



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

INGRID LARISSA DA SILVA SANTANA

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE TÊXTIL PRETO DIRETO 22 EMPREGANDO
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS ELETROQUÍMICOS E HOMOGÊNEOS**

Recife

2022

INGRID LARISSA DA SILVA SANTANA

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE TÊXTIL PRETO DIRETO 22 EMPREGANDO
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS ELETROQUÍMICOS E HOMOGÊNEOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Orientador (a): Daniella Carla Napoleão

Coorientador (a): Marta Maria Menezes Bezerra Duarte

Recife

2022

Catálogo na fonte:
Bibliotecário Josias Machado, CRB-4 / 1690

S232d Santana, Ingrid Larissa da Silva.

Degradação do corante têxtil preto direto 22 empregando processos oxidativos avançados eletroquímicos e homogêneos. / Ingrid Larissa da Silva Santana. – 2022.

96 f.: il., figs., tabs.abrev. e sigl.

Orientadora: Prof.^a Dra. Daniella Carla Napoleão.

Coorientadora: Prof.^a Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Recife, 2022.

Inclui referências e apêndices.

1. Engenharia química. 2. Efluente têxtil. 3. Foto-Fenton. 4. Oxidação anódica. 5. Toxidade. 6. I. Napoleão, Daniella Carla (orientadora). II. Duarte, Marta Maria Menezes Bezerra (coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2022-192

INGRID LARISSA DA SILVA SANTANA

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE TÊXTIL PRETO DIRETO 22 EMPREGANDO
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS ELETROQUÍMICOS E HOMOGÊNEOS**

Dissertação 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: 24/02/2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a Dr^a. Daniella Carla Napoleão (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte (Coorientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Néilson Medeiros de Lima Filho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Fernanda Araújo Honorato (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Lêda Cristina da Silva (Examinadora Externa)
Universidade de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pelo dom da vida, pela realização de sonhos e pelas inúmeras conquistas alcançadas.

À minha família, em especial minha mãe Renata Carolina, minha avó Edna Maria, minha tia Roberta Leonor, meu irmão Victor Hugo e minha tia Antônia de Lourdes por todo apoio, companheirismo, paciência, amor e todo auxílio que eu preciso.

Ao meu avô, José Carlos da Silva (*in memoriam*), por todo seu esforço e apoio que me ajudaram muito no meu crescimento, na minha formação intelectual e acadêmica. Serei eternamente grata.

À Marie pela fidelidade e companheirismo de todos os dias desde sua chegada.

A Rodrigo Melo por ser esse paizão que Deus me deu, por me apoiar em todas as minhas realizações, por me ajudar nos estudos e por me apoiar nas decisões.

À Marina Gomes por todo apoio e desafios traçados juntas desde o início da graduação, pela amizade, por todo aprendizado adquirido até aqui, por toda disponibilidade e por todo companheirismo.

Às minhas amigas e companheiras do LEAQ Naiana Neves e Rayany Rocha por todo aprendizado, incentivo, auxílio e momentos compartilhados juntas.

Às minhas orientadoras Daniella Napoleão e Marta Duarte pela excelente orientação e parceria, por me acolher, pela oportunidade de disponibilizar um ambiente de pesquisa e por dividir conhecimentos.

A todos que fazem parte da família LEAQ pela disponibilidade e auxílio durante o desenvolvimento da pesquisa.

À FACEPE pela concessão de bolsa durante todo o período do curso, a FADE/UFPE e ao NUQAAPE/FACEPE (processo APQ-0346-1.06/14) pelo suporte financeiro.

RESUMO

As indústrias têxteis geram efluentes constituídos por compostos orgânicos sintéticos, tal como os corantes. Uma vez que estes são de difícil degradação, faz-se necessário a utilização de métodos eficientes para tratá-los corretamente. Os processos oxidativos avançados (POA) são uma alternativa, pois são capazes de gerar radicais oxidantes que promovem a mineralização deste poluente. Diante disso, objetivou-se avaliar a eficiência de POA homogêneos (fotoperoxidação, Fenton e foto-Fenton) e eletroquímicos (oxidação anódica e eletro-Fenton) no tratamento do corante preto direto 22 (PD22). Os processos fotoperoxidação e foto-Fenton foram conduzidos sob radiação UV-C e visível (*sunlight*). Dentre os processos homogêneos, os processos foto-Fenton/UV-C (FF/UV-C) e foto-Fenton/*sunlight* (FF/*sunlight*) se destacaram e conduziram a uma degradação superior a 98,02% após 60 min, fazendo uso de 20 mg·L⁻¹ de H₂O₂ e 1 mg·L⁻¹ de Fe. No tratamento eletroquímico, através da oxidação anódica (OA), 82,00% do corante foi degradado após 30 min, utilizando NaCl (0,025 mol·L⁻¹) como eletrólito e par de eletrodo Gr-Cu a uma distância de 3 cm entre eles. Para o processo eletro-Fenton obteve-se 95,16% de degradação, empregando as condições supracitadas para a oxidação anódica, tendo sido adicionado ferro, em que a concentração ideal foi de 1 mg·L⁻¹. Ainda para os processos eletroquímicos, foi realizado um planejamento fatorial do tipo de estrela visando otimizar as variáveis voltagem e corrente. Com isso, para a OA após 60 min, aumentou-se em 16%, ao conduzi-los sob 27 V e 3 A. Após ter sido realizado um acompanhamento cinético da degradação durante 120 min de tratamento, obteve-se a máxima eficiência de 99,00% para os sistemas FF/UV-C e FF/*sunlight* e 98,20% para o processo eletroquímico por OA. Os dados cinéticos obtidos para todos os sistemas apresentaram bons ajustes ao modelo de pseudo-primeira ordem. Após os 120 min da cinética, verificou-se que nos processos homogêneos o H₂O₂ foi amplamente consumido independente da fonte luminosa utilizada. No eletroquímico, aos 5 min foi constatado a presença de H₂O₂ eletrogerado (2,8 mg·L⁻¹), o qual foi consumido ao longo do tratamento. Além disso, na OA foi verificada uma concentração de 18 mg·L⁻¹ de cloro livre ao final dos 120 min. Diante da definição dos parâmetros ideais para os POA, a toxicidade das amostras antes e após os tratamentos utilizando sementes de cenoura, tomilho e agrião. Constatou-se que a solução de corante inicial sem eletrólito mostrou-se tóxica aos organismos testados, enquanto na presença do NaCl a toxicidade não foi evidenciada. Todas as amostras após os tratamentos homogêneos apresentaram toxicidade e o eletroquímico só não foi prejudicial à semente de tomilho. Na avaliação da toxicidade com bactérias, apenas a amostra após tratamento via OA não apresentou caráter tóxico para este organismo. Em seguida, as três formas de tratamentos foram utilizadas para tratar este mesmo contaminante contido em um efluente têxtil. Para esta nova matriz, a OA foi o processo que apresentou maior eficiência de degradação (93%) e redução da demanda química de oxigênio (73,82%). Quando avaliada a toxicidade para as amostras do efluente antes e após o tratamento, este apresentou caráter tóxico para todas as espécies de sementes. Deste modo, pode-se afirmar que os processos foto-Fenton e oxidação anódica são eficientes na degradação do corante PD22 em matriz aquosa e no efluente têxtil.

Palavras-chave: Efluente têxtil; foto-Fenton; oxidação anódica; toxicidade.

ABSTRACT

Textile industries generate effluents made up of synthetic organic compounds such as dyes. Since these are difficult to degrade, it is necessary to use efficient methods to treat them correctly. Advanced oxidation processes (AOP) are an alternative, as they are capable of generating oxidant radicals that promote the mineralization of this pollutant. Therefore, the objective was to evaluate the efficiency of homogeneous (photoperoxidation, Fenton and photo-Fenton) and electrochemical (anodic oxidation and electro-Fenton) AOPs in the treatment of direct black dye 22 (PD22). The photoperoxidation and photo-Fenton processes were carried out under UV-C and visible radiation (sunlight). Among the homogeneous processes, the photo-Fenton/UV-C (FF/UV-C) and photo-Fenton/sunlight (FF/sunlight) processes stood out and led to a degradation greater than 98.02% after 60 min, making use of $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of H_2O_2 and $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of Fe. In the electrochemical treatment, through anodic oxidation (OA), 82.00% of the dye was degraded after 30 min, using NaCl ($0.025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) as electrolyte and a Gr-Cu electrode pair at a distance of 3 cm between them. For the electro-Fenton process (95.16%), the conditions mentioned above were used for anodic oxidation, with iron added, where the ideal concentration was $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of iron. Still for the electrochemical processes, a factorial design of the star type was carried out in order to optimize the voltage and current variables. Thus, for the OA after 60 min, the efficiency was increased by 16 and 4%, when conducting them under 27 V and 3 A. After a kinetic monitoring of the degradation was carried out during 120 min of treatment, the maximum efficiency of 99.00% was obtained for the FF/UV-C and FF/sunlight systems and 98.20% for the electrochemical process by OA. The kinetic data obtained for all systems showed good fits to the pseudo-first order model. After 120 min of kinetics, it was found that in the homogeneous processes, H_2O_2 was widely consumed regardless of the light source used. In the electrochemical, at 5 min, the presence of electrogenerated H_2O_2 ($2.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) was observed, which was consumed throughout the treatment. Furthermore, in AO, a concentration of $18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of free chlorine was observed at the end of 120 min. In view of the definition of the ideal operational parameters for the AOP, the toxicity of the samples before and after the treatments was evaluated using carrot, thyme, and watercress seeds. It was found that the initial dye solution without electrolyte was toxic to the organisms tested, while in the presence of NaCl the toxicity was not evidenced. All samples after the homogeneous treatments showed toxicity and the electrochemical was not harmful to the thyme seed. In the evaluation of toxicity with bacteria, only the sample after treatment via OA did not present toxic character for this organism. Then, the three forms of treatments were used to treat this same contaminant contained in a textile effluent. For this new matrix, OA was the process that showed the highest degradation efficiency (93%) and reduced chemical oxygen demand (73.82%). When the toxicity for the effluent samples before and after the treatment was evaluated, it showed a toxic character for all seed species. Thus, it can be stated that the photo-Fenton and anodic oxidation processes are efficient in the degradation of the PD22 dye in aqueous matrix and for textile effluent.

Keywords: Textile effluent; photo-Fenton; anodic oxidation; toxicity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Representação gráfica dos reatores de bancada (A) <i>sunlight</i> e (B) UV-C com cotas em cm.....	40
Figura 2-	Aparato experimental utilizado nos processos eletroquímicos.....	41
Figura 3-	Sistema utilizado para estudo das variáveis corrente e voltagem.....	45
Figura 4-	Espectros do corante PD22 em pH natural (5-6) e em diferentes faixas de pH.....	50
Figura 5-	Acompanhamento da degradação do corante PD22 utilizando como eletrólito KCl (a) 0,05 mol·L ⁻¹ (b) 0,025 mol·L ⁻¹ e NaCl (c) 0,05 mol·L ⁻¹ e (d) 0,025 mol·L ⁻¹	57
Figura 6-	Gráficos de Pareto obtidos para avaliação do planejamento estrela para os processos: (a) oxidação anódica (erro puro: 0,2869) e (b) eletro-Fenton (erro puro: 0,1723)	61
Figura 7 -	Gráficos de superfície obtidos após avaliação do planejamento estrela para os processos: (a) oxidação anódica e (b) eletro-Fenton.....	62
Figura 8-	Ajuste cinético dos dados aos modelos propostos por Chan; Chu (2003) e He <i>et al.</i> (2016): (a) sistema FF/UV-C, (b) sistema FF/ <i>sunlight</i> . Condições experimentais: pH = 3, [Fe] = 1 mg·L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 20 mg·L ⁻¹ , T = 31 ±1 °C, p = 1 atm.....	63
Figura 9 –	Gráficos dos resíduos deixados pelos modelos cinéticos para o processo foto-Fenton com radiação: (a) He <i>et al.</i> (2016)/UV-C, (b) Chan; Chu (2003)/UV-C, (c) He <i>et al.</i> (2016)/ <i>sunlight</i> , (d) Chan; Chu (2003) / <i>sunlight</i>	65
Figura 10 –	(a) Ajuste cinético dos dados obtidos do tratamento por oxidação anódica (OA) após o planejamento fatorial aos modelos propostos por Chan; Chu (2003) e He <i>et al.</i> (2016). (b) Parâmetros calculados para os modelos cinéticos testados. Condições experimentais: Gr-Cu, NaCl (0,025 mol·L ⁻¹), 3 cm entre eletrodos, 27 V, 3 A, T = 31 °C e p = 1 atm.....	66
Figura 11 –	Gráficos dos resíduos deixados pelos modelos cinéticos para o tratamento via oxidação anódica (OA) empregando o modelo de: (a) He <i>et al.</i> (2016), (b) Chan; Chu (2003)	67
Figura 12 –	Acompanhamento da [H ₂ O ₂] ao longo da cinética reacional para: (a) o processo foto-Fenton empregando as radiações UV-C e <i>sunlight</i> ;(b) a oxidação anódica.....	68
Figura 13 –	Análise da eficiência do processo de oxidação anódica para o tratamento do efluente têxtil bruto. Condições experimentais: eletrodo Gr-Cu, eletrólito NaCl (0,025 mol·L ⁻¹), 3 cm de distância entre eletrodos, 27 V, 3 A, T = 31 °C e p = 1 atm.....	76
Figura 14 –	Tratamento do efluente têxtil bruto via oxidação anódica, sem a adição do eletrólito empregando voltagem de (a) 23 V, (b) 18 V. Demais condições experimentais: Gr-Cu, eletrólito NaCl (0,025 mol·L ⁻¹) e 3 cm entre os eletrodos, T = 31 °C e p = 1 atm....	77

Figura 15 – Acompanhamento cinético da degradação do efluente têxtil via oxidação anódica.....	78
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Classificação dos processos oxidativos avançados quanto a forma do catalisador no meio.....	24
Tabela 2 –	Uso e combinação dos eletrólitos em estudo.....	43
Tabela 3 –	Pares de eletrodos avaliados.....	43
Tabela 4 –	Altura de imersão dos eletrodos utilizada no estudo de volume.....	44
Tabela 5 –	Matriz do planejamento estrela utilizado no estudo das variáveis dos processos eletroquímicos	45
Tabela 6 –	Estudo univariado do H ₂ O ₂ para diferentes sistemas empregando POA homogêneo. Condições operacionais: pH = 3, [Fe] = 5 mg·L ⁻¹ , T = 31 °C e p = 1 atm.....	51
Tabela 7 –	Estudo univariado para avaliação da influência da [Fe] no processo foto-Fenton (FF). Condições operacionais: pH = 3, [H ₂ O ₂] = 20 mg·L ⁻¹ , T = 31 °C e p = 1 atm	53
Tabela 8 –	Estudo de volume para o POA homogêneo. Condições operacionais: [Fe] = 1 mg·L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 20 mg·L ⁻¹ , pH = 3, tempo = 60 min, T = 31 °C, p = 1 atm.....	54
Tabela 9 –	Avaliação dos pares de eletrodos Gr-Gr, Gr-Cu e Gr-Fe empregando diferentes eletrólitos. Condições operacionais: concentração dos eletrólitos = 0,1 mol·L ⁻¹ , distância de 3 cm entre os eletrodos, voltagem = 18 V, corrente = 2,4 A, pH natural, T = 31 °C e p = 1 atm.....	55
Tabela 10 –	Estudo da variação da concentração dos eletrólitos NaCl e KCl para os pares de eletrodo Gr-Gr, Gr-Fe e Gr-Cu. Condições operacionais: distância de 3 cm entre os eletrodos, voltagem = 18 V, corrente = 2,4 A, pH natural, T = 31 °C e p = 1 atm.....	56
Tabela 11 –	Estudo de volume para o processo de oxidação anódica. Condições operacionais: par de eletrodo Gr, Cu, distância de 3 cm entre os eletrodos, voltagem = 18 V, corrente = 2,4, pH natural A, T = 31 °C e p = 1 atm.....	58
Tabela 12 –	Estudo da distância entre os eletrodos de Gr-Cu utilizando NaCl (0,025 mol·L ⁻¹) como eletrólito. Condições operacionais: voltagem = 18 V, corrente = 2,4, pH natural A, T = 31 °C e p = 1 atm.....	59
Tabela 13 –	Estudo da [Fe] para o processo eletro-Fenton. Condições operacionais: par de eletrodo Gr-Cu, voltagem = 18 V, corrente = 2,4 A, pH = 3-4, T = 31 °C e p = 1 atm.....	60

Tabela 14 –	Parâmetros dos modelos cinéticos estudados.....	64
Tabela 15 –	Toxicidade das amostras antes e após submissão aos POA homogêneo eletroquímico utilizando sementes.....	70
Tabela 16 –	Percentual de crescimento das amostras antes e após submissão ao POA homogêneo utilizando bactérias.....	71
Tabela 17 –	Custo de material para reator de bancada fotocatalítico com radiação UV-C e reator com radiação <i>sunlight</i>	72
Tabela 18 –	Custos dos reagentes e materiais utilizados no processo.....	72
Tabela 19 –	Custo operacional para tratar o corante PD22 empregando processo foto-Fenton (UV-C e <i>sunlight</i>) e oxidação anódica.....	73
Tabela 20 –	Caracterização físico-química do efluente têxtil.....	74
Tabela 21 –	Teste de toxicidade com sementes realizado para o efluente têxtil antes e após tratamento com oxidação anódica.....	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Alaranjado de metila
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CN	Controle negativo
CPRH	Agência Estadual de Meio Ambiente
CRA	Comprimento total da raiz na amostra
CRC	comprimento total da raiz no controle negativo
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DDB	Diamante dopado com boro
DFZ	Coefficiente de absorção <i>DurchsichtFarbZahl</i>
DO600	Densidade óptica a 600 nm
DQO	Demanda química de oxigênio
EB	Efluente bruto
EF	Eletro-Fenton
ET	Efluente tratado
ETE	Estação de tratamento de efluentes
[Fe]	Concentração de ferro
FF	Foto-Fenton
FP	Fotoperoxidação
[H ₂ O ₂]	Concentração de peróxido de hidrogênio
ICR	Índice de crescimento relativo
IG	Índice de germinação
OA	Oxidação anódica
PD22	Preto direto 22
pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Processos oxidativos avançados
POA	Processos oxidativos avançados eletroquímicos
SGA	Número de sementes germinadas
SGC	Número de sementes germinadas no controle negativo
R	Compostos orgânicos
R ²	Coefficiente de regressão linear

UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UV	Ultravioleta
Vis	Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

λ	Comprimento de onda	nm
$h\nu$	Fóton	adimensional
C	Concentração	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
C_0	Concentração inicial	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
ρ	Constante da cinética de reação	min
σ	Constante de capacidade de oxidação	adimensional
k	Taxa da reação de pseudo-primeira ordem	min^{-1}
p	Pressão	atm
R^2	Coefficiente de regressão linear	adimensional
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
t	Tempo	min
V	Volume	mL

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1	INDÚSTRIA TÊXTIL	20
2.2	CORANTES	21
2.3	MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS	22
2.4	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	23
2.4.1	Processo Fenton	25
2.4.2	Processo foto-Fenton	26
2.5	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS ELETROQUÍMICOS	28
2.5.1	Processos diretos	29
2.5.2	Processos indiretos	31
2.5.3	Tipos de eletrodos e suas influências	34
2.6	ESTUDO CINÉTICO	36
2.7	TOXICIDADE	38
3	METODOLÓGIA	40
3.1	IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO ANALITO	40
3.2	TRATAMENTO VIA POA HOMOGÊNEO	40
3.3	TRATAMENTO VIA POA ELETROQUÍMICO	41
3.3.1	Oxidação anódica	42
3.3.2	Processo eletro-Fenton	44
3.3.3	Planejamento fatorial do tipo estrela: otimização de variáveis	44
3.4	ESTUDO CINÉTICO PARA OS SISTEMAS QUE APRESENTARAM MAIOR EFICIÊNCIA	46
3.4.1	Processos oxidativos avançados homogêneos	46
3.4.2	Processos oxidativos avançados eletroquímicos	46
3.4.3	Avaliação da cinética de consumo do peróxido de hidrogênio	46
3.4.4	Análise de cloro livre para o tratamento eletroquímico selecionado	47
3.5	TOXICIDADE	47
3.6	ANÁLISE DE CUSTO PARA OS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS HOMOGÊNEO E ELETROQUÍMICO SELECIONADOS	48

4.7.4	Teste de toxicidade para o efluente têxtil empregando semente de cenoura	79
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	81
5.1	CONCLUSÃO	81
5.2	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	82
	REFERÊNCIAS	84
	APÊNDICE A - ELETRODOS DE ALUMÍNIO APÓS TRATAMENTO	94
	APÊNDICE B - ELETROCOAGULAÇÃO UTILIZANDO O PAR DE ELETRODO AL-AL	95
	APÊNDICE C - ELETROCOAGULAÇÃO UTILIZANDO O PAR DE ELETRODO GR-AL	96

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso necessário a subsistência de todos os seres vivos, no entanto a poluição deste bem, causada por substâncias orgânicas e inorgânicas, promove uma perda na sua qualidade. Com a rápida urbanização e o aumento do número de indústrias, o consumo de água cresceu e conseqüentemente a geração e despejo de efluentes, levando a vários problemas ambientais. Estas águas residuárias, por sua vez, têm apresentado em sua constituição compostos orgânicos sintéticos como pesticidas, corantes e fármacos (BRILLAS, 2020).

