimination of Acid Yellow 36 in both fluidized-bed and stirred-tank reactors: Computational fluid dynamics versus experiments. **Water research**, v. 151, p. 203-214, 2019.

FENTON, H. J. H. LXXIII - Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 65, p. 899-910, 1894.

FERNANDES, N. C.; BRITO, L. B.; COSTA, G. G.; TAVEIRA, S. F.; CUNHA-FILHO, M. S. S.; OLIVEIRA, G. A. R.; MARRETO, R. N. Removal of azo dye using Fenton and Fenton-like processes: Evaluation of process factors by Box-Behnken design and ecotoxicity tests. **Chemico-biological interactions**, v. 291, p. 47-54, 2018.

FERREIRA, S. A. D.; DONADIA, J. F.; GONÇALVES, G. R.; TEIXEIRA, A. L.; FREITAS, M. B. J. G.; FERNANDES, A. A. R.; LELIS, M. F. F. Photocatalytic performance of granite waste in the decolorization and degradation of Reactive Orange 122. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.7, n. 3, p. 103144, 2019.

FUJITA, R. M. L.; JORENTE, M. J. A Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. **Revista Moda Palavra e-Periódico**, v. 8, n. 15, p. 153-174, 2015.

GALEANO, L. A.; GUERRERO-FLÓREZ, M.; SÁNCHEZ, C. A.; GIL, A.; VICENTE, M. Á. Disinfection by chemical oxidation methods. In: GIL, A.; GALEANO, L. A.; VICENTE, M. A. (Eds). **Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment**, v. 67, p. 257-295, 1 ed. Switzerland:Springer, 2019.

GAO, Y. W.; WANG, Y.; ZHANG, H. Removal of Rhodamine B with Fe-supported bentonite as heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 178, p. 29-36, 2015.

GARCIA-SEGURA, S.; OCON, J. D.; CHONG, M. N. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents—a review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 113, p. 48-67, 2018.

GAROLE, V. J.; CHOUDHARY, B. C.; TETGURE, S. R.; GAROLE, D. J.; BORSE, A. U. Detoxification of toxic dyes using biosynthesized iron nanoparticles by photo-Fenton processes. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 15, n. 8, p. 1649-1656, 2018.

GE, L.; NA, G.; CHEN, C. E.; LI, J.; JU, M.; WANG, Y.; YAO, Z. Aqueous photochemical degradation of hydroxylated PAHs: kinetics, pathways, and multivariate effects of main water constituents. **Science of the Total Environment**, v. 547, p. 166-172, 2016.

GHALY, A.E.; ANANTHASHANKAR, R.; ALHATTAB, M.; RAMAKRISHNAN, V.V. Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. **Journal of Chemical Engineering and Process Technology**, v. 5, n. 1, 1000182 p. 1-18, 2014.

GILPAVAS, E.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M. Á. Corrigendum to Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 189-197, 2017.

GONÇALVES, L. D. P.; LISBOA, G. S.; BEZERRA, J. F. R. Alterações ambientais decorrentes da extração do ouro no garimpo de Caxias-município de Luís Domingues-MA. **Revista Equador**, v. 6, n. 2, p. 165-179, 2018.

GUAN, K.; ZHOU, P.; ZHANG, J.; ZHU, L. Synthesis and characterization of ZnO@ RSDBC composites and their Photo-Oxidative degradation of Acid Orange 7 in water. **Journal of Molecular Structure**, v. 1203, p. 127425, 2020.

GUO, X.; WANG, D. Photo-Fenton degradation of methylene blue by synergistic action of oxalic acid and hydrogen peroxide with NiFe₂O₄ hollow nanospheres catalyst. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, 102814 p. 1-10, 2019.

GUO, X.; WANG, K.; XU, Y. Tartaric acid enhanced CuFe₂O₄-catalyzed heterogeneous photo-Fenton-like degradation of methylene blue. **Materials Science and Engineering: B**, v. 245, p. 75-84, 2019.

HAMEED, K. S.; MUTHIRULAN, P.; MEENAKSHI, S. M. Adsorption of chromotrope dye onto activated carbons obtained from the seeds of various plants: Equilibrium and kinetics studies. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S2225-S2233, 2017.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 9 ed., Rio de Janeiro: LTC, 2017.

HASSAN, A. K.; RAHMAN, M. M.; CHATTOPADHAY, G.; NAIDU, R. Kinetic of the degradation of sulfanilic acid azochromotrop (SPADNS) by Fenton process coupled with

ultrasonic irradiation or L-cysteine acceleration. **Environmental Technology & Innovation**, v. 15, p. 100380, 2019.