Dentre os poluentes citados, destacam-se os corantes que são estáveis tanto a reações químicas quanto a presença de luz. Além disso, estes compostos quando presente em corpos hídricos podem apresentar toxicidade aguda, além de efeitos carcinogênicos e mutagênicos (VASCONCELOS *et al.* 2016; PAVITHRA *et al.* 2019).

Desse modo, as águas residuais coloridas têm sido consideradas um grande problema, visto que poluentes como os corantes são substâncias não biodegradáveis (SANDOVAL; HERNÁNDEZ-VENTURA; KLIMOVA, 2016; PEREIRA *et al.* 2020). Estas substâncias elevam a carga orgânica, causando deficiência de oxigênio dissolvido no meio, impedindo a penetração dos raios solares (HOLKAR *et al.* 2016).

Muitos métodos de tratamentos de efluentes como físicos, químicos e biológicos vêm sendo utilizados, no entanto apresentam eficiência limitada para compostos recalcitrantes como os corantes (ALCOCER *et al.* 2018). Dentre os tipos de tratamento empregados estão a coagulação, a filtração, a troca iônica e floculação que apresentam algumas desvantagens como geração de lodo, alto custo e baixa eficiência na remoção de contaminantes (VASCONCELOS *et al.* 2016). Diante deste cenário, técnicas alternativas são descritas na literatura para um tratamento mais eficaz das águas residuais. Dentre elas, encontram-se os processos oxidativos avançados (POA) (KHARE *et al.* 2021).

Os POA destacam-se por ser uma técnica de tratamento capaz de mineralizar compostos orgânicos não biodegradáveis, a partir do emprego de agentes oxidantes capazes de gerar radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) que são altamente reativos (SATHISHKUMAR *et al.* 2019). Estas técnicas podem ser classificadas de acordo com a fase reativa ou pelos métodos de geração dos agentes oxidantes (ORTIZ; RIVEIRO; MARGALLO, 2019).

Dentre os POA químicos, merecem destaque aqueles que envolvem a reação de Fenton, esta consiste na combinação de íons de ferro (Fe^{2+}) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) originando radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (SIRÉS *et al.* 2014). A capacidade de oxidação deste método pode ser

melhorada a partir da exposição da mistura a radiação ultravioleta (UV) ou visível. Neste caso a combinação entre íons de ferro, agente oxidante e uma fonte luminosa recebe o nome de processo foto-Fenton, sendo a radiação responsável por aumentar a produção de $\bullet\text{OH}$ (BRILLAS, 2020). Um outro tipo de POA é a fotocatalise heterogênea, que utiliza um semicondutor que sob radiação gera pares de elétrons capazes de degradar a maioria dos poluentes orgânicos (GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2017).

Por sua vez, os processos oxidativos avançados eletroquímicos (POAE) atuam como uma técnica de tratamento cujos elétrons são os agentes principais. Estes processos apresentam algumas vantagens sobre outros tipos de POA, dentre elas a ausência ou baixa adição de catalisadores, não necessita da adição de agentes oxidantes e operacionalização sob condições ambientais (BRILLAS, 2020). Dentre os POAE, merece destaque a oxidação anódica em que os compostos orgânicos podem ser diretamente oxidados na superfície do ânodo por transferência eletrônica ou oxidado indiretamente por $\bullet\text{OH}$ adsorvido física e fracamente na superfície do ânodo (MOREIRA *et al.* 2017).

A produção eletroquímica de H_2O_2 com adição de Fe^{2+} conduz a formação de $\bullet\text{OH}$ adicionais, produzidas a partir da reação Fenton (processo eletro-Fenton). Além disso, a literatura mostra estudos da técnica foto-eletro-Fenton que é um processo combinado de eletro-Fenton com algum tipo de radiação (LAGHRIB *et al.* 2021; BECERRIL-ESTRADA *et al.* 2020). Desta forma, os POA especialmente os POAE são técnicas alternativas que vem sendo exploradas para tratamento de águas residuais.

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência dos POA homogêneos (Fenton, foto-Fenton e fotoperoxidação) e eletroquímicos (oxidação anódica e eletro-Fenton) no tratamento do corante têxtil preto direto 22 (PD22). Desta forma, foram avaliados os objetivos específicos:

- Testar diferentes tipos de POA homogêneos clássicos e eletroquímicos para promover a degradação do corante PD22 e selecionar aqueles que demonstrarem maior eficiência;
- Determinar as melhores condições experimentais para o processo homogêneo, através da análise dos parâmetros: concentração de H_2O_2 ($[\text{H}_2\text{O}_2]$), concentração de ferro ($[\text{Fe}]$) e radiação (*sunlight* e UV-C);
- Avaliar os tipos de eletrodos, tipos de eletrólitos (as combinações entre eles e diferentes concentrações) e a utilização de agitação para os sistemas eletroquímicos;
- Estabelecer as melhores condições experimentais para o processo eletroquímico através do estudo de parâmetros como: corrente, voltagem e distância entre os eletrodos;

- Verificar se há melhoria da eficiência do processo eletroquímico ao adicionar sulfato ferroso ao sistema;
- Acompanhar a cinética de degradação do corante PD22 para os POA selecionados (homogêneo e eletroquímico) e verificar o ajuste dos dados experimentais a modelos cinéticos disponíveis na literatura;
- Analisar a toxicidade da solução aquosa do corante PD22 antes e após submissão ao melhor tratamento a partir de sementes agrião (*Nasturtium officinale*), cenoura (*Daucus carota subsp. Sativus*) e tomilho (*Thymus vulgaris*) e bactérias como *Escherichia coli* e *Salmonella enteritidis*;
- Realizar caracterização físico-química de efluente oriundo de lavanderia têxtil através dos parâmetros de: demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), potencial hidrogeniônico (pH), turbidez, metais pesados e óleos e graxas;
- Tratar via POA homogêneo e eletroquímico o efluente têxtil e definir qual deles é mais eficiente;
- Otimizar as condições experimentais do POA selecionado para tratamento do efluente têxtil e acompanhar a cinética de degradação desta matriz, através de análise de varredura espectral;
- Avaliar a toxicidade do efluente antes e após o POA selecionado empregando sementes de agrião (*Nasturtium officinale*), cenoura (*Daucus carota subsp. Sativus*) e tomilho (*Thymus vulgaris*).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo estão descritos as informações e os subsídios necessários para compreender a importância de tratar as águas residuárias oriundas de indústria têxtil. Além disso, estão apresentados os fundamentos dos modelos cinéticos e testes de toxicidade realizados para estes tratamentos.

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil é considerada um dos maiores setores industriais assim como o de alimentos, refinarias de petróleo e indústrias de processo químico. No entanto, a produção têxtil utiliza grande volume de água, principalmente nos processos de tingimento e estamparia. Além disso, a água também é utilizada para outros processos como limpeza, lavanderia e lavagem do produto têxtil tingindo (BEHERA *et al.* 2021).

A fabricação têxtil é formada por diferentes etapas iniciando pelo dimensionamento que é responsável pela adição de substâncias que fornecem potência as fibras. Em seguida, tem-se a desengomagem que tem a função de aplicar produtos químicos para aumentar a absorção das fibras. Logo após, vem o processo de esfregar que consiste em uma etapa de limpeza das fibras. O branqueamento é um processo químico para remover a coloração indesejada das fibras; que é seguido pela mercerização utilizada para melhorar as propriedades físicas e químicas das fibras. Posteriormente, são realizadas as etapas de tingimento e estamparia em que vários produtos químicos são utilizados para garantir a ligação das moléculas do corante a fibra. Por fim, ocorre a etapa de acabamento que é responsável por melhorar e manter as propriedades das fibras (KISHOR *et al.* 2021).

Após estas etapas tem-se uma grande utilização de água que é devida, principalmente, a operações de aplicação de produtos químicos as fibras, como o processamento de fios e tecidos, acabamentos e lavagem. O consumo de água na indústria têxtil é estimado em 200 m³ para cada tonelada de tecido produzido, e grande parte desse volume é transformado em um efluente de alto potencial poluidor (MADHAV *et al.* 2018).

As características do efluente têxtil variam de acordo com a fábrica pois depende do tipo de tecido e de quais produtos químicos são aplicados. No entanto, algumas particularidades da composição físico-química podem ser citadas como pH, visto que valor ideal no tingimento depende do tipo de fibra e do corante utilizado (HOLKAR *et al.* 2016). Além disso, tem-se a presença de sólidos suspensos, principal responsável por causar a turbidez, e a coloração do

efluente devido a grande quantidade de corantes utilizada no processamento (SANTOS *et al.* 2018).

Portanto, neste ramo industrial, um grande número de corantes sintéticos é utilizado nas indústrias têxteis, chegando à marca de toneladas de corantes utilizados anualmente (KISHOR *et al.* 2021). Estes são desprendidos nas etapas de tingimento e lavagem. Dessa forma, o efluente gerado contém alto teor de corante, dentre outros produtos químicos a depender do processo utilizado (BEHERA *et al.* 2021).

2.2 CORANTES

A revolução na indústria de corantes se deu após a descoberta do primeiro corante sintético, malveína por William Henry Perkin em 1856. Assim, a partir desta descoberta foi iniciada a produção em grande escala dos corantes orgânicos sintéticos (PEREIRA; ALVES, 2012).

O corante apresenta dois componentes principais, o primeiro são os grupamentos cromóforos principal responsável pelo tingimento dos tecidos e que contém diferentes grupos funcionais como $-C=O$, $-N=N$, $-NO_2$. O outro componente é o auxocromo que promove um aumento da afinidade entre a fibra e a cor e diminui a solubilidade em água, sendo formado por $-OH$, $-COOH$, $-NH_3$ (SHARMA; SHARMA; SONI, 2021). Os corantes sintéticos são classificados quanto ao tipo de grupo cromóforo apresentado em sua constituição em: azo, nitroso e tiazina. Outra classificação é relacionada a solubilidade, sendo os corantes solúveis em água subdivididos em ácidos ou aniônicos, básicos ou catiônicos, reativos e diretos. Os insolúveis podem ser dispersos, corantes de enxofre e pigmentos (TKACZYK; MITROWSKA; POSYNIK, 2020).

Os corantes têxteis são persistentes em atmosfera natural, são difíceis de degradar devido a sua estrutura complexa e estabilidade química. Estas características existem porque os corantes são produzidos para resistirem as condições de uso, e assim, garantir a qualidade da cor por mais tempo (PAN *et al.* 2017).

No entanto, os corantes são compostos que apresentam um risco à saúde humana e ao meio ambiente, visto que apresentam alto potencial tóxico, carcinogênico e mutagênico (SATHISHKUMAR *et al.* 2019). Além disso, a cor nos efluentes devido a presença de tais substâncias impede a penetração da luz solar, afetando o ciclo fotossintético da biota aquática e diminuindo o nível de oxigênio dissolvido (AHMAD *et al.* 2015).

Águas residuárias contendo corantes, em certos casos são lançadas nos corpos hídricos, após algum tipo de tratamento que, por vezes, não são completamente eficientes. Sendo assim, estas águas quando atingem o meio ambiente alteram o mecanismo de transferência de oxigênio e o processo de autopurificação dos corpos receptores, fazendo com que ocorra uma elevação da sua turbidez (MALEKI *et al.* 2017). Isto se deve ao fato de o efluente apresentar uma densidade menor que a da água (HOLKAR *et al.* 2016).

De acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e órgãos estaduais o efluente têxtil deve passar por um tratamento adequado para ser despejado no meio ambiente, tendo em vista o atendimento aos limites de emissão especificados na legislação (RAMOS *et al.* 2021).

2.3 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

Uma técnica de tratamento de efluente é considerada eficiente na remoção dos poluentes quando é capaz de atuar sobre os contaminantes presentes nas águas residuais. Isto deve ocorrer no menor tempo possível e gerar o mínimo de poluição secundária (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018). Desta forma, existem tecnologias disponíveis com diferentes graus de eficiência a fim de controlar e minimizar a poluição da água (GISI *et al.* 2016).

Para que se possa atender os padrões de exigência da legislação aplicada, os processos de tratamento de efluentes são dimensionados de acordo com as características das águas residuárias geradas. Isto é feito baseado na natureza e composição do efluente a ser tratado, seletividade do método e dos materiais utilizados nos processos (BUSS *et al.* 2015). As técnicas de tratamento convencionais empregadas para remoção de contaminantes são classificadas em três categorias: biológica, química e física (ALCOCER *et al.* 2018).

O tratamento físico é responsável por remover sólidos grosseiros e flutuantes, assim como material sedimentável como o uso de forças que ocorrem naturalmente, por exemplo forças de Van de Waals, gravidade e atração elétrica bem como barreiras físicas. Este tipo de tratamento não causa alteração da estrutura química dos poluentes, quando empregado de forma conjunta com processos que envolvem reações químicas é chamado de físico-químico. Neste caso, ocorre a aglutinação de partículas em suspensão presentes no efluente a partir da adição de coagulantes ou floculantes, provocando assim a redução dos sólidos suspensos, carga orgânica e coloidais (PHOON *et al.* 2020).

O tratamento biológico ocorre através da ação de microrganismos que transformam os contaminantes biodegradáveis contidos nas águas residuais em substâncias simples,

estabilizando-a em subprodutos. Além disso, este tratamento tem como objetivo remover a matéria orgânica, além de nutrientes como fósforo (SPERLING, 1995).

Contudo, diante da persistência de alguns poluentes como os corantes, sabe-se que a remoção completa não é, por vezes, atingida com as etapas de tratamento até aqui descritas. Sendo assim, cada vez mais estão sendo aplicados tratamentos alternativos para remover as substâncias que apresentam baixa ou nenhuma biodegradabilidade e assim resistem aos tratamentos convencionais. Dentre eles estão os tratamentos por adsorção, osmose reversa e os processos oxidativos avançados (POA). Os POA são empregados visando aumentar a eficiência alcançada pelos métodos tradicionais, visto que podem converter um composto orgânico em gás carbônico (CO₂), água e sais inorgânicos (MAZIVILA *et al.* 2019).

2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

O desenvolvimento de tecnologias de tratamento ocorre devido à complexidade dos efluentes e as exigências das legislações para o descarte. Os POA se mostram favoráveis, pois são capazes de reduzir os riscos associados a descargas de contaminantes através da degradação total ou parcial do poluente (BRILLAS, 2020). Isto ocorre através da oxidação do contaminante seguida de uma possível mineralização em CO₂ e água, como mostrado na Equação 1 (LIMA; RORIGUES; MADEIRA, 2020).



A maioria dos POA são baseados na produção de radicais hidroxilas ($\bullet OH$) que tem um potencial redox de 2,7 V. Estes radicais são formados a partir do uso de oxidantes com alto poder reativo como ozônio e peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Eles têm como vantagem o fato de não apresentar seletividade para vários compostos orgânicos. Dentre os catalisadores mais utilizados estão ferro (Fe), manganês (Mn), dióxido de titânio (TiO₂), que podem ser empregados em suspensão ou suportados e serem ativados pela luz UV ou solar (ALCOCER *et al.* 2018).

A degradação dos compostos orgânicos por meios dos POA ocorre conforme mostrado nas Equações de 2 a 5. Nestas Equações, R é um composto orgânico genérico.





No entanto, nem sempre a presença de O_2 irá conduzir a uma degradação completa dos poluentes, visto que o agente oxidante é não seletivo. Deste modo, em alguns casos, os produtos de degradação dos POA podem ser mais tóxicos e menos biodegradáveis do que os compostos iniciais. Desta forma, ao escolher um tipo de POA, deve-se levar em conta a formação potencial de subprodutos tóxicos (ARAÚJO *et al.* 2016).

Os POA podem ser classificados em duas categorias, a primeira se diz respeito aos métodos de geração da fase reativa que pode ser homogêneo ou heterogêneo. A segunda, se refere ao método de geração do radical hidroxila, sendo então divididos em: químicos, fotoquímicos, sonoquímicos e eletroquímicos (MATAVOS-ARAMYAN; MOUSSAVI, 2017). Essas categorias estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Classificação dos processos oxidativos avançados quanto a forma do catalisador no meio

Tipo de processo	Exemplos
Homogêneo	Fenton: $H_2O_2 + Fe^{2+}$
	Processos do tipo Fenton: $H_2O_2 + Fe^{3+}/m^{n+}$
	Sono-Fenton: US/ $H_2O_2 + Fe^{2+}$
	Foto-Fenton: UV/ $H_2O_2 + Fe^{2+}$
	Eletro-Fenton; Sono-eletro-Fenton; Foto-eletro-Fenton; Sono-foto-Fenton
	O_3
	$O_3 + UV$
Heterogêneo	$O_3 + H_2O_2$
	$O_3 + UV + H_2O_2$
	$H_2O_2 + Fe^{+2}/Fe^{+3}/m^{n+}$ (sólido)
	$CH^* + UV$
	$H_2O_2 + Fe^0/Fe$
	$H_2O_2 + Fe^0$ (imobilizado)

*CH = catalisador heterogêneo, como $TiO_2/ZnO/CdS$

Fonte: Adaptado de MATAVOS-ARAMYAN; MOUSSAVI, 2017.

Dentre os POA apresentados na Tabela 1, os processos que envolvem a reação de Fenton merecem destaque, pois são técnicas de tratamentos que tem demonstrado elevada eficiência. Além disso, estes processos apresentam relativa simplicidade operacional e custo relativamente baixo (ARAÚJO *et al.* 2016).

2.4.1 Processo Fenton

O processo Fenton também se destaca devido a possibilidade de operar sob condições ambientes. Esta técnica baseia-se na formação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) pela decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com a presença de íons ferrosos (Fe^{2+}) em meio ácido, e assim oxidam compostos orgânicos ou inorgânicos (MAZIVILA *et al.* 2019). A reação de Fenton apresenta algumas vantagens, tais como alta taxas de reação, rápida degradação e facilidade de operação em comparação a outros tipos de POA (CHEN *et al.* 2020).

O mecanismo da reação de Fenton consiste no ciclo do $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, em que ocorre a oxidação de íons ferrosos em férricos para decompor o H_2O_2 em radical hidroxila, conforme apresentado na Equação 6. Além disso, os íons férricos formados podem ser reduzidos com o excesso de H_2O_2 e formar os íons ferrosos novamente (Equação 7), no entanto em uma taxa menor (WANG *et al.* 2015; LIMA; RODRIGUES; MADEIRA, 2020).



Para utilização da reação de Fenton, os parâmetros operacionais comumente avaliados são pH, concentração de H_2O_2 e concentração dos íons ferrosos (COSTA *et al.* 2015). O pH exerce influência, pois a forma das espécies de ferro e suas atividades catalíticas são alteradas quando há variação deste parâmetro. Sendo assim, uma faixa de pH ideal para o Fenton homogêneo é de 2 a 4. Por outro lado, quando o catalisador empregado é heterogêneo admite-se uma faixa de pH mais ampla (MATAVOS-ARAMYAN; MOUSSAVI, 2017; BAGAL; GOGATE, 2013). O aumento da concentração de íons de ferro eleva a taxa de degradação, porém isto resulta em uma quantidade de sais não utilizada, que contribui para um maior número de sólidos dissolvidos. Por fim, a concentração de H_2O_2 influencia na eficiência geral do processo, fazendo com que seja necessário determinar a quantidade ideal de oxidante, visto que o excesso deste reagente interfere na demanda química de oxigênio (DQO) e sequestra os radicais hidroxilas gerados (ARAUJO *et al.* 2016; POURAN; AZIZ; DAUD, 2014).

Diante da eficácia da reação de Fenton, Mousavi, Vasseghian e Bahadori (2018) **utilizou este processo** para avaliar a degradação do corante azul de metileno a uma concentração de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. As condições ideais foram: $[\text{Fe}^{2+}] = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$ e velocidade de agitação de 100 rpm. Dessa forma, o processo atingiu 99% de degradação do corante após 15 min de reação.