HAYATI, F.; ISARI, A. A.; ANVARIPOUR, B.; FATTAHI, M.; KAKAVANDI, B. Ultrasound-assisted photocatalytic degradation of sulfadiazine using MgO@ CNT heterojunction composite: Effective factors, pathway and biodegradability studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 381, p. 122636, 2020.

HE, D.; WU, X.; CHEN, Y.; SITU, Y.; ZHONG, L.; HUANG, H. In-situ growth of lepidocrocite on Bi₂O₃ rod: A perfect cycle coupling photocatalysis and heterogeneous fenton-like process by potential-level matching with advanced oxidation. **Chemosphere**, v. 210, p. 334-340, 2018.

HE, J.; YANG, X.; MEN, B.; WANG, D. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 39, p. 97-109, 2016.

HOLANDA, C. A.; SOUZA, J. L.; SANTOS, C. C.; SILVA, H. A. S.; SANTANA, S. A. A.; COSTA, M. C. P.; SCHULTZ, S.; BEZERRA, C. W. B. Remoção do Corante Têxtil Turquesa de Remazol Empregando Aguapé (*Eichhornia crassipes*) como Adsorvente. **Orbital - The Electronic Journal of Chemistry**, v. 7, n. 2, p. 141-154, 2015.

HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351-366, 2016.

HORVAT, A. J. M.; PETROVIC, M.; BABIC, S.; PAVLOVIC, D. M.; ASPERGER, D.; PELKO, S.; MANCE, A. D.; KASTELAN-MACAN, M. Analysis, occurrence and fate anthelmintcs and their transformation products in the environment. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 31, p. 61-24, 2012.

HUANG, N.; WANG, T.; WANG, W. L.; WU, Q. Y.; LI, A.; HU, H-Y. UV/chlorine as an advanced oxidation process for the degradation of benzalkonium chloride: synergistic effect, transformation products and toxicity evaluation. **Water Research**, v. 114, p. 246-253, 2017.

HUANG, S.; ZHANG, Q.; LIU, P.; MA, S.; XIE, B.; YANG, K.; ZHAO, Y. Novel up-conversion carbon quantum dots/ α -FeOOH nanohybrids eliminate tetracycline and its related drug resistance in visible-light responsive Fenton system. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 263, p. 118336, 2020.

IEMI - Instituto de Estudos e Marketing Industrial. **Têxtil e Confecção Diagnóstico**. Disponível em: Acesso em: 31 dez. 2018.

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO). DOQ-CGCRE-008: Orientações sobre Validação de Métodos Analíticos. Rev. 04, 2011. 20 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARZATION: ISO 7887:2011: Water quality – Examination and determination of colour, 2011.

JAAFARZADEH, N.; TAKDASTAN, A.; JORFI, S.; GHANBARI, F.; AHMADI, M.; BARZEGAR, G. The performance study on ultrasonic/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ for degradation of azo dye and real textile wastewater treatment. **Journal of molecular liquids**, v. 256, p. 462-470, 2018.

JUNG, Y. S.; LIM, W. T.; PARK, J.; KIM, Y. Effect of pH on Fenton and Fenton-like oxidation. **Environmental Technology**, v. 30, p. 183-190, 2009.

KALANTARY, R. R.; MORADI, M.; PIRSAHEB, M.; ESRAFILI, A.; JAFARI, A. J.; GHOLAMI, M.; VASSEGHIAN, Y.; ANTOLINI, E.; DRAGOI, E. N. Enhanced photocatalytic inactivation of *E. coli* by natural pyrite in presence of citrate and EDTA as effective chelating agents: Experimental evaluation and kinetic and ANN models. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n.1, p. 102906, 2019.

KAKAVANDI, B.; BABAEI, A. A. Heterogeneous Fenton-like oxidation of petrochemical wastewater using a magnetically separable catalyst (MNPs@ C): process optimization, reaction kinetics and degradation mechanisms. **Royal Society of Chemistry**, v. 6, n. 88, p. 84999-85011, 2016.

KHATAEE, A.; GHOLAMI, P.; SHEYDAEI, M. Heterogeneous Fenton process by natural pyrite for removal of a textile dye from water: effect of parameters and intermediate identification. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, p. 366-373, 2016.

KOLLIAS, K.; MYLONA, E.; ADAM, K.; CHRYSOCHOOU, M.; PAPASSIOPI, N.; XENIDIS, A. Characterization of phosphate coating formed on pyrite surface to prevent oxidation. **Applied Geochemistry**, v. 110, p. 104435, 2019.

KUMAR, A.; RANA, A.; SHARMA, G.; NAUSHAD, M.; DHIMAN, P.; KUMARI, A.; STADLER, F. J. Solar active nano- $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ as a magnetically separable sustainable photocatalyst for degradation of sulfadiazine antibiotic. **Journal of Molecular Liquids**, v. 290, p. 111177, 2019.