Silva *et al.* (2020) avaliaram o potencial do processo Fenton para ser utilizado como o primeiro estágio de tratamento de um efluente têxtil como uma estratégia para o reuso da água. Algumas características físico-químicas do efluente estudado foram: pH igual a 7,9, concentração de cloreto e sódio 506 e 466 mg·L⁻¹, respectivamente, baixa carga orgânica apresentando DQO igual a 65 mg O₂·L⁻¹. Além disso, a cor foi determinada pela técnica do coeficiente de absorção *DurchsichtFarbZahl* (DFZ), obtendo os valores de 8,8; 6,6 e 4,6 mg·L⁻¹ para os comprimentos de onda (λ) 436, 525 e 620 nm, respectivamente. Os autores trataram este efluente durante 45 min, empregando as seguintes condições experimentais: pH igual a 2,8, concentração de catalisador e H₂O₂ de 10 e 80 mg·L⁻¹, respectivamente. Desta forma, o estudo apresentou degradações dos grupamentos observados nos 3 λ mencionados entre 68 e 95% e redução da DQO de 50%.

A técnica de Fenton também foi utilizada por Beldjoudi *et al.* (2020) em que aplicaram o processo Fenton homogêneo para degradar o corante azo laranja de metila (LM). Um planejamento fatorial fracionário 2⁽⁴⁻¹⁾ foi realizado e os experimentos foram conduzidos em um béquer de 100 mL contendo 50 mL da solução trabalho mantida a uma velocidade de agitação de 400 rpm. Os autores verificaram que as condições experimentais ideais foram [LM] = 11 mg·L⁻¹, [Fe²⁺] = 0,041 g·L⁻¹, [H₂O₂] = 70 mg·L⁻¹ e pH = 3. Diante disso, após 15 min de tratamento a degradação do corante LM foi de 82%.

Embora o processo Fenton mostre-se eficiente, por vezes, seus resultados podem ser melhorados; fato que pode ser atingido ao combinar seu uso com uma fonte de radiação. Esta atua de forma a aumentar a geração dos radicais hidroxila, responsáveis por promover a degradação dos poluentes. Este processo recebe o nome de foto-Fenton (ORTIZ; RIVEIRO; MARGALLO, 2019).

2.4.2 Processo foto-Fenton

O POA foto-Fenton consiste na combinação dos reagentes de Fenton (H₂O₂ + Fe²⁺) e algum tipo de radiação, conforme mencionado anteriormente. O emprego da radiação é importante, visto que o mecanismo da reação Fenton é interrompido quando todos os íons de Fe²⁺ são consumidos, conduzindo assim ao acúmulo de íons Fe³⁺ no sistema. No entanto, no processo foto-Fenton ocorre a regeneração fotoquímica de íons ferrosos por foto-redução de íons férricos (POURAN; AZIZ; DAUD, 2014; RUEDA-MÁRQUEZ *et al.* 2020).

Neste processo, a geração de radicais hidroxilas ocorre por duas reações adicionais aquelas descritas no processo Fenton. A primeira está relacionada com a foto-redução de íons Fe^{3+} para íons Fe^{2+} , conforme apresentado na Equação 8. Por outro lado, a segunda envolve a fotólise do H_2O_2 através da emissão de fótons da fonte luminosa em comprimento de ondas mais curtos (Equação 9) (MATAVOS-ARAMYAN; MOUSSAVI, 2017).



Os íons ferrosos foto-gerados participam da reação mostrada na Equação 6 (item 2.4.1) para produzir mais radicais hidroxilas. Deste modo, a taxa de oxidação do sistema foto-Fenton é maior quando comparada a reação de Fenton, o que permite uma diminuição da quantidade de ferro utilizada, reduzindo a geração de lodo (COSTA *et al.* 2015).

Jiang *et al.* (2017) observaram a eficiência de degradação do corante verde malaquita através do processo foto-Fenton utilizando o catalisador Fe_2O_3 sintetizado, lâmpada de arco de xenônio, pH próximo da neutralidade e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 90 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. O efluente sintético tratado apresentava concentração do corante de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, que após 60 min de tratamento foi degradado em 99%. Outro estudo que avaliou a eficiência deste tipo de POA foi realizado por Belalcázar-Saldarriaga, Prato-Garcia e Vasquez-Medrano (2018) que avaliaram a degradação do corante ácido laranja 52 em um reator de canaleta que utiliza radiação solar artificial a partir dos seguintes parâmetros: pH = 2,8, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 65 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Diante disto, os autores obtiveram resultados como 97% de descoloração, redução da DQO em 55% 1 h de tratamento.

Arroyo-Gómez *et al.* (2019) também utilizaram o processo foto-Fenton para a degradação do corante laranja de metila ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Neste estudo, íons Fe^{2+} nas concentrações de 6% e 10% foram imobilizadas em um suporte mesoporoso e radiação utilizada foi solar. Diante disto, quando o catalisador Fe (10%) suportado foi utilizado em 100 mL da solução trabalho com pH = 3 e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a remoção de 100% da cor ocorreu em 90 min, sendo possível remover 89% da DQO em 240 min.

Souza *et al.* (2021) avaliaram a utilização do processo foto-Fenton a partir de diferentes radiações como a LED-visível, UV-A e solar natural para o tratamento de efluente da indústria têxtil. Os testes de degradação foram conduzidos sob radiação LED e UV-A em reatores de bancada. O tratamento foi realizado com 50 mL do efluente, com pH ajustado para 2,8 e o melhor sistema (lâmpada LED, $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:20$) apresentou redução de DQO superior a 88% após 60 min.

Apesar dos resultados satisfatórios com POA clássicos, outros tipos de POA têm sido estudados, visando minimizar a adição de reagentes oxidantes. Um exemplo disso é o emprego dos processos oxidativos avançados eletroquímicos (POAE), em que os elétrons são reagentes principais (LI *et al.* 2019).

2.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS ELETROQUÍMICOS

Os processos oxidativos avançados eletroquímicos surgem como uma técnica favorável e limpa, que se baseia na geração eletroquímica de diferentes espécies reativas, como o radical hidroxila (PEREIRA *et al.* 2020) que podem degradar diferentes classes de poluentes. Além disso, apresentam uma alta eficiência energética, compatibilidade ambiental, versatilidade, equipamentos simples, além de operarem sob condições de temperatura e pressão ambiente (GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2017).

Alguns fatores podem induzir a natureza e a quantidade de espécies reativas geradas durante os POAE. Dessa forma, destaca-se a composição da água residuária (incluindo o eletrólito de suporte), material do eletrodo e a densidade/potencial de corrente aplicada (GANIYU; MARTÍNEZ-HUITLE; OTURAN, 2021). Alguns estudos afirmam que a alta densidade de corrente favorece a eletrogeração de grande parte das espécies reativas, desde que haja eletrocatalisadores adequados na solução. Eletrodos inativos como diamante dopado com boro (DDB) e Ti_4O_7 são tidos como os ânodos mais eficientes para os POAE, visto que apresentam alto potencial de geração de $\bullet OH$. Além disso, estes eletrodos são capazes de gerar espécies reativas secundárias que auxiliam no tratamento. Por outro lado, os eletrodos ativos como platina (Pt) e grafite produzem menos $\bullet OH$, sendo bons eletrocatalisadores para a geração de espécies reativas de cloro (MOREIRA *et al.* 2017; GANIYU; MARTÍNEZ-HUITLE; OTURAN, 2021).

Os POAE podem ser classificados em duas categorias: diretos e indiretos. O processo direto é caracterizado pela oxidação anódica (OA), enquanto os processos indiretos abrangem as técnicas de eletro-Fenton (EF), foto-eletro-Fenton (FEF), sono-eletro-Fenton e peróxido-coagulação (NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018).

Dentre os POAE a técnica mais simples é a oxidação anódica, em que os compostos orgânicos podem ser oxidados diretamente na superfície do ânodo através de transferência eletrônica. Este método tem como vantagem a não exigência de reagentes externos para a produção de $\bullet OH$. Por outro lado, os POAE indiretos geram $\bullet OH$ a partir da combinação entre a técnica de Fenton e a geração eletroquímica *in situ* deste radical ou diante da adição de

reagentes como H_2O_2 , conhecida como reação EF. Ao aliar este processo com uma radiação tem-se com o processo FEF que promove a geração de uma maior quantidade de $\bullet\text{OH}$ (MOREIRA *et al.* 2017).

2.5.1 Processos diretos

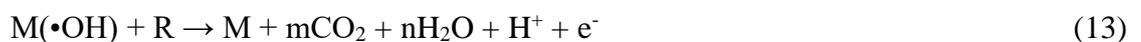
A oxidação anódica é classificada como um POAE direto e consiste em uma técnica de tratamento simples que envolve a oxidação de contaminantes por sucessivas reações. A oxidação dos poluentes pode ocorrer a partir da transferência de elétrons para a molécula poluente ou pela oxidação através da formação de espécies reativas na superfície do ânodo, por exemplo, radicais hidroxilas (GANZENKO *et al.* 2014).

Os radicais hidroxilas são gerados, principalmente, pela eletrólise da água (Equação 10) na superfície do ânodo. Estes radicais podem então ser adsorvidos química ou fisicamente na superfície do eletrodo. Caso a adsorção seja química infere em uma forte interação entre o $\bullet\text{OH}$ e a superfície do ânodo, promovendo formação de óxidos superiores (Equação 11). Estes, por sua vez, são capazes de converter parcialmente os contaminantes (Equação 12). Além disso, a oxidação limita-se a superfície do eletrodo (MOREIRA *et al.* 2017).



Em que: M é a superfície do ânodo, MO é um óxido superior, R o contaminante e RO subproduto da degradação.

No entanto, quando os radicais hidroxilas estão adsorvidos fisicamente sobre a superfície do eletrodo apresenta uma fraca interação e o ânodo é considerado não-ativo. Este também promove a geração de radicais hidroxilas, estando disponível para a oxidação dos compostos orgânicos (Equação 13), ocorrendo de forma mais eficiente (NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018).



Sendo: m e n os coeficientes estequiométricos.

Além disso, o tipo de ânodo pode interferir na eficiência do processo de oxidação, pois a formação do oxigênio molecular ocorre de forma secundária e diferente para ânodos ativos (Equação 14) e não-ativos (Equação 15) (NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018).



Alguns sais podem ser utilizados como mediadores neste processo, estes têm a função de promover uma condutividade mínima. Dentre os sais mais utilizados, destacam-se o cloreto de sódio (NaCl) e o sulfato de sódio (Na₂SO₄). É importante salientar, ainda, que a presença de íons cloro (Cl⁻) permite a produção de espécies ativas de cloro como agente oxidante (SIRÉS *et al.* 2014).

A oxidação do íon cloreto (Cl⁻) na superfície do ânodo promove a geração de gás cloro (Cl₂) (Equação 16). Este é posteriormente hidrolisado a ácido hipocloroso (HClO) (Equação 17) e Cl⁻. Além disso, durante este processo o HClO e o OCl⁻ se encontram em equilíbrio na solução (Equação 18) (FAJARDO *et al.* 2017).



Os eletrólitos que contêm sulfato (Equação 19) também permitem a eletro geração de agentes oxidantes mais fracos (MOREIRA *et al.* 2017).



Diante do exposto, tem sido observada a eficiência do processo eletroquímico direto no tratamento de águas residuais. Fajardo *et al.* (2017), por exemplo, avaliaram a oxidação anódica em efluentes contendo compostos fenólicos utilizando como eletrólito o NaCl (10 g·L⁻¹), corrente de 119 mA, pH 3,4 e ânodo de Ti/RuO₂. Os autores obtiveram degradação de 100 % e 64,4% para o conteúdo fenólico total (CFT) e da matéria orgânica (com base na determinação da DQO), respectivamente em 180 min.

A oxidação anódica também foi empregada por Alcocer *et al.* (2018) que estudaram a oxidação eletroquímica para três diferentes corantes industriais (azul BR, Violeta SLB e marrom MF) com concentração de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Para tal, os pesquisadores utilizaram como eletrólito o Na_2SO_4 ($0,05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) e ânodo de boro dopado com diamante (BDD). Estes obtiveram uma redução de 78% da DQO para o marrom MF, 86% azul BR e 92% Violeta SLB em 60 min de tratamento.

Cornejo *et al.* (2021) também avaliaram a degradação do corante violeta ácido pelo processo de oxidação anódica. Para o tratamento foi empregado uma solução de trabalho a $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, eletrólito Na_2SO_4 ($0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e densidade de corrente de $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. O processo de degradação empregando as condições experimentais citadas atingiu 100% de descoloração e 60% de mineralização após 240 min.

2.5.2 Processos indiretos

Os processos indiretos promovem a oxidação na solução por meio de oxidantes produzidos eletroquimicamente como peróxido de hidrogênio. Os POAE baseados em reações de Fenton estão entre os indiretos, pois a produção de radicais hidroxilas se dá através da reação de Fenton com o agente oxidante eletro gerado. O processo eletro-Fenton (EF) consiste na combinação do processo eletroquímico e a reação de Fenton (Equação 6, item 2.4.1). Ele apresenta como vantagens o não manuseio e armazenamento de reagentes, fazendo com que não haja formação de lodo. (GANZENKO *et al.* 2014; KULEYIN; GOK; AKBAL, 2020).

Neste tipo de POA, o H_2O_2 é gerado continuamente na superfície do cátodo, em condições ácidas, devido à redução do oxigênio que ocorreu neste eletrodo (Equação 20). Isto é uma vantagem do processo EF pois evita o manuseio e a adição de H_2O_2 (TRELLU *et al.* 2016).



Além disso, um catalisador de ferro é adicionado à solução a ser tratada e os íons ferrosos se transformam em íons férricos. No entanto, altas concentrações de ferro promovem um efeito negativo sobre a eficiência da reação devido a reação de oxidação do ferro, conforme Equação 21 (ROSTAMIZADEH; JAFARIZAD; GHARIBIAN, 2017).



Uma vantagem do EF quando comparado a reação de Fenton convencional é a regeneração eletroquímica do íon ferroso, que atua melhorando a eficiência de degradação de contaminantes e diminuindo a produção de lodo (MAZIVILA *et al.* 2019). Isto acontece porque para as reações de Fenton ocorrerem, em geral, deve-se operar com pH em torno de 3. Neste pH o íon férrico gerado neste processo encontra-se, principalmente, na forma de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ que sofre uma redução catódica produzindo íons ferrosos (Equação 22) (NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018).



Dessa forma, diversos estudos estão sendo realizados utilizando a técnica EF como Kuleyin, Gok e Akbal, (2020) que avaliaram o tratamento de efluente têxtil por esse processo, utilizando eletrodos de grafite. O desempenho do processo foi avaliado em termos de cor e demanda química de oxigênio (DQO). As condições ideais obtidas pelos autores foram pH igual a 3, intensidade de corrente = 1,65 A e $[\text{Fe}^{2+}] = 0,2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ durante 60 min obtendo-se degradação de 89% da cor e 93% de redução da DQO.

Suhan *et al.* (2020) estudaram a degradação do efluente sintético contendo o corante remazol preto B através do processo EF utilizando eletrodos de aço inoxidável. O pH da solução tratada foi de 3, a densidade de corrente foi $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, fazendo uso de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{Fe}^{2+}]$ foram $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Dessa forma, após 50 min de tratamento os pesquisadores obtiveram redução de 76% e 95% de DQO e turbidez, respectivamente. Além disso, foi possível degradar 95% da cor.

A eficiência do processo EF foi avaliada por Titchou *et al.* (2021) através da degradação do corante vermelho direto 23 ($60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) utilizando eletrólitos de cloreto e sulfato. O tratamento foi realizado a partir de 23 mL da solução trabalho com pH igual a 3 durante 30 min. Os eletrodos que apresentaram melhores resultados foram diamante dopado com boro como ânodo e grafite como cátodo. As melhores condições obtidas foram eletrólitos $25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl e $12,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 (75% Na_2SO_4 + 25% NaCl), densidade de corrente $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} , assim foi alcançado mais de 90% de degradação do corante. Dessa forma, fica evidente a eficiência do processo EF diante de diferentes eletrodos e parâmetros avaliados.

Sabendo que a matriz a ser degradada pode obter melhores resultados quando exposta a uma fonte de radiação, pode-se fazer a combinação dos processos eletroquímico, fotoquímico

e Fenton obtendo-se o processo denominado foto-eleto-Fenton (FEF). Esta melhoria se relaciona com o aprimoramento da reação de Fenton (Equação 5, descrita no item 2.4.1) pela regeneração extra do íon Fe^{2+} e pela fotólise dos complexos de Fe^{3+} (BRILLAS, 2020; ALCOCER *et al.* 2018).

Assim como no processo foto-Fenton, a formação extra do íon Fe^{2+} ocorre por duas vias, a primeira acontece pela foto-redução de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, conforme mostrado na Equação 23. A segunda decorre da foto-descarboxilação de complexos de Fe^{3+} com ácidos carboxílicos gerados como apresentado na Equação 24 (BRILLAS, 2020).



Em que $h\nu$ representa a presença de uma fonte luminosa e R refere-se a um radical.

Diante disso, a radiação utilizada neste processo pode ser fornecida por lâmpadas artificiais que emitem em diferentes faixas de comprimentos de onda UV-A (315-400 nm), UV-B (280-315 nm) e UV-C (100-280 nm) ou energia solar natural (MOREIRA *et al.* 2017). Sendo assim, alguns trabalhos da literatura mostram a aplicabilidade e eficiência dos processos eletroquímicos. Um exemplo é o estudo realizado por Gilpavas; Dobrosz-Gómez; Gómez-Garcia (2018), que avaliaram o tratamento de águas residuais têxteis através do processo foto-eleto-Fenton (FEF) solar. Os experimentos foram realizados em reatores de bancada com volume de solução trabalho de 100 mL com agitação de 240 rpm. Os eletrodos utilizados foram de (DDB) como ânodo e titânio como cátodo. O tratamento foi conduzido em pH 3, tendo como eletrólito o NaCl e $[\text{Fe}^{2+}]$ igual a $0,3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Diante disso, foi observado descoloração total e uma redução da DQO em 80% após 15 min.

Salazar *et al.* (2019) avaliaram a eficiência da degradação do corante têxtil azul ácido 29 ($200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) presente em um efluente real por um processo FEF solar em uma planta piloto. O volume da solução tratada foi de 10 L, o eletrólito utilizado foi Na_2SO_4 ($0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), $[\text{Fe}^{2+}]$ igual a $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e pH igual a 3. O ânodo foi dimensionalmente estável, um cátodo de difusão de ar e densidade de corrente igual a $25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$. Após 6 h de tratamento observou-se redução de 93% da DQO.

Titchou *et al.* (2022) empregaram o processo FEF para tratamento do corante vermelho direto 23. Para tal, foi utilizado a radiação UV LED, pH igual a 3, $[\text{Fe}]$ igual a $0,01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) como ânodo e eletrodo de feltro de carbono como cátodo, densidade de corrente igual a $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, concentração da solução trabalho igual

a $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e eletrólito $[\text{NaCl}]$ (25%) + $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ (75%) igual a $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Com isso, os autores obtiveram descoloração completa após 60 min e 100% de mineralização após 350 min de tratamento.

Dessa forma, fica evidenciado que o processo FEF pode ser uma alternativa eficiente para o tratamento de efluentes industriais. No entanto, faz-se necessário avaliar o tipo de eletrodo a ser empregado, visto que o material utilizado pode influenciar nas espécies geradas no meio.

2.5.3 Tipos de eletrodos e suas influências

Os materiais dos eletrodos empregados nos processos eletroquímicos influenciam diretamente na eficiência do tratamento devido a sua função eletrocatalítica na degradação dos poluentes. Podem ser classificados como eletrodos ativos e não-ativos de acordo com a sua natureza química (COMNINELLIS, 1994).

O desempenho das classes dos eletrodos está relacionado com a quantidade de $\bullet\text{OH}$ superfície do ânodo. Quando o radical hidroxila está fisissorvido apresenta uma fraca interação com a superfície anódica, facilitando a liberação das espécies no meio, o que caracteriza o ânodo com alto poder de oxidação chamado de não-ativo. Por outro lado, quando os radicais adsorvem quimicamente na superfície do ânodo existe uma forte interação eletrodo/espécie, o que dificulta a dispersão das espécies no meio. Neste caso, os ânodos apresentam um potencial de oxidação mais baixo, conhecido como ânodo ativo (GARCIA-SEGURA, OCON, CHONG; 2017).

Como exemplo de eletrodos ativos tem-se: platina, ânodos dimensionalmente estáveis de óxido de rutênio (IV) (RuO_2), óxido de Irídio (IrO_2) e grafite. A maioria destes são formados por metais que não estão oxidados por completo. Isto pode causar variações na estrutura do eletrodo durante o processo eletroquímico. Além disso, a interação entre o eletrodo (E) e os radicais hidroxilas quimissorvidos gera superóxidos (O_2^\bullet), conforme mostrado na Equação 25 (NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018). Em seguida, estes óxidos agem na degradação dos compostos orgânicos de forma seletiva, no entanto são menos eficientes que os radicais hidroxilas. Isto se deve ao fato de que estados de oxidação mais altos estão disponíveis para este tipo de ânodo, por isso que ocorre preferencialmente a formação de espécies ativas quimissorvidas. Desta forma, a oxidação é mediada pela reação entre o contaminante e o superóxido (Equação 26) (GARCIA-SEGURA, OCON, CHONG; 2017).