LALNUNHLIMI, S.; KRISHNASWAMY, V. Decolorization of azo dyes Direct Blue 151 and Direct Red 31 by moderately alkaliphilic bacterial consortium. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 47, p. 39-46, 2016.

LARRALDE, A. L.; ONNA, D.; FUENTES, K. M.; SILEO, E. E.; HOJAMBERDIEV, M.; BILMES, S. A. Heterogeneous photo-Fenton process mediated by Sn-substituted goethites with altered OH-surface density. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 381, p. 111856, 2019.

LEI, C.; SUN, Y.; TSANG, D. C.; D. Environmental transformations and ecological effects of iron-based nanoparticles. **Environmental pollution**, v. 232, p. 10-30, 2018.

LEITE, L. S.; MASELLI, B. S.; UMBUZEIRO, G. A.; NOGUEIRA, R. F. P. Monitoring ecotoxicity of disperse red 1 dye during photo-Fenton degradation. **Chemosphere**, v. 148, p. 511-517, 2016.

LIAN, W.; YI, X.; HUANG, K.; TANG, T.; WANG, R.; TAO, X.; ZHENG, Z.; DANG, Z.; YIN, H.; LU, G. Degradation of tris (2-chloroethyl) phosphate (TCEP) in aqueous solution by

using pyrite activating persulfate to produce radicals. *Ecotoxicology and environmental safety*, v. 174, p. 667-674, 2019.

LIMA, D. R. S.; ALMEIDA, I. L. A.; PAULA, V. I. Degradação do corante Azul Reativo 5G pelo processo oxidativo avançado UV/H₂O₂. **E-Xacta**, v. 9, n. 2, p. 101-109, 2016.

LIU, N.; LU, N.; SU, Y.; WANG, P.; QUAN, X. Fabrication of g-C₃N₄/Ti₃C₂ composite and its visible-light photocatalytic capability for ciprofloxacin degradation. **Separation and Purification Technology**, v. 211, p. 782-789, 2019.

LOPES, J. C.; SERRA, J. C. V. Adensamento mecânico e desidratação do lodo da ETA-6 por filtro prensa. **Engenharia Ambiental: Pesquisa e Tecnologia**, v. 13, p. 126-132, 2016.

LOPEZ-LOPEZ, C.; MARTÍN-PASCUAL, J.; MARTÍNEZ-TOLEDO, M. V.; MUNÍO, M. M.; HONTORIA, E.; POYATOS, J. M. Kinetic modelling of TOC removal by H₂O₂/UV, photo-Fenton and heterogeneous photocatalysis processes to treat dye-containing wastewater. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, p. 3255-3262, 2015.

LOZANO, C. G.; DAVILA, A. F.; ADAMS, E. L.; FAIREN, A. G.; DUPORT, L. G. Quantifying Fenton reaction pathways driven by self-generated H₂O₂ on pyrite surfaces. **Scientific Reports**, v. 7, p. 43703, 2017.

MAIA, I. L. B. O acesso à água potável como direito humano fundamental no direito brasileiro. **Revista do CEPEJ**, v. 20, p. 301-338, 2017.

MANIAKOVA, G.; KOWALSKA, K.; MURGOLO, S.; MASCOLO, G.; LIBRALATO, G.; LOFRANO, G.; SACCO, O.; GUIDA, M.; RIZZO, L. Comparison between heterogeneous and homogeneous solar driven advanced oxidation processes for urban wastewater treatment: Pharmaceuticals removal and toxicity. **Separation and Purification Technology**, v. 236, p. 116249, 2020.

MARTINS, J. E. C. A.; NETO, E. F. A.; LIMA, A. C. A.; RIBEIRO, J. P.; MAIA, F. E. F.; NASCIMENTO, R. F. Delineamento Box-Behnken para remoção de DQO de efluente têxtil utilizando eletrocoagulação com corrente contínua pulsada. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 6, p. 1-10, 2018.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

MENDES, C. R.; DILARRI, G.; PELEGRINI, R. T. Aplicação da biomassa *Saccharomyces cerevisiae* como agente adsorvente do corante Direct Orange 2GL e os possíveis mecanismos de interações adsorbato/adsorvente. **Matéria**, v. 20, n. 4, p. 898-908, 2015.

MIRALLES-CUEVA, S.; OLLER, I.; AGÜERA, A.; LLORCA, M.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A.; MALATO, S. Combination of nanofiltration and ozonation for the remediation of real municipal wastewater effluents: Acute and chronic toxicity assessment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 442-451, 2017.

MIRZAEI, A.; CHEN, Z.; HAGHIGHAT, F.; YERUSHALMI L. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogonous Fenton-type processes - A review. **Chemosphere**, v. 174, p. 665-688, 2017.

MOISSA, F. L.; MITTERSTEINER, M.; SAUGO, R.; FLORIANI, T. C.; JESUS, P. C. Kinetic behavior of CI Reactive Blue 182 towards oxidation with H₂O₂/UV and H₂O₂/NaOH systems. **Journal of Molecular Liquids**, v. 264, p. 675-682, 2018.

MOSES, C. O.; HERMAN, J. S. Oxidação de pirita em pH circunutro. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 55, n. 2, p. 471-482, 1991.

NADEEM, K.; GUYER, G. T.; DIZGE, N. Polishing of biologically treated textile wastewater through AOPs and recycling for wet processing. **Journal of water process engineering**, v. 20, p. 29-39, 2017.

NAGEL-HASSEMER, M. E.; CORAL, L. A.; LAPOLLI, F. R.; AMORIM, M. T. S. P. Processo UV/H₂O₂ como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 900-904, 2012.

NAPOLEÃO, D. C.; ZAIDAN, L. E. M. C.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M.; SANTANA, R. M. R.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M.; ARAÚJO, A. N.; BENACHOUR, M., SILVA, V. L. Uso do processo foto-Fenton para descobrir a degradação de drogas presentes na água das estações de tratamento de águas residuais da indústria farmacêutica. **Afinidad (Barcelona)**, v. 75, n.581, p. 19-27, 2018.

NASCIMENTO, G. E.; NAPOLEÃO, D. C.; AGUIAR SILVA, P. K.; SANTANA, R. M. R.; BASTOS, A. M. R.; ZAIDAN, L. E. M. C.; DUARTE, M. M. M. B. Photo-Assisted Degradation, Toxicological Assessment, and Modeling Using Artificial Neural Networks of Reactive Gray BF-2R Dye. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 229, n. 12, p. 379, 2018.

NAVARRO, P.; GABALDÓN, J. A.; GÓMEZ-LÓPEZ, V. M. Degradation of an azo dye by a fast and innovative pulsed light/H₂O₂ advanced oxidation process. **Dyes and Pigments**, v. 136, n. 1, p. 887-892, 2017.

NÚÑEZ, J.; YEBER, M.; CISTERNAS, N.; THIBAUT, R.; MEDINA, P.; CARRASCO, C. Application of electrocoagulation for the efficient pollutants removal to reuse the treated wastewater in the dyeing process of the textile industry. **Journal of hazardous materials**. v. 371, p. 705-711, 2019.

OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; GOMES NETO, J. A.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 188-190, 2001.

OLIVEIRA, C. M.; MÜLLER, T. G.; ANDRÉ, R. A.; OLIVEIRA, E. M.; OLIVEIRA, E. M.; PETERSON, M.; RAUPP-PEREIRA, F. Pyrite from coal mining: High-energy milling and analysis of the electrical and optical properties. **Materials Letters**, v. 253, p. 339-342, 2019.

ORAL, O.; KANTAR, C. Diclofenac removal by pyrite-Fenton process: Performance in batch and fixed-bed continuous flow systems. **Science of the Total Environment**, v. 664, p. 817-823, 2019.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**, São Paulo: Cengage Learning, 2013.

PAULINO, T. R. S.; ARAÚJO, R. S.; SALGADO, B. C. B. Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 20, n. 3, p. 347-352, 2015.

PAZ, A.; CARBALLO, J.; PÉREZ, M. J.; DOMÍNGUEZ, J. M. Biological treatment of model dyes and textile wastewaters. **Chemosphere**, v. 181, p. 168-177, 2017.

PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: uma revisão. **Holos Environment**, v. 5, p. 98-106, 2013.

PERNAMBUCO. Agência Estadual de Meio Ambiente de Pernambuco (CPRH). **CPRH N 2.001**: Controle de carga orgânica em efluentes. Recife, PE, 2003.

PHAN, T. T. N.; NIKOLOSKI, A. N.; BAHRI, P. A.; LI, D. Facile fabrication of perovskite-incorporated hierarchically mesoporous/macroporous silica for efficient photoassisted-Fenton degradation of dye. **Applied Surface Science**, v. 491, p. 488-496, 2019.

PIERI, O. S.; JURBERG, P. Comportamento de *Biomphalaria glabrata* (Say, 1818) como critério de toxicidade em ensaios biológicos com moluscidas. **Mem. Inst. Oswaldo Cruz**, v. 76, n. 2, p. 147-160, 1981.

PRIAC, A.; BADOT, P.; CRINI, G. Treated wastewater phytotoxicity assessment using *Lactuca sativa*: focus on germination and root elongation test parameters. **Comptes Rendus Biologies**, v. 340, p. 188-194, 2017.