Em que: O_2^{\bullet} é o superóxido, R é o poluente, RO o produto da degradação e E é o eletrodo.

Os superóxidos, embora apresentem menor potencial de oxidação que os radicais hidroxilas, além de promoverem o processo de degradação dos poluentes fazem parte da reação de produção de oxigênio (Equação 27), ou seja, atuam em um processo competitivo. O mesmo ocorre para os ânodos não-ativos, no entanto a degradação do contaminante (Equação 28) ocorre preferencialmente, pois as espécies adsorvem fisicamente e assim a atividade eletroquímica é menor para a reação de evolução do oxigênio (Equação 29) (KARAÇALI *et al.* 2019).



Em que, m e n são os coeficientes estequiométricos da reação.

Exemplos de eletrodos não-ativos são dióxido de estanho (SnO_2), óxido de chumbo (IV) (PbO_2) e DDB. Diante desses eletrodos os radicais hidroxilas têm baixa possibilidade de interagir com as substâncias presentes na superfície do mesmo, contudo podem combinar com as espécies que fazem parte do efluente, garantindo a oxidação dos organismos (KARAÇALI *et al.* 2019). Entretanto, os materiais anódicos não são exclusivamente ativos ou não-ativos, pois em alguns casos apresentam comportamento misto ou uma dessas característica predomina sobre a outra. Além disso, a utilização do tipo de eletrodo depende da necessidade do tratamento, logo se é preciso uma maior geração de oxigênio é indicada o uso de eletrodos ativos, em caso contrário são mais utilizados os eletrodo não-ativos (MARTNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009).

A influência do tipo de eletrodo no tratamento eletroquímico é apresentada em alguns estudos como, por exemplo, o realizado por Yao *et al.* (2019) que avaliaram a influência entre os eletrodos de óxido de chumbo (PbO_2) e o composto óxido de chumbo e óxido de alumínio ($\text{PbO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) no processo eletroquímico para degradação do corante vermelho neutro. Os autores estudaram a degradação de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ deste corante e empregaram o Na_2SO_4 ($0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) como eletrólito e uma densidade de corrente de $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Com o tempo de reação

de 150 min para o eletrodo $\text{PbO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi possível obter 99,55% e 76,63% para degradação da cor e da matéria orgânica com base na DQO, respectivamente. No entanto, para as mesmas condições o eletrodo de PbO_2 apresentou degradações iguais a 74,93% e 60,81% para os mesmos parâmetros avaliados, respectivamente. Sendo assim, o eletrodo compósito testado pelos autores teve um melhor desempenho electrocatalítico do que o eletrodo de PbO_2 . Além disso, é válido ressaltar que o eletrodo de PbO_2 pode causar uma lixiviação do íon metálico Pb^{2+} na solução tratada que pode tornar o efluente mais tóxico.

Pereira *et al.* (2020) avaliaram a degradação electroquímica do corante verde brilhante ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) utilizando K_2SO_4 como eletrólito ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e os eletrodos de fibra de carbono (FC) e diamante dopado com boro/fibra de carbono (DDB/FC) para diferentes valores de densidade de corrente (variando de $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). O estudo constatou que para o maior valor de densidade de corrente a degradação utilizando o eletrodo FC há um aumento percentual de degradação de cor (90%) em 180 min. No entanto, ao comparar as variações de correntes para ambos os eletrodos, a degradação utilizando FC sempre foi menor do que a obtida ao fazer uso do eletrodo de DDB/FC. Este último conduziu a 98% de degradação de cor para a maior densidade de corrente após 180 min.

Belal *et al.* (2021) empregaram a oxidação electroquímica para o tratamento do corante têxtil amarelo básico 28, usando eletrodos de IrO_2/Ti como ânodo e de grafite como cátodo. Para tal, foi considerado como condições ótimas densidade de corrente igual a $0,03 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, concentração da solução de corante igual a $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, eletrólito NaCl ($0,03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Com isso, após 15 min de tratamento os autores obtiveram 93,3% de degradação do corante e 46% de redução da DQO.

Uma vez otimizados os parâmetros operacionais, é importante investigar o comportamento cinético dos tratamentos utilizados.

2.6 ESTUDO CINÉTICO

Estudos realizados sobre a degradação de poluentes orgânicos persistentes via POA seguem, de um modo geral, a expressão cinética de Langmuir-Hinshelwood. Ou seja, seguem uma cinética reacional de pseudo primeira ordem (SOUZA *et al.* 2008). Neste contexto, modelos não-lineares como o proposto por Chan; Chu (2003) (Equação 30) são utilizados.

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{t}{\rho + \sigma t} \quad (30)$$

Em que: C é a concentração num instante de tempo, C_0 é a concentração inicial, ρ é a cinética reacional (min) e σ é a capacidade oxidativa (adimensional). Para calcular os valores das constantes ρ e σ a Equação 30 pode ser linearizada, conforme apresentado na Equação 31.

$$\frac{t}{1-C/C_0} = \rho + \sigma t \quad (31)$$

Sendo assim, ρ é o coeficiente linear e σ o coeficiente angular da reta.

Um outro modelo também utilizado para descrever a cinética dos POA foi proposto por He *et al.* (2016), que também realizaram uma adaptação de uma equação cinética de pseudo-primeira ordem, conforme Equação 32, para prever a degradação de fármacos.

$$-\frac{dc}{dt} = k_r KC = kC \quad (32)$$

Sendo C a concentração do contaminante ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e k a taxa de reação pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

Gorozabel-Mendoza *et al.* (2021) utilizaram o modelo cinético propostos por Chan; Chu (2003) para verificar o ajuste dos dados experimentais obtidos para o tratamento de solução binária de corante (azul 1 e amarelo 6) empregando o processo foto-Fenton *sunlight*. Diante disso, os autores obtiveram um bom ajuste dos dados ao modelo cinético com coeficiente de regressão linear (R^2) > 0,95. Além disso, os parâmetros do modelo cinético mostraram que a maior taxa de degradação ($1/\rho$) ocorreu para o corante azul e a apresentou boa capacidade oxidativa ($1/\sigma$), visto que os resultados deste parâmetro foram maiores que 1 para ambos os corantes.

Santos Júnior *et al.* (2021) empregaram os modelos de Chan; Chu (2003) e He *et al.* (2016) para testar os ajustes aos dados experimentais obtidos para o tratamento pelo processo foto-Fenton LED da mistura dos corantes preto direto 22 (PD22), vermelho direto 23 (VD23), vermelho direto 227 (VD227) e azul reativo 21 (AR21). Os autores observaram que os dados foram bem ajustados aos modelos propostos, apresentando R^2 igual a 0,98 e 0,94 para Chan e He *et al.* (2016), respectivamente para o processo homogêneo e R^2 igual a 0,99 para ambos os modelos para o processo heterogêneo. Ao avaliar os parâmetros cinéticos, notou-se que as taxas de degradação ($1/\rho$ e k) e a capacidade oxidativa ($1/\sigma$) para o tratamento heterogêneo são menores do que o homogêneo.

Conhecida a cinética reacional e determinado o tempo necessário para que o tratamento entre em equilíbrio, pode-se então realizar a avaliação da toxicidade da matriz de estudo.

2.7 TOXICIDADE

As análises físico-químicas são utilizadas, normalmente, para analisar a qualidade da água através de parâmetros como DQO, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), concentrações de metais, sólidos suspensos (SS). No entanto, faz-se necessário avaliar quantitativamente a toxicidade das águas residuais para informar ou indicar se as substâncias presentes no meio afetam ou não os diferentes organismos. Diante disto, os testes de toxicidade são ferramentas que avaliam o potencial poluidor e/ou qualidade da água complementando as análises físico-químicas (LU *et al.* 2019).

Estes testes estimam os efeitos sinérgicos e aditivos dos contaminantes no meio ambiente através de bioensaios que utilizam organismos vivos que, funcionam como biosensores capazes de reagir a presença de poluentes (FREIBERGER, 2017). Sendo assim, alguns efeitos tóxicos nos organismos vivos como morte, falta de locomoção e diminuição do crescimento e/ou germinação são parâmetros utilizados para determinar a toxicidade aguda ou crônica (GERBER *et al.* 2015).

Diante disto, pesquisas são realizadas com aplicação de diferentes testes de toxicidade sobre efluentes brutos e tratados. Por exemplo, Charamba *et al.* (2018) avaliaram a toxidade das amostras dos corantes verde folha e roxo açaí após empregar o processo de fotoperoxidação utilizando a radiação UV-C. Os ensaios de toxicidade foram realizados com as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Staphylococcus pyogenes*. Para esta primeira foi verificado que após o tratamento ocorreu diminuição da toxicidade, porém, para *S. pyogenes* foi verificado potencial tóxico. Papadopoulos *et al.* (2019) utilizaram o crustáceo de água doce *Thamnocephalus platyurus* como bioindicadores para avaliar o potencial tóxico de águas residuais de tinta de impressão após tratamento utilizando eletrocoagulação. Os autores expuseram os organismos ao efluente antes e após o tratamento e o resultado encontrado foi de 72% da redução da toxicidade após o tratamento. Brito *et al.* (2019) utilizaram embriões de peixe como organismo teste para avaliar a toxicidade de águas residuária de biodiesel tratada por fotólise. Após empregar este processo com radiação solar, com duração de 8 h, o efluente apresentou quase 100% de redução na toxicidade para o bioindicador utilizado na faixa de diluição inferior a 1%.

Outro tipo de bioindicador bastante utilizado nos testes de toxicidade são as sementes de hortaliças, Moraes *et al.* (2020) avaliaram o potencial tóxico expondo as sementes de *Lactuca*

sativa (alface) a solução antes e após o tratamento. O estudo avaliou a degradação do corante violeta ácido 17 empregando os processos de fotoperoxidação, Fenton e foto-Fenton. Para os processos que utilizaram radiação foram aplicadas radiações UV-C e *sunlight*. Diante disso, os autores constataram que para o tratamento via fotoperoxidação/UV-C e foto-Fenton/*sunlight* promoveu a uma redução da toxicidade da solução contendo o corante. No entanto, foi observado potencial tóxico para a solução tratada pelo processo Fenton.

Alderete *et al.* (2021) avaliaram a toxicidade de um efluente sintético contendo o corante *amido black* antes e após a submissão ao tratamento de fotoperoxidação empregando a radiação UV-C. As condições ótimas dos parâmetros operacionais foram obtidas para pH igual a 11, $[H_2O_2]$ igual a $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e tempo reacional de 120 min. O biosensor utilizado pelos autores foi a semente de cebola (*Allium cepa*) e apresentou índice de germinação (IG) reduzido para o efluente sintético antes e após o tratamento em comparação ao controle.

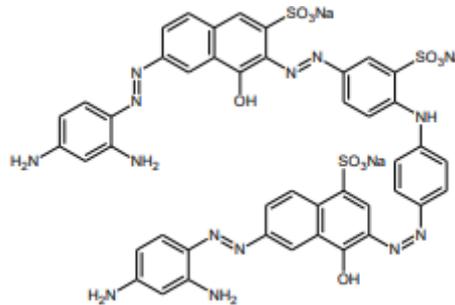
3 METODOLOGIA

Nesta seção estão descritos os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento da dissertação de mestrado no que se refere a degradação de corantes de indústria têxtil por processos oxidativos avançados homogêneos (POA) e eletroquímicos (POAE).

3.1 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO ANALITO

Inicialmente uma solução estoque do corante preto direto 22 (Exatacor), com estrutura química apresentada na Figura 1, foi preparada a uma concentração de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A partir disso, o corante foi identificado e quantificado por espectrometria na região ultravioleta/visível (UV/Vis) (Thermoscientific). As varreduras espectrais foram realizadas na faixa de 200 a 800 nm para identificar o comprimento de onda (λ) característico.

Figura 1 – Estrutura química do corante preto direto 22



Fonte: Santana *et al.* (2021)

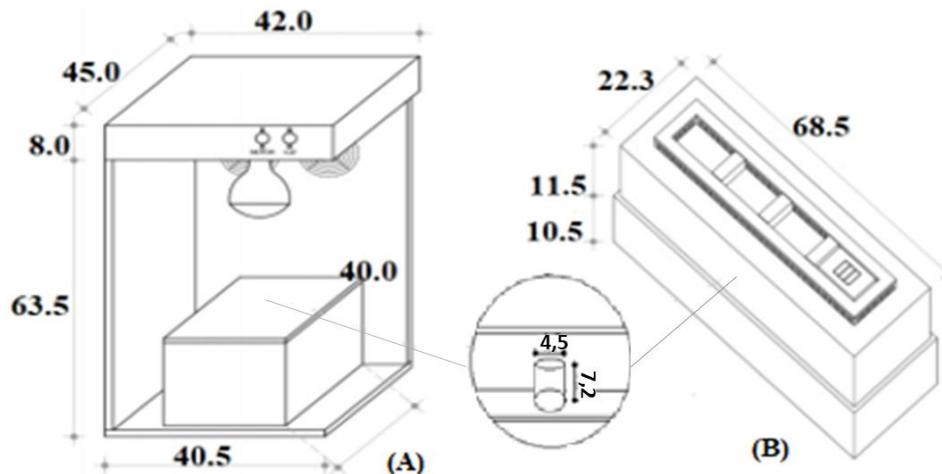
Além disso, com o intuito de verificar a influência do pH no espectro do corante, foram avaliadas a intensidade e posição do pico característico variando o pH entre 2 e 6 (pH natural). Em seguida, foi construída uma curva analítica com faixa linear de 1 a $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para realizar a quantificação do analito antes e após os tratamentos.

3.2 TRATAMENTO VIA POA HOMOGÊNEO

O estudo preliminar consistiu na preparação da solução aquosa contendo o corante em estudo com concentração de $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Os reagentes utilizados para esta etapa do tratamento foram peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30% v/v (Química Moderna) e o $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (F Maia), este último como fonte de ferro. O ajuste de pH das soluções foi realizado através da utilização

de soluções de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Merck) ou de NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Merck). A primeira etapa consistiu na identificação do tipo de POA homogêneo (Fenton, fotoperoxidação, foto-Fenton) que apresentou maior eficiência de degradação do corante em estudo. Desta forma, os experimentos foram realizados em batelada durante 60 min em béqueres com capacidade de 100 mL sendo o volume de solução utilizado igual a 50 mL. Além disso, diferentes radiações foram avaliadas quando aplicável, empregando reatores de bancada revestidos com folha de alumínio *sunlight* (300 W, Osram) (Figura 1 (A)) e UV-C composto por três lâmpadas de 30 W cada (Philips, dispostas em paralelo) (Figura 1 (B)).

Figura 2 - Representação gráfica dos reatores de bancada (A) *sunlight* e (B) UV-C com cotas em cm.



Fonte: Adaptado de Cavalcanti (2021)

Os reatores apresentados na Figura 2 foram utilizados durante os experimentos com os processos foto-Fenton e fotoperoxidação. Para os testes iniciais empregando os POA que utilizam a reação de Fenton a concentração de Fe ($[\text{Fe}]$) foi fixada em $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, sendo a concentração de H_2O_2 ($[\text{H}_2\text{O}_2]$) variada de 20 a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, com pH inicial ajustado para 3. A faixa de variação da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ também foi utilizada para avaliar a eficiência da fotoperoxidação e para este tratamento foi utilizado pH natural (5-6). Além disso, as emissões de fótons de cada reator de bancada foram medidas com auxílio de um radiômetro (Instrutherm).

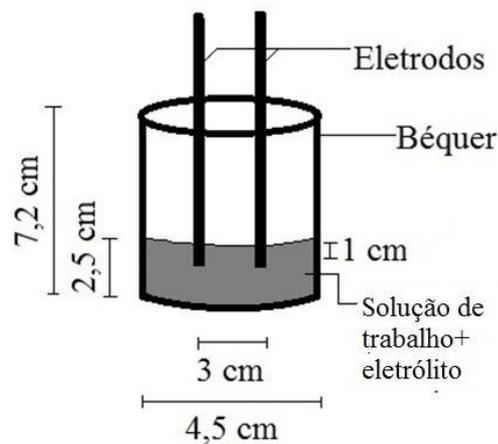
A partir do estudo inicial foi selecionado o POA homogêneo de maior eficiência, e seguiu-se com a otimização da $[\text{Fe}]$ (variando-a em 1, 2, 3, 4 e $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) utilizando a melhor condição para a $[\text{H}_2\text{O}_2]$. O tempo de exposição ao tratamento foi mantido em 60 min. Diante das melhores condições para as concentrações do catalisador e o agente oxidante foi avaliada a eficiência do processo a partir da variação de volume de 100, 200, 500 e 1000 mL. Os recipientes empregados como reator apresentaram diversas áreas superficiais, visto que para

cada volume foi utilizado um recipiente diferente, e iguais a 18,86; 63,62; 122,72; 363,05 cm², respectivamente.

3.3 TRATAMENTO VIA POA ELETROQUÍMICO

Na segunda etapa do tratamento da solução aquosa do corante preto direto 22 foi realizada a avaliação da eficiência dos POA eletroquímicos (Figura 2).

Figura 2: Aparato experimental utilizado nos processos eletroquímicos



Fonte: A autora (2022)

O aparato experimental apresentado na Figura 2 foi utilizado para os dois tipos de POAE estudados: oxidação anódica e eletro-Fenton. A seguir estão descritos os estudos realizados para cada um dos processos, bem como as condições operacionais empregadas.

3.3.1 Oxidação anódica

O primeiro processo eletroquímico estudado foi a oxidação anódica, que teve o sistema eletricamente alimentado por uma fonte de computador, previamente descartada como lixo eletrônico da UFPE, de 18 V e 2,4 A. Para tal, foram determinados o melhor eletrólito e o par de eletrodos ideal para tratar a solução contendo o contaminante em estudo com pH natural. Inicialmente, os eletrólitos testados foram cloreto de sódio (NaCl), cloreto de cálcio (KCl) e sulfato de sódio (Na₂SO₄) a uma concentração de 0,1 mol·L⁻¹ cada, empregando como eletrodos duas barras de grafite durante 30 min. A eficiência dos eletrólitos foi testada isoladamente e aos pares para todas as combinações (100% para cada eletrólito) possíveis, e avaliado também o uso da agitação, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Uso e combinação dos eletrólitos em estudo

Uso de agitação	Eletrólito		
	NaCl	KCl	Na ₂ SO ₄
SIM	X		
		X	
	X	X	X
	X	X	X
NÃO	X		
		X	
	X	X	X
	X	X	X

Fonte: A autora (2022).

Os experimentos listados na Tabela 2, estendeu-se para diferentes pares de eletrodos (ânodo e cátodo), os quais estão dispostos na Tabela 3. Os tratamentos também foram realizados durante 30 min.

Tabela 3 – Pares de eletrodos avaliados

Par	Ânodo	Cátodo	Abreviatura
1	Grafite	Grafite	Gr-Gr
2	Alumínio	Alumínio	Al-Al
3	Grafite	Alumínio	Gr-Al
4	Alumínio	Grafite	Al-Gr
5	Cobre	Cobre	Cu-Cu
6	Grafite	Cobre	Gr-Cu
7	Cobre	Grafite	Cu-Gr
8	Ferro	Grafite	Fe-Gr
9	Grafite	Ferro	Gr-Fe

Fonte: A autora (2022).

Diante dos resultados obtidos para os ensaios com a oxidação anódica, foram selecionados os 3 melhores pares de eletrodos para dar continuidade ao estudo. Em seguida, foi realizado um estudo empregando os 3 melhores eletrólitos com os 3 melhores pares de eletrodos. Neste estudo foram variadas as concentrações dos eletrólitos em 0,025; 0,05; 0,075 e 0,1 mol·L⁻¹. A utilização ou não da agitação foi realizada conforme dados dos experimentos anteriores.

Em seguida, empregando a melhor combinação concentração de eletrólito/par de eletrodo, foi realizado um estudo variando o volume de solução de corante a ser tratada: 50, 100, 200 e 500 mL, durante 60 min. Neste caso, foi necessário variar a altura do eletrodo para manter a relação volume/área utilizada no tratamento, conforme descrito na Tabela 4.

Tabela 4 - Altura de imersão dos eletrodos utilizada no estudo de volume

Volume (mL)	Altura (cm)	
	Gr	Cu
50	1,0	2,5
100	1,0	2,5
200	1,3	3,25
500	1,7	4,25

Fonte: A autora (2022).

De posse do resultado do estudo do volume, foi avaliada a eficiência do processo em relação a distância entre os eletrodos a qual foi variada em 1,5; 3,0 e 4,5 cm. O tempo de tratamento foi mantido em 30 e 60 min.

De posse das melhores condições para o processo de oxidação anódica também foi avaliada a eficiência da degradação do corante preto direto 22 pelo processo eletro-Fenton.

3.3.2 Processo eletro-Fenton

Após a otimização dos parâmetros operacionais do processo de oxidação anódica, um segundo tipo de POAE foi avaliado: o eletro-Fenton. Empregando as mesmas condições operacionais do sistema selecionado, porém foi adicionado FeSO_4 (F. Maia) como fonte de ferro. Com isso, estudou-se a influência da $[\text{Fe}]$ variando-a em 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Por fim, visando otimizar os demais parâmetros operacionais do POAE em estudo, foi realizado um planejamento fatorial do tipo estrela.

3.3.3 Planejamento fatorial do tipo estrela: otimização das variáveis

As variáveis estudadas foram: corrente e voltagem, durante 60 min para ambos os processos eletroquímicos. Para tornar possível a variação destes parâmetros foi empregada uma fonte ajustável (Modelo PS-6000). Os níveis das variáveis testados estão apresentados na matriz de planejamento descrita na Tabela 5.

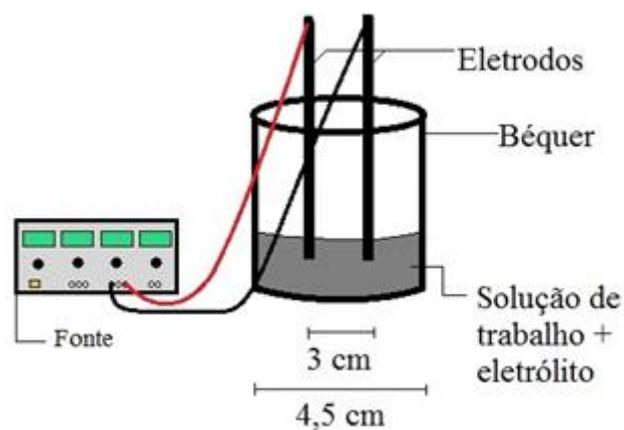
Tabela 5 – Matriz do planejamento estrela utilizado no estudo das variáveis dos processos eletroquímicos

Ensaio	Corrente (A)	Voltagem (V)
	Nível (valor da variável)	
1	-1 (1,3)	-1 (13)
2	+1 (2,7)	-1 (13)
3	-1 (1,3)	+1 (27)
4	1 (2,7)	+1 (27)
5	0 (2)	0 (20)
6	0 (2)	0 (20)
7	0 (2)	0 (20)
8	$-\sqrt{2}$ (1)	0 (20)
9	0 (2)	$\sqrt{2}$ (30)
10	$\sqrt{2}$ (3)	0 (20)
11	0 (2)	$-\sqrt{2}$ (10)

Fonte: A autora (2022)

Os ensaios descritos na Tabela 5 foram realizados empregando o sistema apresentado na Figura 3. Após obtenção dos resultados os dados foram tratados no software *Statistica* 10.0 e gerada a carta de Pareto com nível de confiança de 95% para avaliação da(s) variável(is) e/ou interação(ões) significativa(s).

Figura 3 – Sistema utilizado para estudo das variáveis corrente e voltagem



Fonte: A autora (2022)

Diante do melhor resultado para a [Fe], foi realizado um estudo empregando o mesmo planejamento fatorial do tipo estrela usado para o processo de oxidação anódica (Tabela 5), visando otimizar as variáveis do processo eletro-Fenton.

3.4 ESTUDO CINÉTICO PARA OS SISTEMAS QUE APRESENTARAM MAIOR EFICIÊNCIA

Diante das melhores condições experimentais obtidas para cada um dos processos previamente selecionados de cada tipo de POA (homogêneo e eletroquímico), foram realizados ensaios para acompanhar a cinética de degradação do corante em estudo.

3.4.1 Processos oxidativos avançados homogêneo

A cinética do processo homogêneo selecionado foi realizada, utilizando 1 L da solução contendo o corante têxtil. O acompanhamento cinético foi feito retirando alíquotas de 2 mL nos tempos de 0, 2, 5, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 75, 90, 120 min. Em seguida, foram testados diferentes modelos cinéticos como os propostos por Chan; Chu (2003) e He *et al.* (2016), empregando as Equações 32 e 33, respectivamente, apresentadas no item 2.6. Vale salientar que os resultados obtidos foram ajustados através do software *Origin* 8.0.

3.4.2 Processos oxidativos avançados eletroquímicos

O estudo cinético para o processo eletroquímico foi realizado de maneira semelhante ao processo homogêneo. No entanto, para este tratamento foi utilizado um volume de 200 mL da solução aquosa contendo PD22. Para não comprometer os resultados, tendo em vista as retiradas de alíquotas de 2 mL, dois ensaios independentes foram realizados, sendo obtidas amostras nos tempos descritos no item 3.4.1 de forma alternada (2, 8, 15, 25, 45, 75 e 120 min – Ensaio 1 e 5, 10, 20, 30, 60 e 90 min – Ensaio 2). Os dados obtidos foram testados também para os modelos de Chan; Chu (2003) e He *et al.* (2016).

3.4.3 Avaliação da cinética de consumo do peróxido de hidrogênio

Durante o acompanhamento da cinética reacional dos processos que apresentaram maior eficiência (homogêneo e eletroquímico) foram realizadas análises da concentração de H₂O₂.

Este estudo foi feito de modo a verificar o seu comportamento ao longo do tratamento e definir se seu consumo foi completo ou se deixou algum residual. Para tal, foi empregada metodologia utilizando o íon metavanadato como precursor conforme descrito por Santana *et al.* (2021).

3.4.4 Análise de cloro livre para o tratamento eletroquímico selecionado

De forma adicional, para o tratamento eletroquímico que mostrou maior eficiência foram realizadas análises do cloro livre presente no sistema. Isto porque, uma vez que foi feito uso de NaCl como eletrólito, deve haver geração de espécies oxidantes de cloro ao longo do processo. Para tal, a quantificação do cloro livre gerado no sistema eletroquímico foi monitorada através do teste de cloro livre da Merck (Mcolortest), que emprega N,N-dietil-p-fenil-endiamina (DPD) (Dinâmica, 97% de pureza). As análises foram realizadas após a reação da alíquota retirada do sistema eletroquímico com o DPD padrão. Estas amostras foram então analisadas pelo método colorimétrico, empregando espectrofotometria UV-Vis.

3.5 TOXICIDADE

Nessa etapa foi avaliada a toxicidade das amostras antes e após para o processo homogêneo e o eletroquímico selecionado. Os bioindicadores utilizados foram sementes de agrião (*Nasturtium officinale*), cenoura (*Daucus carota subsp. Sativus*) e tomilho (*Thymus vulgaris*) e as bactérias *Escherichia Coli* e *Salmonela enteritidis*. Quando necessário, para as soluções tratadas o pH foi ajustado para 7,0.

Para os ensaios com sementes foi empregada a metodologia Santos *et al.* (2020). Desse modo, foram utilizadas 20 sementes e 4 mL da amostra (solução antes do tratamento, solução pós-tratamento e controle negativo), ensaios em triplicata. O controle negativo utilizado foi água destilada e controle positivo uma solução de ácido bórico a 3%. Para ~~determinação~~ avaliar a toxicidade foram determinados os índices de crescimento radicular (ICR) e de germinação (IG) conforme descrito nas Equações 33 e 34 (YOUNG *et al.* 2012).

$$ICR = \frac{CRA}{CRC} \quad (33)$$

$$IG = ICR \left(\frac{SGA}{SGC} \right) 100 \quad (34)$$

Em que: CRA é o comprimento da raiz total da amostra, CRC é o comprimento da raiz total no controle negativo, SGA é o número de sementes germinadas e SGC é o número de sementes germinadas no controle negativo.

Os testes com bactérias empregaram a metodologia descrita por Santos *et al.* (2020). Para tal, cepas de *Escherichia coli* (UFPEDA 224) e *Salmonella enteritidis* (UFPEDA 414), fornecidas pela Coleção de Culturas do Departamento de Antibióticos da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Elas foram cultivadas em meio Ágar Mueller Hinton (AMH) *overnight* a $36 \pm 1^\circ\text{C}$ e depois ressuspendidas em solução salina estéril ($\text{NaCl } 0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Em seguida, foi feita análise da densidade óptica a um comprimento de onda de 600 nm (DO_{600}). As amostras ($450 \text{ }\mu\text{L}$) foram incubadas com a suspensão de células das bactérias citadas. Antes e após o período de incubação, as amostras foram transferidas para placas de microtitulação 96 poços para determinação da DO_{600} . O crescimento de cada amostra, em percentual, foi comparado ao controle negativo (crescimento 100%, água ultrapura estéril). Desse modo, foi feita avaliação da viabilidade celular após 48 h. Vale ressaltar, que cada ensaio foi realizado em triplicata.

3.6 ANÁLISE DE CUSTO PARA OS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS HOMOGÊNEO E ELETROQUÍMICO SELECIONADOS

Para o tratamento do corante PD22 foram utilizados processos homogêneos e eletroquímicos, para os do primeiro tipo foram empregados 2 reatores fotocatalíticos de bancada, cada um para um tipo de lâmpada/radiação específica. Dessa forma, realizou-se uma análise de custo para a construção dos reatores, levando em consideração os valores necessários para construção da caixa de madeira e aquisição de lâmpadas e coolers (quando necessário). Em seguida, foi feita análise do custo operacional de cada processo, levando em consideração valores dos reagentes utilizados, potência das lâmpadas e fonte utilizadas e o valor médio do kWh no estado de Pernambuco em 2022, de acordo com a Companhia de Eletricidade de Pernambuco (CELPE). Para este último foi levado em consideração o máximo de cada reagente empregado ao longo do trabalho.

3.7 CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL

O efluente utilizado para este estudo foi coletado de dois diferentes pontos da estação de tratamento de efluentes (ETE) de uma tinturaria têxtil do município de Caruaru/PE. As amostras coletadas foram do efluente bruto (antes do tratamento da ETE) e efluente tratado

(após o tratamento da ETE). As amostras de efluente coletadas foram armazenadas em bombonas de 5 L e mantidas refrigeradas em caixas térmicas com gelo.

Em seguida, o efluente foi caracterizado através de parâmetros físico-químicos como DQO (Método 5220D), DBO (Método 5210B), pH (Método 4500B), turbidez, metais pesados (adaptado do método 3111B) e óleos e graxas. Estas análises seguiram as metodologias desenvolvidas de acordo com *Standard Methods for Examination of water and wastewater* (APHA, 2012).

Por fim, com o intuito de avaliar a eficiência e aplicabilidade dos melhores processos homogêneo e eletroquímico foram realizados ensaios empregando as condições experimentais definidas nos estudos anteriores. A eficiência foi avaliada com base na degradação de cor e avaliação da DQO ao final do processo.

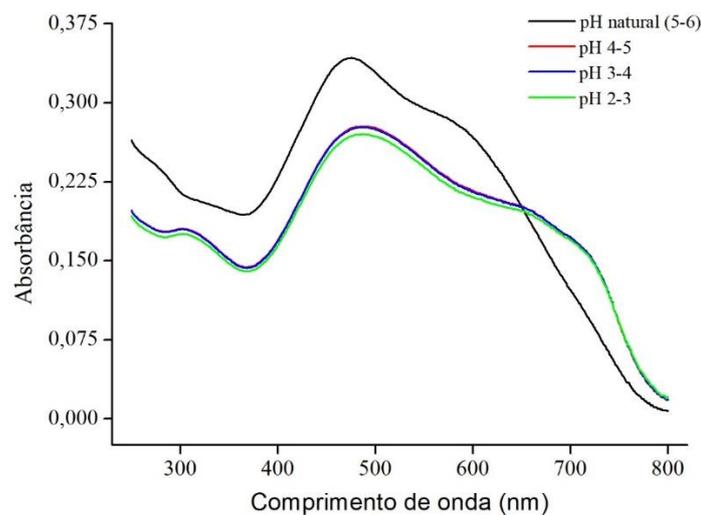
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão retratados os resultados obtidos do tratamento do corante preto direto 22 (PD22) presente em solução aquosa via POA homogêneo e eletroquímico. Além disso, os tratamentos propostos foram aplicados em efluente de lavanderia têxtil do estado de Pernambuco.

4.1 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO CORANTE PRETO DIRETO 22

A identificação do corante PD22 foi realizada via espectrofotometria de ultravioleta-visível (UV/Vis) e os espectros apresentados na Figura 4 são referentes a solução do corante a uma concentração de $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em diferentes faixas de pH.

Figura 4 – Espectros do corante PD22 em pH natural (5-6) e em diferentes faixas de pH



Fonte: A autora (2022)

A partir dos espectros de absorção apresentados na Figura 4, nota-se pico de máxima absorvância no comprimento de onda (λ) de 476 nm, referente ao grupamento cromóforo do corante PD22, conforme também constatado por Menezes *et al.* (2019). Ainda analisando a Figura 3 é verificado que a variação de pH da solução promove uma redução na intensidade da absorvância, no entanto, a posição do pico característico se mantém.

Diante do resultado para λ característico (476 nm) foi possível construir a curva analítica para quantificação do corante, apresentando coeficiente de correlação linear (r) igual a 0,99.

Sabe-se que este parâmetro é um bom indicativo do quanto a reta pode ser considerada adequada ao método, porém não é conclusivo (INMETRO, 2020).

4.2 TRATAMENTO VIA POA HOMOGÊNEO

Os testes preliminares empregaram diferentes tipos de POA homogêneo, sendo eles: fotoperoxidação (FP), Fenton e foto-Fenton (FF). Estes tratamentos, para degradação do corante têxtil PD22, foram inicialmente testados através de estudo univariado do agente oxidante (H_2O_2).

4.2.1 Avaliação da influência da concentração de H_2O_2 no processo de degradação do corante

A avaliação da influência da concentração do H_2O_2 foi realizada conforme descrito no item 3.2. Na Tabela 6 estão apresentados os dados deste estudo, exceto para o sistema FP/*sunlight* em que não foi evidenciada degradação do corante PD22.

Tabela 6 – Estudo univariado da influência da concentração de H_2O_2 para diferentes sistemas empregando POA homogêneo. Condições operacionais: pH = 3, [Fe] = 5 mg.L⁻¹, T = 31 °C e p = 1 atm.

[H ₂ O ₂] (mg·L ⁻¹)	Degradação (%)			
	FP/UV-C	FENTON	FF/UV-C	FF/ <i>sunlight</i>
20	66,99	78,02	97,94	98,77
30	61,21	77,44	98,60	98,77
40	55,85	77,37	96,11	98,45
50	60,33	76,31	96,16	98,14
60	58,09	75,55	95,10	98,45
70	64,66	76,61	96,54	98,53
80	58,73	74,79	96,04	99,09
90	63,22	77,14	95,29	98,68
100	56,1	77,52	96,61	99,18

*FP = fotoperoxidação e FF = foto-Fenton

Fonte: A autora (2022)

A partir dos dados apresentados na Tabela 6, nota-se que todos os processos/sistemas avaliados promoveram a degradação do contaminante. No entanto, o processo que apresentou maiores taxas de degradação foi o foto-Fenton empregando as duas radiações testadas (UV-C e *sunlight*) com resultados de 97,94% e 98,77%, respectivamente, quando foi utilizado [H₂O₂] igual a 20 mg·L⁻¹ para 60 min de tratamento. Este tipo de POA promove uma maior geração de radicais hidroxilas gerados devido a fotólise do H_2O_2 e a foto-redução dos íons férricos em

ferrosos, o que justifica sua maior eficiência frente aos outros processos avaliados (BOUSALAH *et al.* 2020).

Verifica-se, ainda, que todas as [H₂O₂] avaliadas propiciaram a degradação do contaminante. No entanto, o aumento da [H₂O₂] não promoveu acréscimo significativo na eficiência do tratamento empregado. Este fenômeno pode ser decorrente da autodecomposição do H₂O₂ em O₂ e H₂O (Equação 35). Contudo, o excesso de H₂O₂ pode promover a captura de radicais hidroxilas (Equação 36 e 37). A partir desta captura são formados radicais menos reativos como os hidroperoxilas (HO₂') (BOUSALAH *et al.* 2020).



Este mesmo fenômeno foi observado por Bilici *et al.* (2021), que estudaram a degradação do corante azul de metileno por foto-Fenton a partir da variação da [H₂O₂] de 25 a 125 mg·L⁻¹. No entanto, foi verificado que para [H₂O₂] superiores a 50 mg·L⁻¹ a degradação do contaminante permaneceu quase constante.

Por fim, dentre os valores de [H₂O₂] estudados (Tabela 6) é possível notar que a [H₂O₂] de 20 mg·L⁻¹ é eficiente para o processo, visto que o valor da degradação entre a maior e menor [H₂O₂] estudadas não apresenta diferença superior a 3%. Assim, a [H₂O₂] de 20 mg·L⁻¹ foi selecionada para ser empregada nos próximos ensaios.

4.2.2 Avaliação da influência da concentração de ferro no processo de degradação do corante

Definido os melhores sistemas para tratar o corante PD22 (FF/UV-C, FF/*sunlight*, 20 mg·L⁻¹ de H₂O₂) foi realizado um estudo univariado para avaliar a influência da concentração do catalisador no processo (Tabela 7).

Tabela 7 - Estudo univariado para avaliação da influência da [Fe] no processo foto-Fenton (FF). Condições operacionais: pH = 3, [H₂O₂] = 20 mg·L⁻¹, T = 31 °C e p = 1 atm

[Fe] (mg·L ⁻¹)	Degradação (%)	
	FF/UV-C	FF/Sunlight
1	99,08	99,98
2	98,79	99,84
3	98,79	100
4	96,96	100
5	97,94	98,77

Fonte: A autora (2022)

Conforme os resultados apresentados na Tabela 7, tem-se que todas as [Fe] avaliadas promoveram a degradação do corante em estudo. No entanto, o aumento da [Fe] não conduziu a uma maior eficiência do processo. Sabe-se que altas [Fe] podem causar a auto eliminação do radical hidroxila, transformando-o em íon hidroxila, conforme Equação 38 (DEHGHANI *et al.* 2019).



Além disso, a diminuição da eficiência do processo também pode ser causada devido a formação de hidróxido ferroso a partir de uma maior [Fe] (DEHGHANI *et al.* 2019). Solomon, Kiflie, Hulle (2020) observaram que o aumento da [Fe] não elevou a taxa de degradação do corante azul ácido, corroborando assim os dados obtidos no presente trabalho.

Dessa forma, a [Fe] selecionada foi de 1 mg·L⁻¹ e assim foram determinadas as melhores condições operacionais para os reagentes de Fenton sendo [H₂O₂] = 20 mg·L⁻¹ e [Fe] = 1 mg·L⁻¹. Com isso, passou-se a avaliar a eficácia do tratamento ao tratar diferentes volumes da solução de trabalho.

4.2.3 Estudo do efeito da variação de volume sobre o processo de degradação do corante

Com o intuito de garantir que a eficiência do processo FF (UV-C e *sunlight*) não fosse comprometida, utilizando um volume maior de solução trabalho, foi realizado um estudo de volume a partir das melhores condições operacionais. Os resultados obtidos encontram-se dispostos na Tabela 8.

Tabela 8 – Estudo de volume para o POA homogêneo. Condições operacionais: $[Fe] = 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $pH = 3$, tempo = 60 min, $T = 31 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$.

Volume (mL)	Degradação (%)	
	FF/UV-C	FF/Sunlight
50	99,08	99,98
100	99,54	100
200	99,84	99,69
500	99,69	99,46
1000	99,84	97,17

Fonte: A autora (2021)

A partir dos resultados presentes na Tabela 8, verifica-se que o aumento de volume não comprometeu a taxa de degradação do contaminante, visto que a diferença de eficiência entre o menor e o maior volume não apresentou diferença significativa ($\leq 3\%$). Com base nisso, as condições experimentais determinadas anteriormente podem ser aplicadas para diferentes volumes analisados. Resultado semelhante foi observado por Oliveira *et al.* (2021) que avaliaram a degradação da mistura de três corantes têxteis por processo FF/UV-C. Ao analisar a variação de volume foi constatado que o aumento de volume não conduziu a uma diferença significativa na taxa de degradação dos contaminantes.

Dessa forma, passou-se a avaliação da eficiência dos processos eletroquímicos.

4.3 TRATAMENTO VIA POA ELETROQUÍMICO

O primeiro processo eletroquímico avaliado na degradação do contaminante foi a oxidação anódica. Foram testados diferentes eletrólitos (NaCl , KCl e Na_2SO_4) individualmente e aos pares, a uma concentração de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Os eletrodos (ânodo e cátodo) utilizados foram o que estão expostos na Tabela 3 (item 3.3.1). Vale salientar, que este processo foi alimentado por uma fonte de computador (18 V e 2,4 A) com e sem uso de agitação.