PRIYA, E. S.; SELVAN, P. S.; UMayAL, A. N. Biodegradation studies on dye effluents and selective remazol dyes by indigenous bacterial species through spectral characterization. **Desalination and Water Treatment**, v. 55, p. 241-251, 2015.

PUNZI, M.; ANBALAGAN, A.; BÖRNER, R. A.; SVENSSON, B. M.; JONSTRUP, M.; MATTIASSON, B. Degradation of a textile azo dye using biological treatment followed by photo-Fenton oxidation: evaluation of toxicity and microbial community structure. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 290-299, 2015.

RAWAT, D.; SHARMA, R. S.; KARMAKAR, S.; ARORA, L. S.; MISHRA, V. Ecotoxic potential of a presumably non-toxic azo dye. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 148, p. 528-537, 2018.

REDE, D.; SANTOS, L. H.; RAMOS, S.; OLIVA-TELES, F.; ANTÃO, C.; SOUSA, S. R.; DELERUE-MATOS, C. Ecotoxicological impact of two soil remediation treatments in *Lactuca sativa* seeds. **Chemosphere**, v. 159, p. 193-198, 2016.

RODRIGUES, C. O.; KÜLZER, B. N. Geração e processos físico-químicos de tratamento de efluentes líquidos contendo pigmentos. **Holos Environment**, v. 16, n. 1, p. 58-69, 2016.

RODRIGUES, L. C. A.; BARBOSA, S.; PAZIN, M.; MASELLI, B. S.; BEIJO, L. A.; KUMMROW, F. Fitotoxicidade e citogenotoxicidade da água e sedimento de córrego urbano em bioensaio com *Lactuca sativa*. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental-Agriambi**, v. 17, n. 10, p. 1099-1108, 2013.

RODRÍGUEZ, S.; LORENZO, D.; SANTOS, A.; ROMERO, A. Comparação da oxidação real de águas residuais com Fenton / Fenton-like e persulfato ativado por NaOH e Fe (II). **Journal of Environmental Management**, v. 255, p. 09926, 2020.

RUBEENA, K. K.; REDDY, P. H. P.; LAIJU, A. R.; NIDHEESH, P. V. Iron impregnated biochars as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of acid red 1 dye. **Journal of Environmental Management**, v. 226, p. 320-328, 2018.

SAFARZADETH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. The use of iron in advanced oxidation processes. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v.1, p.18-26, 1996.

SANTANA, R. M. R.; NASCIMENTO, G. E.; NAPOLEÃO, D. C.; DUARTE, M. M. B. Degradation and kinetic study of Reactive blue BF-5G and Remazol red RB 133% dyes using Fenton and photo-Fenton process. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 21, n. 2, p. 104-118, 2017.

SANTANA, R. M. R.; NASCIMENTO, G. E.; SILVA, P. K. A.; LUCENA, A. L. A.; PROCÓPIO, T. F.; NAPOLEÃO, T. H.; DUARTE, M. M. B.; NAPOELÃO, D. C. Kinetic and ecotoxicological evaluation of the direct orange 26 dye degradation by Fenton and solar photo-Fenton processes. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 22, n. 5, p. 1-20, 2018.

SANTANA, C. S.; VELLOSO, C. C. V.; AGUIAR, A. A kinetic study about the influence of phenolic mediators in the decolorization of different dyes by fenton systems. **Química Nova**, v. 42, n. 2, p. 149-155, 2019.

SANTANA, R. M. R.; CHARAMBA, L. V. C.; NASCIMENTO, G. E.; OLIVEIRA, J. G. C.; SALES, D. C. S.; DUARTE, M. M. B.; NAPOELÃO, D. C. Degradation of Textile Dyes Employing Advanced Oxidative Processes: Kinetic, Equilibrium Modeling, and Toxicity Study of Seeds and Bacteria. **Water Air Soil Pollution**, v. 230, n. 136, p. 1-13, 2019.

SANTOS, F. S.; YOKOYAMA, L.; FONSECA, F. V. Utilização de nanopartículas de ferro zero na degradação do corante reativo RED 243. **Revista Eletrônica TECCEN**, v. 9, n. 2, p. 3-12, 2016.

SANTOS, M. M. M.; DUARTE, M. M. M. B.; NASCIMENTO, G. E.; SOUZA, N. B. G. D.; ROCHA, O. R. S. D. Use of TiO₂ photocatalyst supported on residues of polystyrene packaging and its applicability on the removal of food dyes. **Environmental technology**, v. 40, n. 12, p. 1494-1507, 2019.

SANTOS, M. M. M., SILVA, T. D., LUCENA, A. L. A., NAPOLEÃO, D. C.; DUARTE, M. M. M. Degradation of Ketoprofen, Tenoxicam, and Meloxicam Drugs by Photo-Assisted

Peroxidation and Photo-Fenton Processes: Identification of Intermediates and Toxicity Study. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 231, n. 2, p.1-15, 2020.