Durante a avaliação experimental, os pares de eletrodos 2, 3, 4, 5, 7 e 8 (Al-Al, Gr-Al, Al-Gr, Cu-Cu, Cu-Gr e Fe-Gr) apresentaram o processo de eletrocoagulação. Para aqueles que continham alumínio como um dos eletrodos, foi verificado um alto desgaste do material (APÊNDICE A), ocorrendo seu desprendimento na solução trabalho. O processo de eletrocoagulação envolve a geração de íons metálicos a partir da aplicação de um potencial ao eletrodo do metal. Diante disso, dentre as duas reações que podem ocorrer destaca-se a geração de íons correspondentes do metal. Este é hidrolisado quase instantaneamente formando um hidróxido do metal. Estes hidróxidos, por sua vez, são bons agentes coagulantes, como é o caso do hidróxido de alumínio (MOLLAH *et al.* 2004; ASCÓN, 2018). Isto explica como pode ter ocorrido a eletrocoagulação nos ensaios utilizando eletrodo de alumínio. Também foi

evidenciado o fenômeno da eletrocoagulação nos ensaios em que o cobre e o ferro foram utilizados como ânodo, que pode ser justificado pela formação dos seus respectivos hidróxidos. Para uma melhor visualização, alguns destes fenômenos estão apresentados nos APÊNDICES B e C.

No entanto, para os pares de eletrodo 1, 6 e 9 (Gr-Gr, Gr-Cu e Gr-Fe) o POAE em estudo apresentou eficiência significativa no tratamento do corante PD22 e os resultados encontram-se apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Avaliação dos pares de eletrodos Gr-Gr, Gr-Cu e Gr-Fe empregando diferentes eletrólitos. Condições operacionais: concentração dos eletrólitos = $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, distância de 3 cm entre os eletrodos, voltagem = 18 V, corrente = 2,4 A, pH natural, T = 31 °C e p = 1 atm.

Eletrodo	Eletrólito	Degradação (%)	
		Sem agitação	Com agitação
Gr-Gr	KCl	97,43	93,50
	NaCl	97,25	95,14
	Na ₂ SO ₄	27,64	26,39
	NaCl + KCl	89,89	83,19
	NaCl + Na ₂ SO ₄	85,07	61,36
	KCl + Na ₂ SO ₄	54,00	63,09
Gr-Cu	KCl	95,17	96,77
	NaCl	96,07	96,42
	Na ₂ SO ₄	11,42	4,30
	NaCl + KCl	91,89	94,59
	NaCl + Na ₂ SO ₄	63,27	82,12
	KCl + Na ₂ SO ₄	57,51	59,27
Gr-Fe	KCl	95,49	95,55
	NaCl	96,32	96,56
	Na ₂ SO ₄	22,73	59,00
	NaCl + KCl	89,42	96,22
	NaCl + Na ₂ SO ₄	86,68	90,91
	KCl + Na ₂ SO ₄	91,35	92,01

Fonte: A autora (2022)

Diante dos dados apresentados na Tabela 9, observa-se que os três pares de eletrodos (Gr-Gr, Gr-Cu e Gr-Fe) foram eficientes no tratamento, no entanto, com os melhores resultados para os sistemas em que foram utilizados os eletrólitos de cloreto, de forma individual. As maiores degradações em meio cloreto podem ser atribuídas à geração de espécies ativas de cloro, que agem como oxidante. Estas espécies são produzidas anodicamente a partir da oxidação do íon cloreto, conforme mostrado nas Equações 16, 17 e 18 (item 2.5.1) e apresentam potenciais de oxidação iguais a $E^{\circ}(\text{HOCl}/\text{Cl}^-) = 1,49 \text{ V}$, $E^{\circ}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$ e $E^{\circ}(\text{ClO}^-) = 0,89 \text{ V}$ (GARCIA-SEGURA *et al.* 2015; TITCHOU *et al.* 2021).

É verificado, ainda analisando a Tabela 9, que o uso da agitação não favoreceu o aumento significativo no percentual de degradação do corante PD22. Para estes ensaios verificou-se um maior desgaste do eletrodo de grafite, que fez com que fosse observado um aumento da coloração no meio. Dessa forma, o estudo seguiu-se sem a utilização da agitação, empregando os três pares de eletrodos selecionados (Gr-Gr, Gr-Cu e Gr-Fe) e os dois eletrólitos que conduziram a uma maior eficiência do tratamento do corante PD22 (NaCl e KCl, individualmente).

4.3.1 Estudo da concentração de eletrólitos

Sabe-se que a presença e a natureza do eletrólito é um parâmetro importante, visto que influencia na passagem da corrente na solução, facilitando a transferência de elétrons (YASEEN; SCHOLZ, 2019). Sendo assim, a partir dos pares de eletrodos e eletrólitos, selecionados, foi variada a concentração dos eletrólitos NaCl e KCl em 0,100; 0,075; 0,050 e 0,025 mol·L⁻¹. Os resultados deste estudo encontram-se expostos na Tabela 10.

Tabela 10 - Estudo da variação da concentração dos eletrólitos NaCl e KCl para os pares de eletrodo Gr-Gr, Gr-Fe e Gr-Cu. Condições operacionais: distância de 3 cm entre os eletrodos, voltagem = 18 V, corrente = 2,4 A, pH natural, T = 31 °C e p = 1 atm.

Eletrólito	Concentração (mg·L ⁻¹)	Degradação (%)		
		Gr-Gr	Gr-Fe	Gr-Cu
NaCl	0,100	96,70	97,68	97,90
	0,075	96,45	96,13	97,06
	0,050	94,33	93,81	96,30
	0,025	94,57	93,45	94,95
KCl	0,100	95,18	96,35	98,25
	0,075	95,70	94,79	97,84
	0,050	95,00	95,79	96,68
	0,025	94,06	95,22	95,07

Fonte: A autora (2022)

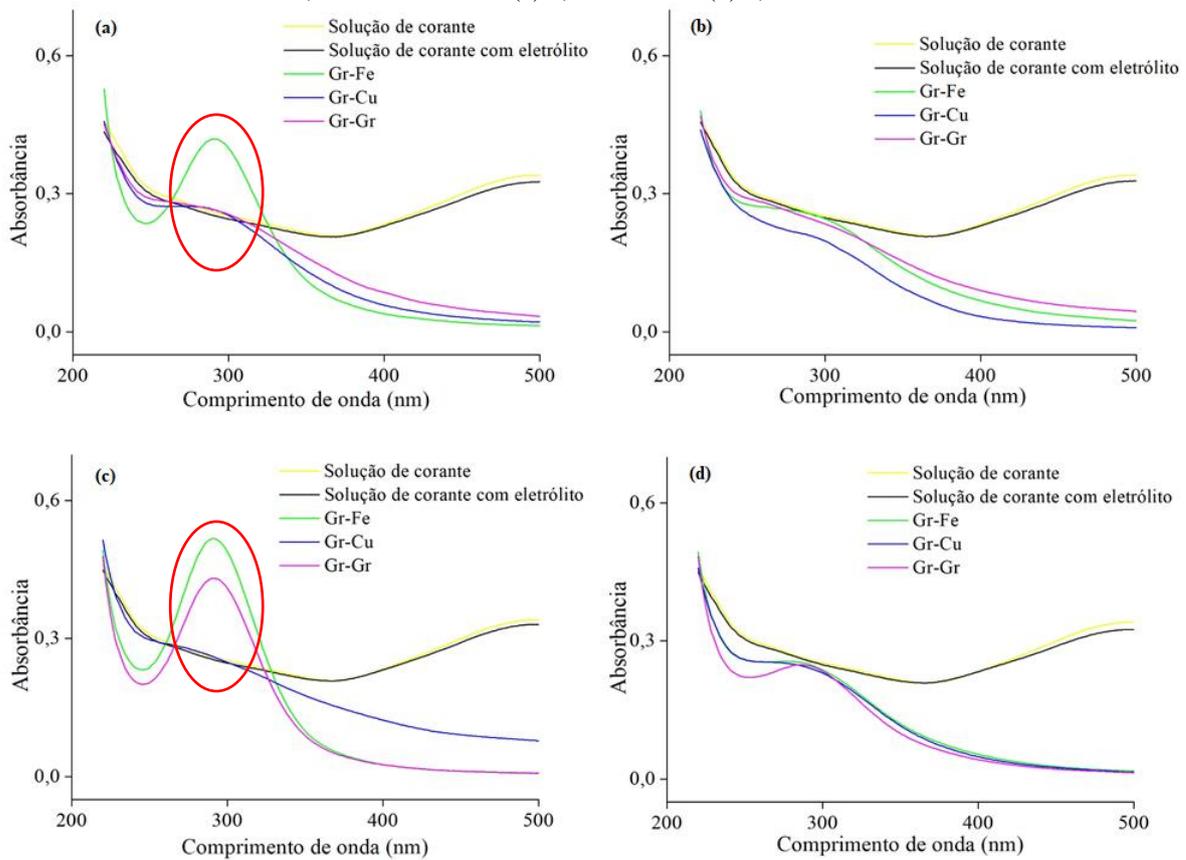
Conforme os dados apresentados na Tabela 10, nota-se que para a maior e menor concentração do eletrólito não houve diferença percentual significativa para todos os pares de eletrodos estudados. Isto pode ser explicado devido ao fato de que o aumento da condutividade decorrente da elevação da concentração de eletrólito é afetado, provavelmente, pelo consumo do •OH, conforme mostrado nas Equações de 39 a 42 (GOKKUS, 2016; TITCHOU *et al.* 2021).





Dessa forma, foi realizada uma nova avaliação dos estudos para as concentrações de 0,05 e 0,025 mol·L⁻¹. Para esta etapa do estudo foi realizado um acompanhamento da degradação do corante PD22 por varredura espectral de 200 a 500 nm (scan) para um tempo reacional de 30 min, cujos resultados, fazendo uso de KCl e NaCl como eletrólito, estão apresentados nas Figuras 5 a, b, c e d.

Figura 5 – Acompanhamento da degradação do corante PD22 utilizando como eletrólito KCl (a) 0,05 mol·L⁻¹ (b) 0,025 mol·L⁻¹ e NaCl (c) 0,05 mol·L⁻¹ e (d) 0,025 mol·L⁻¹



Fonte: A autora (2022)

Analisando a Figura 5 (a) e (c), observa-se um pico, em torno de 293 nm, mais acentuado para a solução tratada com o par de eletrodo Gr-Fe e uma concentração de eletrólito (KCl ou NaCl) de 0,05 mol·L⁻¹. A presença deste pico deve estar associada a formação de intermediários que

absorvem neste comprimento de onda. Dentre os subprodutos formados, pode ser citada a presença do OCl^- , que absorve neste λ , provocando assim o aumento da absorbância. Este fato, também foi observado por Parsa; Soleymani (2009) ao realizar a oxidação eletroquímica para tratamento do corante azul direto, utilizando diferentes eletrólitos, entre eles, NaCl e KCl. Assim, foi verificado por estes autores que após o início do processo a absorção na região do UV aumentou nos primeiros minutos, diminuindo ao longo do tratamento.

Para a concentração de $0,025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Figura 5 (b) e (d)) não houve formação de nenhum pico acentuado para os três pares de eletrodos avaliados. Dentre os pares testados não há diferença significativa ao fazer uso de NaCl com eletrólito, enquanto para o uso de KCl verifica-se que o par Gr-Cu apresentou os melhores resultados nos tempos estudados.

Tendo em vista que os resultados obtidos para os 2 eletrólitos em estudo foram semelhantes ao que se refere a degradação do corante na faixa de λ avaliada, foi feita uma análise de desgaste dos eletrodos e do custo dos eletrólitos. Percebeu-se uma menor deterioração do par Gr-Cu, sendo evidenciada liberação de pequenas partículas de grafite ao fazer uso dos demais pares de eletrodos. No que diz respeito ao custo dos reagentes, tem-se que 1 kg de NaCl custa em média R\$ 28,00, enquanto 1 kg de KCl tem valor de R\$ 52,00. Desse modo, optou-se por seguir os estudos empregando o par de eletrodos com menor desgaste e o eletrólito economicamente mais viável e em menor concentração (já que para esta não houve formação de intermediários), ou seja, Gr-Cu e NaCl $0,025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Diante destas constatações foi possível realizar o estudo de volume para o processo de oxidação anódica.

4.3.2 Estudo de volume para o processo de oxidação anódica

Com o intuito de assegurar que a eficiência do tratamento, não fosse comprometida, frente a variação da área superficial, foi realizado um estudo de volume diante das melhores condições experimentais definidas no estudo anterior (item 4.3.1). Para tal, dois tempos foram estudados de modo a compreender melhor o comportamento da degradação do corante. Os resultados obtidos para 30 e 60 min de exposição ao tratamento estão dispostos na Tabela 11.

Tabela 11 - Estudo de volume para o processo de oxidação anódica. Condições operacionais: par de eletrodo Gr, Cu, distância de 3 cm entre os eletrodos, voltagem = 18 V, corrente = 2,4, pH natural A, T = 31 °C e p = 1 atm.

Volume (mL)	Degradação (%)	
	30 min	60 min
50	92,0	98,0
100	81,9	91,0
200	58,0	82,0
500	30,5	52,6

Fonte: A autora (2022)

A partir dos resultados presentes na Tabela 11, verifica-se que o aumento de volume comprometeu consideravelmente a taxa de degradação do contaminante. Este fato era esperado uma vez que se aumentou o volume a ser tratado, mas não houve uma elevação gradativa da superfície de contato do eletrodo com o contaminante, conforme dados de altura dos eletrodos expostos na Tabela 4 (item 3.3.1). Conforme Ganzenko *et al.* (2014) a degradação do composto de interesse se dá majoritariamente na superfície do ânodo através do processo de oxidação direta devido a transferência de elétrons para o meio ou pela oxidação de espécies ativas geradas na superfície dele.

Contudo, para que se pudesse tratar maiores volumes de solução e mais adiante propor este tipo de tratamento para amostras reais, mesmo tendo sido observada uma redução significativa para o volume de 200 mL da solução de trabalho, este foi utilizado para prosseguir com estudos mais detalhados. Com isso, passou-se a etapa de avaliação da influência da distância entre eletrodos para tratar 200 mL de solução trabalho. Este parâmetro foi então estudado haja vista a transferência de massa de prótons para atingir o cátodo (SAGEETHA; MUTHUKUMAR, 2013).

4.3.3 Estudo da distância entre os eletrodos

Os ensaios utilizando diferentes distanciamentos entre os eletrodos foram realizados com um volume de 200 mL para os tempos reacional de 30 e 60min. Os resultados obtidos estão expostos na Tabela 12.

Tabela 12 - Estudo da distância entre os eletrodos de Gr-Cu utilizando NaCl ($0,025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) como eletrólito. Condições operacionais: voltagem = 18 V, corrente = 2,4, pH natural entre 5-6, T = 31 °C e p = 1 atm.

Distância (cm)	Degradação (%)	
	30 min	60 min
1,5	57,8	81,7
3,0	58,0	82,0
4,5	21,9	31,0

Fonte: A autora (2022)

A partir dos dados da Tabela 12, nota-se que para as distâncias de 1,5 e 3,0 cm o percentual de degradação se mantém, no entanto, para a distância de 4,5 cm ocorre uma diminuição significativa na eficiência do processo. Resultado semelhante foi observado por Thor *et al.* (2021) que avaliaram a distância e a configuração dos eletrodos para tratamento de corantes. Os autores, notaram que o aumento da degradação de cor ocorreu com a diminuição

da distância entre os eletrodos, com uma melhora significativa quando a distância entre os eletrodos foi reduzida de 6 para 2 cm.

O aumento da distância entre os eletrodos pode ter promovido uma restrição na transferência de massa de H^+ entre os eletrodos, ou seja, quando a distância entre os eletrodos é menor, os prótons produzidos na área anódica durante a oxidação percorrem uma distância menor para atingir o cátodo e garantir a redução do oxigênio, e assim gerar H_2O_2 (Equação 21 item 2.5.2). Por outro lado, se a distância for grande, a transferência dos prótons é atrasada, aumentando eventualmente a resistência interna devido a disponibilidade mais lenta de prótons e conseqüentemente, diminuindo a eficiência do processo (SAGEETHA; MUTHUKUMAR, 2013). Desse modo, passou-se a avaliação do segundo tipo de POAE: o processo eletro-Fenton.

4.3.4 Processo eletro-Fenton

Com o intuito de aprimorar o tratamento do corante PD22, foi avaliado a eficiência do processo eletro-Fenton que conta com a utilização do ferro como catalisador e geração *in situ* do agente oxidante (H_2O_2). Dessa forma, o estudo foi realizado a partir das melhores condições obtidas para o processo de oxidação anódica (par de eletrodo Gr-Cu, $[NaCl] = 0,025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e distância de 3 cm entre os eletrodos). Além disso, foi realizado o estudo da variação $[Fe]$ sendo estas 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Para este processo, a solução foi ajustada a pH 3-4. Os resultados destes ensaios encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13 – Estudo da $[Fe]$ para o processo eletro-Fenton. Condições operacionais: par de eletrodo Gr-Cu, voltagem = 18 V, corrente = 2,4 A, pH = 3-4, T = 31 °C e p = 1 atm.

$[Fe] \text{ (mg}\cdot\text{L}^{-1})$	Degradação (%)
0,5	92,98
1,0	95,16
2,0	93,75
3,0	91,14
4,0	86,09
5,0	60,35

Fonte: A autora (2022)

A partir dos resultados apresentados na Tabela 13, observa-se que o aumento da $[Fe]$ de 0,5 para 1,0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ promoveu o aumento da eficiência do processo. No entanto, para valores da $[Fe]$ acima de 1,0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ocorreu a diminuição do percentual de degradação. Com estes dados é possível afirmar que ao fazer uso de $[Fe] \geq 2,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ passa-se a ter excesso de Fe^{2+} que, segundo Suhan *et al.* (2020) consomem parte dos radicais $\bullet OH$ presentes no meio, diminuindo a eficiência do tratamento. Resultado semelhante foi observado por Kuleyin, Gok e Akbal

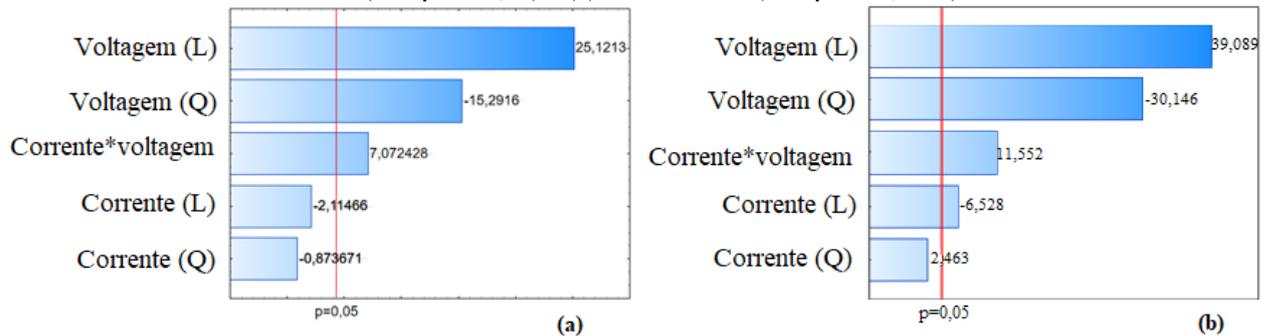
(2021) que utilizaram o processo eletro-Fenton para tratamento de efluente de indústria têxtil. Ao estudar o efeito da [Fe] os autores observaram que o aumento da [Fe] de $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ para $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ promoveu aumento significativo da eficiência do processo de 89 para 93%. No entanto, o aumento para $3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ não houve melhoria da eficiência do tratamento. Dessa forma, a [Fe] selecionada para os ensaios seguintes foi de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Sabendo que a utilização de uma fonte de computador apresenta limitações para que outros parâmetros importantes para os POAE possam ser avaliados, foi dado sequência com o estudo utilizando um ~~equipamento~~ **potenciostato** que permite variar a corrente e a voltagem empregada nos sistemas. Com isso, foi realizado um estudo com planejamento fatorial do tipo estrela tanto para oxidação anódica como para o processo eletro-Fenton.

4.3.5 Planejamento fatorial do tipo estrela: otimização das variáveis

Com o objetivo de melhorar ainda mais a eficiência do tratamento empregando os POAE e de avaliar a influência de duas variáveis até então não avaliadas no presente trabalho (corrente e voltagem) foi realizado um planejamento fatorial do tipo estrela. Para análise dos fatores e determinação dos efeitos significativos para 95% de confiança, foram gerados os gráficos de Pareto dos processos analisados, como mostra a Figura 6.

Figura 6 – Gráficos de Pareto obtidos para avaliação do planejamento estrela para os processos: (a) oxidação anódica (erro puro: 1,17) e (b) eletro-Fenton (erro puro: 0,1723)



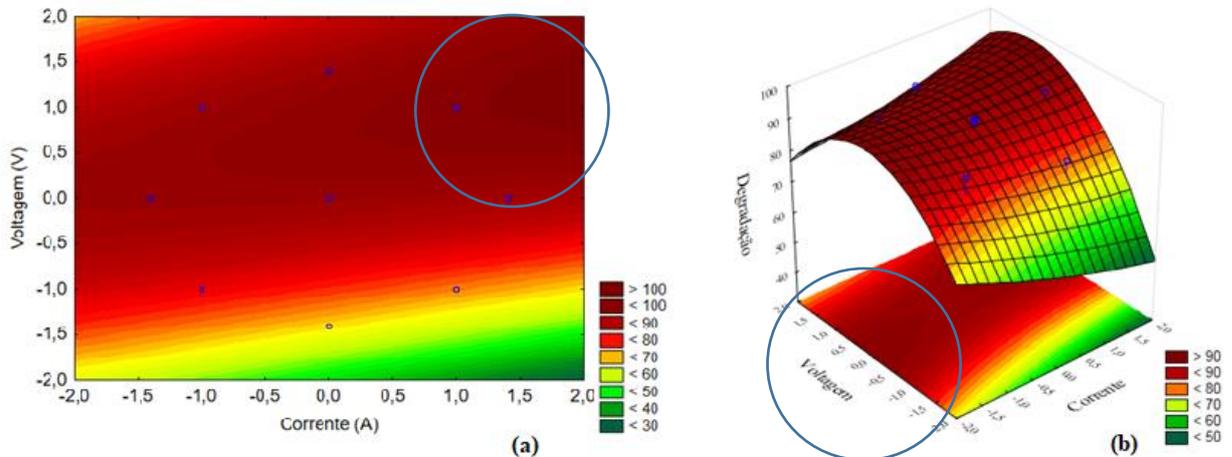
Fonte: A autora (2022)

A partir da Figura 6 (a) verifica-se que o efeito principal voltagem e a interação entre os efeitos voltagem/corrente são estatisticamente significativos para o nível de confiança estudado, no entanto, para a OA não foi verificado efeito da corrente. Analisando as frações significativas de cada parâmetro analisado, tem-se que uma maior eficiência é obtida para o maior nível da variável voltagem. Contudo, a variável voltagem também apresentou

significância para o efeito quadrático, com valor negativo. Desse modo, foi gerado o gráfico de superfície em 2D para melhor avaliar o comportamento deste parâmetro (Figura 7 (a)).

Analisando a Figura 6 (b) tem-se que as frações lineares dos dois efeitos são significativas, assim como a fração quadrática da voltagem e o efeito de interação dos dois fatores. Com isso, faz-se necessário avaliar melhor os resultados através do gráfico de superfície (Figura 7 (b)).

Figura 7- Gráficos de superfície obtidos após avaliação do planejamento estrela para os processos: (a) oxidação anódica e (b) eletro-Fenton.



Fonte: A autora (2022)

A partir da Figura 7 (a), é possível definir a relação voltagem/corrente que conduziu a maior taxa de degradação do contaminante via oxidação anódica. Dessa forma, os níveis selecionados foram 1 para voltagem e maior nível para corrente ($\sqrt{2}$), logo, os valores das variáveis referentes a estes níveis são 27 V e 3 A. Analisando a Figura 7 (b), nota-se que os maiores percentuais de degradação foram atingidos ao fazer uso do nível central de voltagem e do nível mais baixo para a variável corrente.

Através deste estudo, percebeu-se ainda que ao variar os valores de corrente e voltagem aplicados, foi possível aumentar consideravelmente a eficiência do processo de oxidação anódica. Isto porque após 60 min, a degradação do corante PD22 aumentou em 16%, passando de 82 para 96%. Por outro lado, a eficiência do processo eletro-Fenton melhorou pouco (4%) quando comparado ao tratamento antes do estudo destas variáveis, passando de 88 para 92% após 60 min.

Diante do exposto, pode-se afirmar que o processo de oxidação anódica foi o mais eficiente dentre os POAE avaliados. Com isso, foram definidas todas as variáveis estudadas do processo selecionado, tendo como melhor condição operacional a seguinte: eletrólito (NaCl –

0,025 mol·L⁻¹), par de eletrodos (Gr-Cu), volume da solução trabalho (200 mL), distância entre eletrodos (3 cm), voltagem (27 V) e corrente (3 A). Com isso passou-se a etapa de acompanhamento da cinética reacional.

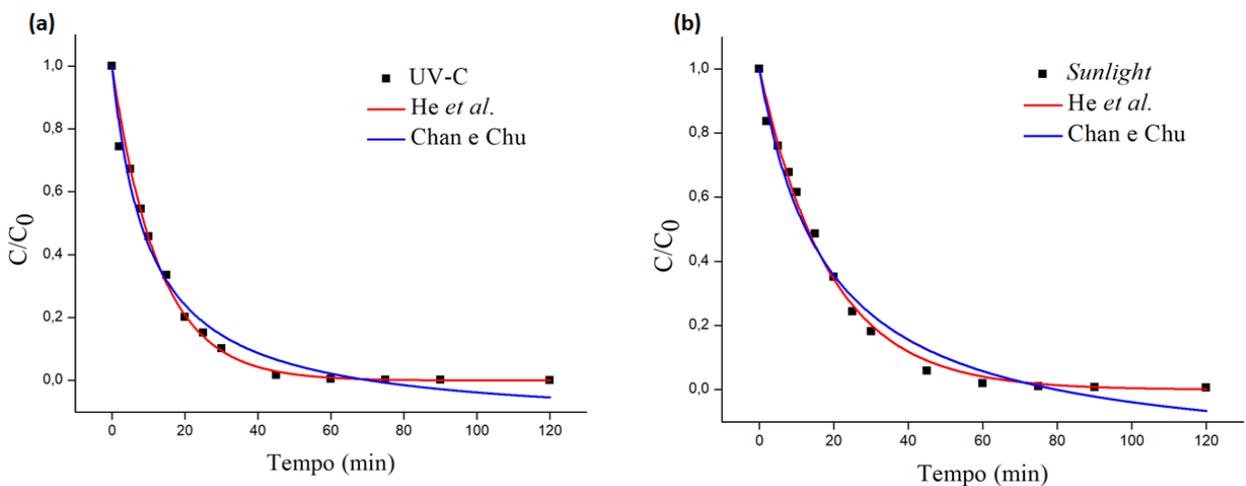
4.4 ESTUDO CINÉTICO PARA OS SISTEMAS QUE APRESENTARAM MAIOR EFICIÊNCIA

Selecionados os processos mais eficientes de cada grupo de POA, deu-se seguimento ao estudo cinético para o processo homogêneo foto-Fenton (empregando as duas radiações em estudo) e para o POAE oxidação anódica. Estes ensaios foram conduzidos empregando as condições experimentais definidas de cada caso.

4.4.1 Estudo cinético para o processo oxidativo avançado homogêneo

O estudo cinético do POA homogêneo teve o objetivo de acompanhar a degradação do grupamento cromóforo ao longo do tempo. Para tal, os melhores sistemas (FF/UV-C e FF/*sunlight*) e as melhores condições operacionais ([H₂O₂] = 20 mg·L⁻¹ e [Fe] = 1 mg·L⁻¹) foram aplicados neste ensaio. Em seguida, foi avaliado a adequação dos dados obtidos aos modelos cinéticos propostos por Chan; Chu (2003) e He *et al.* (2016), conforme apresentado na Figura 8.

Figura 8 - Ajuste cinético dos dados aos modelos propostos por Chan; Chu (2003) e He *et al.* (2016): (a) sistema FF/UV-C, (b) sistema FF/*sunlight*. Condições experimentais: pH = 3, [Fe] = 1 mg·L⁻¹, [H₂O₂] = 20 mg·L⁻¹, T = 31 ± 1°C, p = 1 atm.



Fonte: A autora (2022)

Diante dos resultados apresentados nas Figuras 8 (a) e (b), nota-se que a degradação do corante PD22 ocorre mais rapidamente nos primeiros 20 min independente da radiação empregada. Verifica-se, ainda, que a esse tratamento atingiu percentuais de degradação após 120 min de 99% para ambas as radiações.

Tendo em vista os ajustes, é observado que ambos os modelos testados se mostraram adequados aos dados experimentais, especialmente o proposto por He *et al.* (2016). Assim, fica evidenciado que a degradação do contaminante segue uma cinética de pseudo- primeira ordem. Ashraf *et al.* (2020) também constataram que os dados obtidos para o tratamento do corante azul de metileno por foto-Fenton seguiram a uma cinética de pseudo-primeira ordem. Para uma melhor compreensão dos ajustes aos modelos cinéticos, os parâmetros de cada um deles estão expostos na Tabela 14.

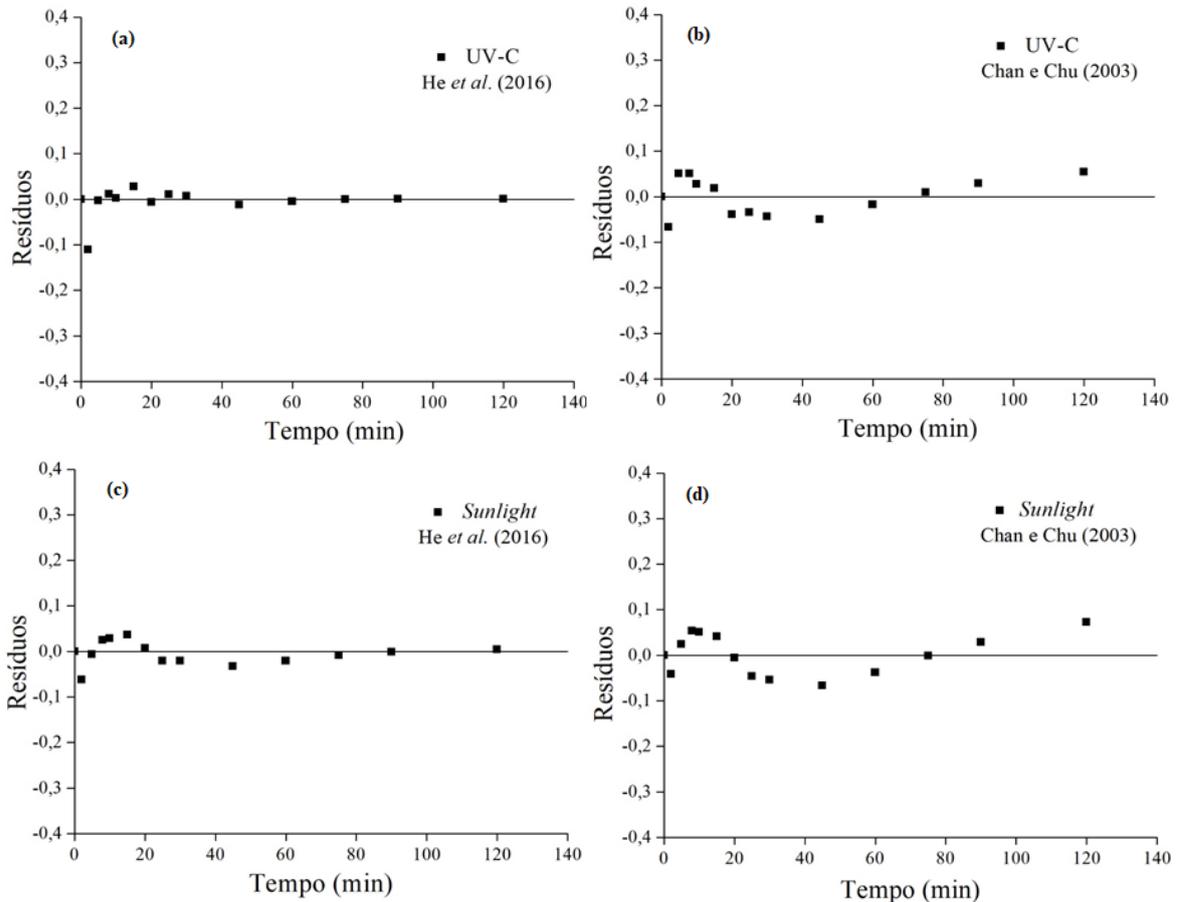
Tabela 14 – Parâmetros dos modelos cinéticos estudados

Modelo	Parâmetro	Radiação	
		UV-C	Sunlight
Chan; Chu (2003)	R^2	0,98	0,98
	Sr^2	$1,83 \times 10^{-3}$	$2,21 \times 10^{-3}$
	$1/\sigma$	1,14	1,23
	$1/\rho$ (min^{-1})	0,11	0,07
He <i>et al.</i> (2016)	R^2	0,99	0,99
	Sr^2	$1,04 \times 10^{-3}$	$7,05 \times 10^{-4}$
	k (min^{-1})	0,08	0,05

Fonte: A autora (2022)

Conforme os dados apresentados na Tabela 14, constata-se que ambos os modelos descreveram bem os dados experimentais para o processo FF/UV-C e FF/sunlight, visto que todos apresentaram valores de coeficientes de regressão linear (R^2) $\geq 0,98$. Além disso, através dos parâmetros cinéticos é possível identificar que o processo FF/UV-C apresenta uma taxa de degradação mais rápida, visto que a razão $1/\rho$ é maior do que a razão para o processo FF/sunlight. Por outro lado, o processo FF/sunlight apresenta uma capacidade de oxidação maior, já que o valor de $1/\sigma$ é maior do que o obtido para o tratamento com radiação UV-C. De modo, a realizar uma análise mais detalhada destes dados foram gerados os gráficos dos resíduos dos ajustes cinéticos dos modelos estudados, conforme apresentado na Figura 9.

Figura 9 – Gráficos dos resíduos deixados pelos modelos cinéticos para o processo foto-Fenton com radiação: (a) He *et al.* (2016)/UV-C, (b) Chan; Chu (2003)/UV-C, (c) He *et al.* (2016)/*sunlight*, (d) Chan; Chu (2003)/*sunlight*



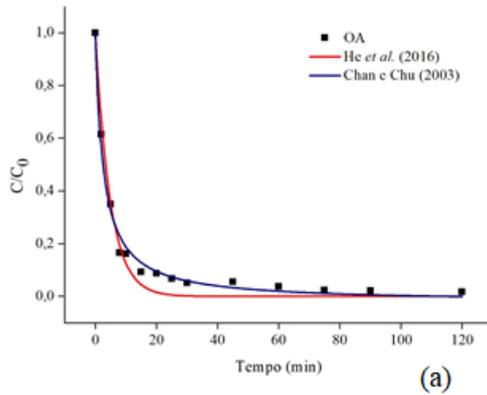
Fonte: A autora (2022)

Analisando a Figura 9 observa-se que, em todos os casos, os resíduos deixados pelos modelos apresentaram valores baixos e estão distribuídos de forma aleatória. Segundo Barros Neto; Scarminio; Bruns (2010) este comportamento mostra um bom ajuste dos dados experimentais.

4.4.2 Estudo cinético empregando oxidação anódica

De posse da melhor condição experimental obtida para o processo de oxidação anódica (par de eletrodos: Gr-Cu, eletrólito: NaCl a $0,025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 3 cm de distância entre os eletrodos, 23,5 V e 3 A) foi realizado um estudo cinético, bem como os ajustes dos dados obtidos aos modelos propostos por Chan; Chu (2003) e He *et al.* (2016). Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 10.

Figura 10 – (a) Ajuste cinético dos dados obtidos do tratamento por oxidação anódica (OA) após o planejamento fatorial aos modelos propostos por Chan; Chu (2003) e He *et al.* (2016). (b) Parâmetros calculados para os modelos cinéticos testados. Condições experimentais: Gr-Cu, NaCl (0,025 mol·L⁻¹), 3 cm entre eletrodos, 27 V, 3 A, T = 31°C e p = 1 atm.



Modelo	Parâmetro	
Chan e Chu (2003)	R ²	0,99
	Sr ²	9,7x10 ⁻⁴
	1/σ	1,02
He <i>et al.</i> (2016)	1/ρ (min ⁻¹)	0,39
	R ²	0,98
	Sr ²	1,78x10 ⁻³
	k (min ⁻¹)	0,2

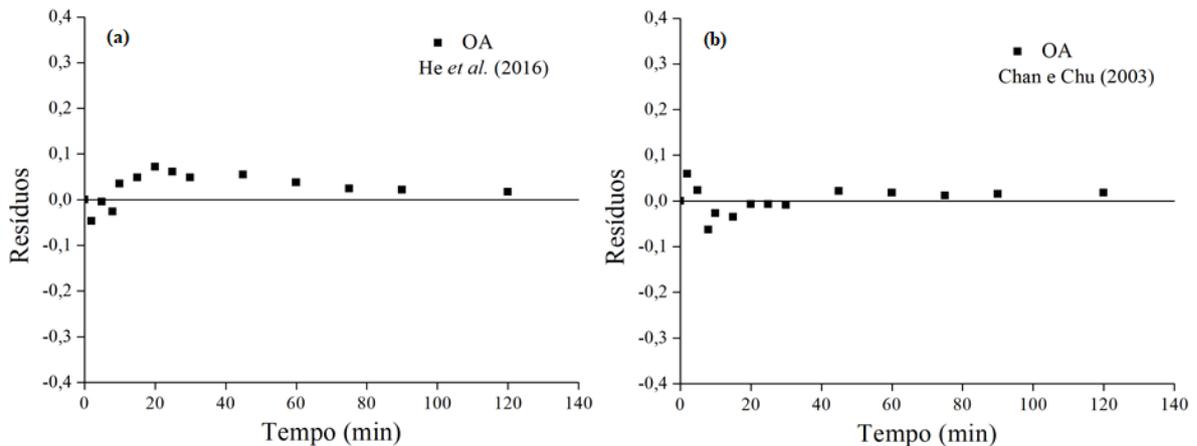
(b)

Fonte: A autora (2022)

A partir da Figura 10 (a), nota-se que ocorre uma rápida degradação do contaminante nos primeiros 20 min, seguido de uma etapa mais lenta até atingir o equilíbrio, que se dá em torno de 60 min. É verificado, ainda, que os dados obtidos foram bem representados por ambos os modelos testados, com maior adequação ao modelo de Chan; Chu (2003).

Na Figura 10 (b), é evidenciado o bom ajuste dos dados experimentais aos dois modelos, dados os valores dos coeficientes de regressão linear (R²) que foram iguais a 0,99 e 0,98 para os modelos de Chan; Chu (2003) e He *et al.* (2016), respectivamente. Além disso, nota-se que a taxa de oxidação (1/ρ) e de reação (k) apresentaram valores próximos, indicando que a cinética de degradação segue um perfil de pseudo primeira ordem. Para uma melhor visualização do comportamento dos modelos, foram então gerados os gráficos dos resíduos deixados pelos modelos testados (Figura 11).

Figura 11 – Gráficos dos resíduos deixados pelos modelos cinéticos para o tratamento via oxidação anódica (OA) empregando o modelo de: (a) He *et al.* (2016), (b) Chan; Chu (2003).



Fonte: A autora (2022)

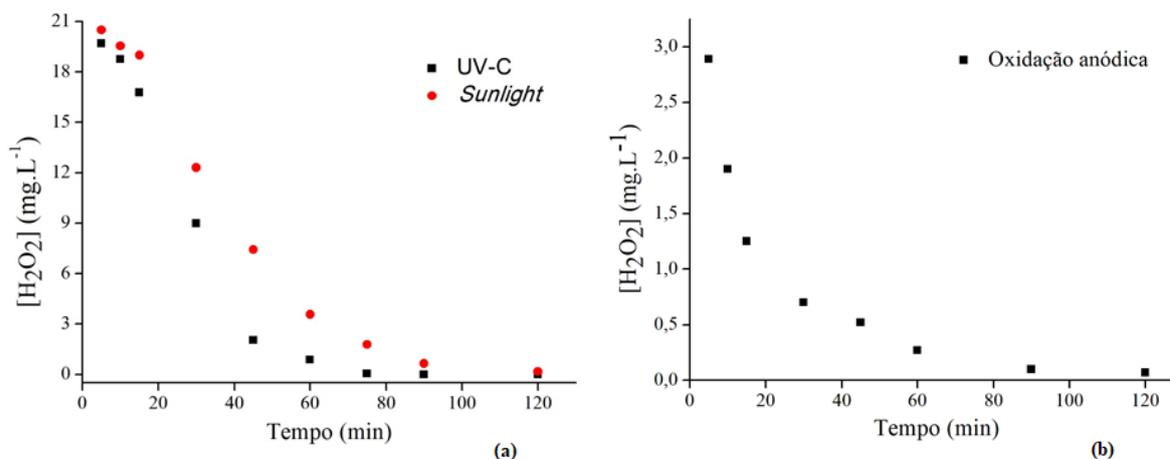
Analisando a Figura 11 tem-se o mesmo comportamento evidenciado para os resíduos deixados pelos ajustes dos modelos testados para o tratamento via foto-Fenton. Ou seja, pode-se afirmar que para a degradação do corante PD22 empregando oxidação anódica os resíduos deixados pelos modelos são baixos e estão aleatoriamente distribuídos; indicando assim bons ajustes conforme predito por Barros Neto; Scarminio; Bruns (2010).