SARATALE, R. G.; SARATALE, G. D.; CHANG, J. S.; GOVINDWAR, S. P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, p. 138-157, 2011.

SARKAR, S.; BHATTACHARJEE, C.; CURCIO, S. Studies on adsorption, reaction mechanisms and kinetics for photocatalytic degradation of CHD, a pharmaceutical waste. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 121, p. 154-163, 2015.

SATHISHKUMAR, K.; ALSALHI, M. S.; SANGANYADO, E.; DEVANESAN, S.; ARULPRAKASH, A.; RAJASEKAR, A. Sequential electrochemical oxidation and bio-treatment of the azo dye congo red and textile effluent. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 200, p. 111655, 2019.

SERPONE N.; ARTEMEV Y. M.; RYABCHUK V. K.; EMELINE A.V.; HORIKOSHI S. Light-driven advanced oxidation processes in the disposal of emerging pharmaceutical contaminants in aqueous media: A brief review. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 6, p. 18-33, 2017.

SHAIDA, M. A.; SEN, A. K.; DUTTA, R. K. Alternate use of sulphur rich coals as solar photo-Fenton agent for degradation of toxic azo dyes. **Journal of Cleaner Production**, v. 195, p. 1003-1014, 2018.

SHI, X.; TIAN, A.; YOU, J.; YANG, H.; WANG, Y.; XUE, X. Degradation of organic dyes by a new heterogeneous Fenton reagent-Fe₂GeS₄ nanoparticle. **Journal of Hazardous Materials**, v. 353, p. 182-189, 2018.

SHOUKAT, R.; KHAN, S. J.; JAMAL, Y. Hybrid anaerobic-aerobic biological treatment for real textile wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 29, p. 100804, 2019.

SILLANPAA, M.; NCIBI, M. C.; MATILAINEN, A. Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review. **Journal of Environmental Management**, v. 208, p. 56-76, 2018.

SILVA, M. R. A.; DE OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas. **Eclética química**, v. 29, n. 2, p. 19-26, 2004.

SILVA, D. S.; DOVAL, J. C. L. Ecologia de reservatórios e interfaces. **São Paulo, Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo**, 2015.

SILVA, L. R. C.; SILVA, T. L.; ARAÚJO, F. P.; SILVA FILHO, E. C.; OSAJIMA, J. A. Uso de fotólise direta e H₂O₂/UV em solução aquosa contendo o corante violeta cristal. **Holos Environment**, v. 17, p. 138-148, 2017.

SOARES, E. M.; FERREIRA, R. L. Avaliação da qualidade da água e a importância do saneamento básico no Brasil. **Revista Meio Ambiente e Sustentabilidade**, v. 13, n. 6, p. 50-76, 2017.

SOARES, P. A.; SOUZA, R.; SOLER, J.; SILVA, T. F.; SOUZA, S. M. G. U.; BOAVENTURA, R. A.; VILAR, V. J. Remediation of a synthetic textile wastewater from polyester-cotton dyeing combining biological and photochemical oxidation processes. **Separation and Purification Technology**, v. 172, p. 450-462, 2017.

SOBRERO, M. C.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga *Lactuca sativa* L. In: ROMERO, P. R.; CANTÚ, A. M. (Comp.). **Ensayos toxicológicos para la evaluación de sustancias químicas en agua y suelo: la experiencia en México**. 1. ed. México: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de Ecología, p. 55-67, 2008.

STEFAN, M. I. *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Fundamentals and Applications*. **IWA Publishing**, 2018.

SURAJ, P.; KUMAR, V.; THAKUR, C.; GHOSH, P. Taguchi optimization of COD removal by heterogeneous Fenton process using copper ferro spinel catalyst in a fixed bed reactor—RTD, kinetic and thermodynamic study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102859, 2019.

TAN, L.; HE, M.; SONG, L.; FU, X.; SHI, S. Aerobic decolorization, degradation and detoxification of azo dyes by a newly isolated salt-tolerant yeast *Scheffersomyces spartinae* TLHS-SF1. **Bioresource Technology**, v. 203, p. 287-294, 2016.

TAVANGAR, T.; JALALI, K.; SHAHMIRZADI, M. A. A.; KARIMI, M. Toward real textile wastewater treatment: Membrane fouling control and effective fractionation of dyes/inorganic salts using a hybrid electrocoagulation–Nanofiltration process. **Separation and Purification Technology**, v. 216, p. 115-125, 2019.

THIND, P. S.; KUMARI, D.; JOHN, S. TiO₂/H₂O₂ mediated UV photocatalysis of Chlorpyrifos: Optimization of process parameters using response surface methodology. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 3, p. 3602-3609, 2018.

VACCHI, F. I.; VON DER OHE, P. C.; ALBUQUERQUE, A. F.; VENDEMIATTI, J. A. S.; AZEVEDO, C. C. J.; HONÓRIO, J. G.; UMBUZEIRO, G. A. Occurrence and risk assessment of an azo dye—The case of Disperse Red 1. **Chemosphere**, v. 156, p. 95-100, 2016.

VENKATESHALU, S.; KUMAR, P. G.; KOLLU, P.; JEONG, S. K.; GRACE, A. N. Solvothermal synthesis and electrochemical properties of phase pure pyrite FeS₂ for supercapacitor applications. **Electrochimica Acta**, v. 290, p. 378-389, 2018.

VIANA, M. A.; LIRA, E. B. S.; COELHO, C. P. G.; BEZERRA, A. P. X. G.; LORENA, E. M. G.; HOLANDA, R. M. Pegada hídrica e indústria de beneficiamento de jeans no Agreste Pernambucano. **Journal of Environmental Analysis and Progress**, v. 3, n. 1, p. 61-68, 2018.

VILLOTA, N.; LOMAS, J. M.; CAMARERO, L. M. Kinetic modelling of water-color changes in a photo-Fenton system applied to oxidate paracetamol. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 356, p. 573-579, 2018.

VU, A. T.; XUAN, T. N.; LEE, C. H. Preparation of mesoporous Fe₂O₃·SiO₂ composite from rice husk as an efficient heterogeneous Fenton-like catalyst for degradation of organic dyes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, p. 169-180, 2019.

WANG, Q.; WANG, P.; XU, P.; LI, Y.; DUAN, J.; ZHANG, G.; HU, L.; WANG, X.; ZHANG, W. Visible-light-driven photo-Fenton reactions using Zn_{1-1.5x}Fe_xS/g-C₃N₄ photocatalyst: Degradation kinetics and mechanisms analysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 266, p. 118653, 2020a.

WANG, H.; CHEN, T.; CHEN, D.; ZOU, X.; LI, M.; HUANG, F.; SUN, F.; WANG, C.; SHU, D.; LIU, H. Sulfurized olitic hematite as a heterogeneous Fenton-like catalyst for tetracycline antibiotic degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 260, p. 118203, 2020b.

WEI, L.; ZHANG, Y.; CHEN, S.; ZHU, L.; LIU, X.; KONG, L.; WANG, L. Synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes-FePO₄ composite from phosphate residue and its application as effective Fenton-like catalyst for dye degradation. **Journal of Environmental Sciences**, v. 76, p. 188-198, 2019.

WOLINSKA, A.; KUZNIAR, A.; SZAFRANEK-NAKONIECZNA, A.; JASTRZEBSKA, N.; ROGUSKA, E.; STEPNIEWSKA, Z. Biological activity of autochthonic bacterial Community in oil-contaminated soil. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 227, n. 5, p. 130, 2016.

WU, D. L.; CHEN, Y. F.; ZHANG, Y. L.; FENG, Y.; SHIH, K. M. Ferric iron enhanced chloramphenicol oxidation in pyrite (FeS₂) induced Fenton-like reactions. **Separation and Purification Technology**, v. 154, p. 60-67, 2015.

XAVIER, L. F.; LISBOA, T. S.; LULA, I. Reaproveitamento da borra de café na obtenção de biodiesel e de carvão ativado para tratamento de rejeitos industriais têxteis. **Scientia Amazonia**, v. 6, n. 2, p. 91-108, 2017.

YOUNG, B. J.; RIERA, N. I.; BEILY, M. E.; BRES, P. A.; CRESPO, D. C.; RONCO, A. E. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 76, n. 2, p. 182-186, 2012.

ZAIDAN, L. E. M. C.; SALES, R. V. L.; SALGADO, J. B. A.; SILVA, A. M. R. B.; NAPOLEÃO, D. C.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M.; MARQUES, O. M.; BENACHOUR, M.; SILVA, V. L. Photodegradation applied to the treatment of phenol and derived substances catalyzed by TiO₂/BiPO₄ and biological toxicity analysis. **Environmental Science Pollution Research**, v. 24, p. 6002-6012, 2017.

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. **Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. 1 ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.

ZHANG, B.; CHEN, M.; LI, D.; XU, H.; XIA, D. Quantitative investigation into the enhancing utilization efficiency of H₂O₂ catalyzed by FeOCl under visible light. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 386, p. 112072, 2020a.

ZHANG, H.; NIU, J.; YIN, X.; GUO, Y.; CHENG, F. Role of inherent pyrite in coal on physicochemical structure of activated carbon and adsorption capacity. **Fuel**, v. 262, p.116527, 2020b.

ZHANG, Y.; ZHANG, K.; DAI, C.; ZHOU, X. Performance and mechanism of pyrite for nitrobenzene removal in aqueous solution. **Chemical Engineering Science**, v. 111, p.135-141, 2014.

ZHANG, Y.; ZHANG, N.; WANG, T.; HUANG, H.; CHEN, Y.; LI, Z.; ZOU, Z. Heterogeneous degradation of organic contaminants in the photo-Fenton reaction employing pure cubic β -Fe₂O₃. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 245, p. 410-419, 2019.

ZENG, L.; GONG, J.; DAN, J.; LI, S.; ZHANG, J.; PU, W.; YANG, C. Novel visible light enhanced Pyrite-Fenton system toward ultrarapid oxidation of p-nitrophenol: Catalytic activity, characterization and mechanism. **Chemosphere**, v. 228, p. 232-240, 2019.

ZHENG, Z.; WANG, Z.; WANG, X.; LIU, D. Blue Light-Triggered Chemical Reactions Underlie Phosphate Deficiency-Induced Inhibition of Root Elongation of Arabidopsis Seedlings Grown in Petri Dishes. **Molecular plant**, v. 12, n. 11, p. 1515-1523, 2019.

ZHU, X.; LI, J.; XIE, B.; FENG, D.; LI, Y. Accelerating effects of biochar for pyrite-catalyzed Fenton-like oxidation of herbicide 2, 4-D. **Chemical Engineering Journal**, in press: doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123605>, 2019.

APÊNDICE A - QUESTIONÁRIO

Roteiro de entrevista com profissional de lavanderia têxtil da cidade de Caruaru do estado de Pernambuco para elaboração de dissertação de mestrado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química

Mestranda: Rayany Magali da Rocha Santana

Orientadora: Marta M. M. Bezerra Duarte / Co-orientadora: Daniella Carla Napoleão

Caracterização da empresa:

Tempo no mercado: 20 anos

Localização: Rua Vital Brasil Nº 80 - Pombal - PE Caruaru - PE

Principais produtos: Bonificação de jeans e PT

Produção: Aprox. de 20 toneladas por mês (variação por época)

Quantos funcionários: 50

Caracterização do entrevistado:

Cargo: Designer

Tempo na função: 4 anos

Tempo de empresa: 8 anos

Perguntas:

- 1) Em uma escala de 1 a 10, em que 1 é usado esporadicamente e 10 é usado constantemente, pontue os corantes a seguir.

	media por mês (variação por época)	
1 Preto direto araqcel 1400%	30.000 KG	(10)
2 Amarelo araqcel C 270	10.000 KG	(4)
3 Amarelo aractive 4 GL 150	10.000 KG	(4)
4 Escarlata araqcel SE 150	30.000 KG	(10)
5 Vermelho araqcel 7B	20.000 KG	(9)
6 Azul turquesa aractive A-B	25.000 KG	(9)
7 Azul marinho aractive AR	10.000 KG	(4)
8 Rubinol araqcel SFRGN	2.000 KG	(1)
9 Laranja CS araqcel	5.000 KG	(2)
10 Vermelho aractive 5B	5.000 KG	(2)

- 2) Que outros produtos, como amaciantes, surfactantes, amido, são utilizados na empresa?

Corantes, enzimas, alvejantes, desengomantes.

- 3) Para o item anterior quais são os mais utilizados e com que frequência?

Corantes, amaciantes, sabão

- 4) Qual a relação entre litros de água e kg de roupa na lavagem?

1/3 a 1/10 → 1 Kilo de roupa para 3 litros de água

- 5) Cerca de quantos quilogramas podem ser lavados por dia na empresa?

Uma média de 1.000 a 2.000 KG de roupas

- 6) Em média quantos gramas de corante são utilizados por quilograma de roupa?

media 1% de corante por kilo (10 gramas de corante)

- 7) O efluente doméstico é tratado junto com o industrial ou é separado?

Separado

- 8) As embalagens/bobinas vazias dos produtos utilizados são lavadas após termino do produto para serem reaproveitadas?

não, os fornecedores fazem a coleta

- 9) Na manutenção dos equipamentos as graxas/óleo são coletados ou vão para o efluente?

São coletados.

* A fim de facilitar a aplicação do questionário junto ao funcionário da lavanderia, foram utilizados os nomes comerciais dos corantes têxteis, sendo: preto direto araqcel 1400% referente ao preto direto 22, escarlata araqcel SE 150 relacionado ao vermelho direto 23, azul turquesa aractive A-B relativo ao azul reativo 21 e vermelho araqcel 7B correspondente ao vermelho direto 227.