Ademais, a partir do estudo cinético foi realizada a avaliação do consumo de peróxido de hidrogênio ao longo dos tratamentos do corante PD22.

4.4.3 Avaliação da cinética de consumo do peróxido de hidrogênio

Durante o estudo cinético também foi possível realizar o acompanhamento do consumo do agente oxidante ao longo do tempo. Vale ressaltar que para o tratamento via oxidação anódica, o H_2O_2 é inicialmente gerado pelo sistema eletroquímico e, em seguida, consumido ao longo da reação. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 12.

Figura 12 – Acompanhamento da $[H_2O_2]$ ao longo da cinética reacional para: (a) o processo foto-Fenton empregando as radiações UV-C e *sunlight*; (b) a oxidação anódica.



Fonte: A autora (2022)

Tendo em vista os dados da Figura 12 (a), nota-se que o consumo do H_2O_2 ocorreu mais rapidamente para o sistema que empregou a radiação UV-C. Isto pode ter ocorrido devido ao fato de que a produção de radicais hidroxilas por decomposição do H_2O_2 ocorre principalmente na faixa de 200 a 300 nm. Sabe-se que a faixa de emissão de fótons da radiação UV-C é de 100-280 nm, enquanto para radiação *sunlight* é distribuída entre três faixas de λ , sendo elas: 280-320 nm (UV-B), 320-400 nm (UV-A) e 100-280 nm (UV-C). Assim, é explicado o consumo mais acelerado do agente oxidante ao utilizar a radiação UV-C (MORAES *et al.* 2020). Além disso, tem-se que a emissão de fótons no reator *sunlight* na faixa de 100 a 280 nm é inferior ($8,96 \times 10^{-4} \text{ W.cm}^{-2}$) aquela emitida pelo reator de bancada UV-C ($1,85 \times 10^{-3} \text{ W.cm}^{-2}$) utilizados neste trabalho. Ademais, observa-se que a $[H_2O_2]$ foi amplamente consumida ao longo do tempo reacional e que o valor utilizado (20 mg.L^{-1}) foi ideal para o processo, visto que a degradação não foi interrompida pelo consumo total do agente oxidante.

Na Figura 12 (b) pode-se verificar que o emprego do par de eletrodo Gr-Cu de forma conjunta com NaCl como eletrólito promoveu a geração de H_2O_2 . Conforme Trellu *et al.* (2016) tal oxidante pode ser gerado eletroquimicamente no cátodo, por uma redução de dois elétrons de oxigênio, conforme descrito na Equação 21 (item 2.5.2). Ainda analisando a Figura 12 (b) observa-se que para 5 min de reação foi constatada a maior $[H_2O_2]$, que foi reduzindo ao longo do tempo. Isto pode ter ocorrido devido o consumo do agente oxidante para promover a geração de $\bullet OH$ e consequente degradação do contaminante. Com isso, pode-se afirmar que durante o tratamento do corante PD22 via OA sua degradação ocorreu, entre outros fatores, devido a presença de H_2O_2 no meio.

Resultado semelhante foi observado por Daghrir *et al.* (2014) que avaliaram a eletrogeração de H₂O₂ a partir do tratamento de efluentes domésticos empregando a técnica de oxidação anódica. Para tal, os autores utilizaram como ânodo o eletro de Ti/DDB e cátodo feltro de carbono e obtiveram uma concentração de 0,064 mmol·L⁻¹ de H₂O₂ após 90 min de tratamento com intensidade de corrente de 4A.

4.4.4 Análise de cloro livre para o tratamento eletroquímico selecionado

Conforme descrito no item 3.4.4 foram realizadas análises de cloro livre para alíquotas das amostras tratadas via oxidação anódica. Para tal, foram retiradas alíquotas nos tempos de 0, 60 e 120 min; sendo verificadas concentrações de 0,8; 9,5 e 18,0 mg·L⁻¹ de cloro livre. Isto mostra que ao longo do tratamento foram geradas espécies de cloro, as quais juntamente com os radicais hidroxilas atuaram na degradação do contaminante em estudo (KAUR; KUSHWAHA; SANGAL, 2018). Dentre as espécies de cloro que podem ter sido geradas estão: Cl₂⁻, ClO⁻, HOCl.

Com isso, passou-se a etapa de avaliação da toxicidade das amostras antes e após os tratamentos (foto-Fenton e oxidação anódica).

4.5 AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE

O estudo da toxicidade foi realizado a partir das amostras antes e após submissão aos tratamentos selecionados: 1) foto-Fenton (empregando as radiações UV-C e *sunlight*), 2) oxidação anódica. As amostras foram tratadas com as condições experimentais utilizadas no estudo cinético (120 min). Para os testes com sementes foram calculados os índices de germinação (IG) e de crescimento radicular (ICR) que estão expostos na Tabela 15. Vale salientar que os ensaios realizados com o controle positivo (ácido bórico) não apresentaram germinação.

Tabela 15 – Toxicidade das amostras antes e após submissão aos POA homogêneo eletroquímico utilizando sementes

Semente Parâmetros	Agrião		Cenoura		Tomilho	
	IG (%)	ICR	IG (%)	ICR	IG(%)	ICR
Controle negativo	100,0	1,00	100	1,00	100,0	1,00
Solução inicial	54,0	0,65	42,9	0,56	92,5	0,84
FF/UV-C	55,5	0,62	31,6	0,41	45,2	0,45
FF/ <i>Sunlight</i>	34,3	0,49	29,6	0,47	63,0	0,68
Solução inicial + eletrólito	89,2	0,96	89,8	0,88	91,7	0,94
Oxidação anódica	57,3	0,67	72,1	0,72	78,9	0,85

FF = foto-Fenton
Fonte: A autora (2022)

A partir dos resultados apresentados na Tabela 15, observa-se que a solução inicial apresentou potencial tóxico para as três sementes avaliadas, pois os valores de IG e ICR foram menores que o apresentado pelo controle negativo. Isto pode ser atribuído ao caráter tóxico dos corantes que dificultou o crescimento das sementes conforme Sathishkumar *et al.* 2019. Por outro lado, verifica-se que ao avaliar a solução inicial mais o eletrólito ($\text{NaCl } 0,025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) utilizado para o tratamento empregando oxidação anódica não foi evidenciada presença de toxicidade, visto que segundo Young *et al.* (2012) valores de $\text{ICR} < 0,8$ indicam presença de toxicidade; enquanto valores de $\text{ICR} \geq 0,8$ demonstram que a amostra estudada não é tóxica. Este resultado é explicado por Santos *et al.* (2020), pois afirmam que é possível que o cloro favoreça a abertura das sementes devido ao potencial oxidativo dessa espécie química que atua facilitando a germinação, através da quebra de dormência.

No que diz respeito as amostras tratadas com o processo foto-Fenton (com as duas radiações estudadas), todas apresentaram toxicidade para os três tipos de sementes avaliadas. As amostras da solução de PD22 tratada por oxidação anódica apresentaram valores de ICR superiores àqueles obtidos para o tratamento homogêneo. Contudo, só não foi evidenciada toxicidade para as sementes de tomilho. Isto mostra, que os possíveis produtos de degradação formados pelos dois processos selecionados podem continuar causando danos a biota; mas que estes são menores quando se faz uso do tratamento eletroquímico.

Na sequência, foram realizados testes com cepas das bactérias *Escherichia Coli* e *Salmonella enteritidis*. Os resultados obtidos estão expostos na Tabela 16.

Tabela 16 – Percentual de crescimento das amostras antes e após submissão ao POA homogêneo utilizando bactérias

Parâmetros	Crescimento (%)	
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Salmonella enteritidis</i>
Controle	100,00	100,00
Solução inicial	91,03	85,50
FF/UV-C	95,08	65,33
FF/ <i>Sunlight</i>	79,00	75,65
Solução inicial + eletrólito	77,41	*
Oxidação anódica	176,06	*

* Não houve crescimento das bactérias incluindo a amostra controle – resultados inconclusivos.

Fonte: A autora (2022)

A partir dos resultados apresentados na Tabela 16, observa-se que para o tratamento empregando o sistema FF/*sunlight* ocorreu a diminuição do crescimento de ambas as bactérias utilizadas tanto com relação ao controle como com a solução inicial. Para o sistema FF/UV-C ocorreu crescimento maior das bactérias *E. Coli* após o tratamento quando comparada a amostra de corantes sem tratamento e uma redução do crescimento para a *S. enteritidis*. Por outro lado, ao tratar a solução aquosa de PD22 empregando a oxidação anódica verificou-se um maior crescimento da bactéria *E. coli*, quando comparado ao controle; indicando que os produtos formados não são tóxicos para este organismo. Não foi possível avaliar a toxicidade desta amostra frente a *S. enteritidis*, devido a problemas na realização dos ensaios.

Diante de todas as informações (condições operacionais otimizadas, estudo cinético e avaliação da toxicidade) para os tratamentos selecionados, passou-se a etapa de avaliação dos custos de tratamento.

4.6 ANÁLISE DE CUSTO PARA EMPREGO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS HOMOGÊNEO E ELETROQUÍMICO SELECIONADOS

Os custos avaliados para os processos oxidativos avançados homogêneo e eletroquímico foram divididos em custo de materiais, custo de reagente e custo operacional. O primeiro refere-se ao custo de obtenção das lâmpadas e materiais para construção do reator e essas informações encontram-se dispostas na Tabela 17.

Tabela 17 – Custo de material para reator de bancada fotocatalítico com radiação UV-C e reator com radiação *sunlight*

Material	Valor unitário (R\$)	Quantidade	Valor total (R\$)
Lâmpada UV-C germicida (OSRAM) 30 W	90,00	3	270,00
Lâmpada <i>sunlight</i> (OSRAM) – 300 W	489,00	1	489,00
Material e confecção da caixa de madeira do reator	150,00	1	150,00
Cooler Fan – Dark Force (para reator que utiliza a lâmpada <i>sunlight</i>)	29,00	2	58,00
Utilidades	30,00	1	30,00
Total de material para reator UV-C			450,00
Total de material para reator <i>sunlight</i>			727,00

Fonte: A autora (2022)

Os dados apresentados na Tabela 17, dizem respeito apenas a confecção de cada reator. Com isso, é possível observar que montar um reator com radiação *sunlight* é mais dispendioso (R\$ 727,00) que construir um com radiação UV-C (R\$ 450,00). Contudo, mais importante é realizar análise do custo de operacionalização. Essa análise foi feita tanto para os tratamentos homogêneo quanto eletroquímico selecionados. Portanto, na Tabela 18 estão listados os custos dos reagentes e materiais utilizados ao longo do trabalho.

Tabela 18 – Custos dos reagentes e materiais utilizados no processo

Reagente/Material	Valor unitário (R\$)	Unidade
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	116,00	L
Sulfato ferroso hepta hidratado	34,00	kg
Grafite	7,30	Unidade
Cobre	0,82	cm
Cloreto de sódio (NaCl)	28,00	kg

Fonte: A autora (2022)

Tendo em vista os dados apresentados na Tabela 18 foi possível calcular o custo de materiais e reagentes para tratar uma batelada de 50 mL para os dois processos avaliados (homogêneo e eletroquímico), levando em consideração a condição máxima de utilização dos

reagentes. Sendo assim, os custos obtidos foram de R\$ 0,0014 e R\$ 2,8000 para os melhores processos homogêneo e eletroquímico, respectivamente. Por fim, foi determinado o custo operacional, levando em consideração o tempo de uso do reator (horas), a potência das lâmpadas e o valor de kW.h categorizado pela Companhia Energética de Pernambuco (CELPE) em unidade B3 em que se enquadra a Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), sendo este igual a 0,59266 R\$/kW.h. Desse modo, os valores associados a este custo estão dispostos na Tabela 19.

Tabela 19 – Custo operacional para tratar o corante PD22 empregando processo foto-Fenton (UV-C e *sunlight*) e oxidação anódica

Material	Potência individual (W.h)	Quantidade	Potência (kW.h)	Custo individual por hora (R\$)
Lâmpada UV-C	30	3	0,09	0,053
Lâmpada <i>sunlight</i>	300	1	0,3	0,1778
Cooler Fan – <i>Dark Force</i>	1,44	2	0,00288	0,0017
Fonte de alimentação (PS-6000)	30,00	1	0,09	0,053
Custo de operação empregando radiação UV-C				0,0530
Custo de operação empregando radiação <i>sunlight</i>				0,1795
Custo de operação para processo eletroquímico				0,0530

Fonte: A autora (2022)

Avaliando a Tabela 19 considerou-se o custo de operação por hora do reator e dos reagentes utilizados em uma operação de 8 h por dia, durante 5 dias da semana, apresentando um valor mensal máximo de R\$ 8,48 e R\$ 28,47 para os sistemas FF/UV-C e FF/*sunlight*, respectivamente. Esta análise foi realizada para o processo eletroquímico, obtendo-se um valor de R\$ 11,28. Diante disso, observa-se que os processos menos onerosos são FF/UV-C e o processo de oxidação anódica, embora o custo do processo eletroquímico ainda possa ser reduzido devido ao tempo de degradação do contaminante.

Ao término da avaliação de parâmetros e custos, os melhores tratamentos obtidos no referente trabalho foi aplicado em efluente têxtil proveniente de uma lavanderia, com o intuito de avaliar a eficiência dos processos em uma matriz real.

4.7 CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL

Após verificação da eficiência dos POA foto-Fenton e oxidação anódica, estes processos foram utilizados para tratar efluente têxtil oriundo de uma lavanderia. Foram coletadas amostras antes e após o tratamento convencional, estas foram caracterizadas e depois submetidas aos POA mencionados.

4.7.1 Caracterização do efluente têxtil

Tendo em vista bons resultados para o tratamento da solução do corante PD22 a partir dos sistemas homogêneo (FF/UV-C e FF/*sunlight*), e eletroquímico (oxidação anódica) foi avaliada a eficiência destes POA na degradação de efluente têxtil proveniente da ETE de uma lavanderia têxtil situada em Pernambuco. Inicialmente foram realizadas as caracterizações físico-química para as amostras do efluente bruto e tratado (etapas do tratamento da ETE: gradeamento, equalização, coagulação/floculação e decantação), e os resultados estão dispostos na Tabela 20.

Tabela 20 – Caracterização físico-química do efluente têxtil

Parâmetro (unidade de medida)	Efluente bruto (EB)	Efluente tratado (ET)
pH	10	11
Turbidez (NTU)	190,0	18,1
DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	731,6	339,8
DBO (mgO ₂ .L ⁻¹)	29,6	18,6
Óleos e graxas (solúveis em hexano) (mg.L ⁻¹)	28,9	5,8
Sólidos sedimentáveis (mL.L ⁻¹)	8,0	0,5
Cádmio (mg.L ⁻¹)	<0,05	<0,05
Chumbo (mg.L ⁻¹)	<0,1	<0,1
Cobre (mg.L ⁻¹)	<0,1	<0,1
Ferro (mg.L ⁻¹)	<2,0	<2,0
Manganês (mg.L ⁻¹)	2,35	0,07
Níquel (mg.L ⁻¹)	<0,4	<0,4
Zinco (mg.L ⁻¹)	<0,4	0,44

EB: efluente bruto, ET: efluente tratado

Fonte: A autora (2022)

Diante dos resultados apresentados na Tabela 20, nota-se que o pH do EB e ET é de caráter básico e esses valores estão situados fora dos limites de lançamento (entre 5 e 9), segundo a Resolução CONAMA N° 430/11. Dessa forma, faz-se necessário o ajuste do efluente para lançamento no corpo receptor. Além disso, é possível perceber um alto valor da turbidez para o EB, devido a presença de corantes e particulados. No entanto, esse valor teve uma redução de 90,47% a partir dos tratamentos utilizados na ETE da lavanderia.

Avaliando, ainda, a Tabela 20 o valor para os sólidos sedimentáveis do EB é devido, possivelmente, a presença de fibras que passam pelo gradeamento da ETE. A DQO apresentou alto valor para EB, constatando a presença de grande quantidade de matéria orgânica. Resultado semelhante foi atingido por Ramirez-Pereda *et al.* (2020) que ao caracterizar o efluente têxtil coletado obteve DQO do efluente bruto de 6600 mg·L⁻¹. Por outro lado, a DQO do ET apresentou redução de 53,5% do valor do EB, não atendendo à legislação vigente tanto no âmbito estadual (CPRH – 2.001) (PERNAMBUCO, 2003), visto que para efluentes de indústrias têxteis é necessário a redução do percentual de DQO em 80% como no âmbito federal (CONAMA n° 430/11) (BRASIL, 20121) não apresenta condições de lançamento para este parâmetro. Além disso, a DBO para o ET apresentou redução de 30% em relação a DBO do EB, no entanto, encontra-se fora dos padrões de lançamentos da resolução CONAMA N°430/11 que exige a redução de 60% da DBO para o despejo.

Por fim, ao avaliar a Tabela 20 é possível verificar que dentre os metais dissolvidos analisados, apenas, o manganês que apresentou valor superior ao estabelecido pelo CONAMA para o EB. Porém, os demais metais apresentaram valores dentro dos padrões permitidos para ambas as amostras de EB e ET.

De posse dos resultados obtidos, o efluente (bruto e tratado) foi submetido aos melhores tratamentos do POA homogêneo (FF/*sunlight* e FF/UV-C) e eletroquímico (oxidação anódica).

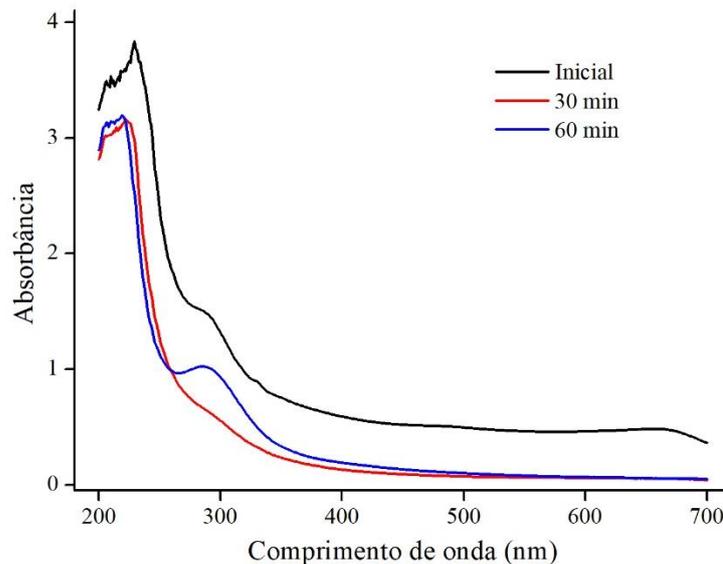
4.7.2 Tratamento do efluente têxtil por foto-Fenton e oxidação anódica

Com a finalidade de melhorar os parâmetros físico-químicos do efluente têxtil foi realizado, inicialmente, tratamento via processo foto-Fenton utilizando as radiações UV-C e *sunlight*. Vale ressaltar que foi inserido nas amostras de efluentes bruto e tratado o corante PD22 a uma concentração de 15 mg·L⁻¹. Para os ensaios empregando o processo foto-Fenton as amostras de EB e ET tiveram o pH ajustado para a faixa 3-4 e foram realizados ensaios variando [Fe] e [H₂O₂] para determinar a melhor condição operacional.

Para todos os ensaios realizados foram verificada coagulação das amostras tanto do EB como do ET. Isto pode ter ocorrido devido a mudança de pH que pode ter favorecido a precipitação de alguns constituintes do efluente. Além disso, em uma das etapas de tratamento é adicionado como coagulante hidróxido de alumínio em excesso, podendo estar presente no ET. Dessa forma, não foi possível tratar o efluente têxtil pelo processo foto-Fenton.

Diante do exposto, o efluente passou para ser tratado pelo processo de oxidação anódica, utilizando inicialmente as condições operacionais empregadas no estudo cinético da solução aquosa. No entanto, para a amostra de ET foi evidenciado o processo eletrocoagulação, possivelmente, devido a presença do hidróxido de alumínio mencionada anteriormente. Com isso, não foi possível realizar o tratamento do ET via oxidação anódica. Por outro lado, foi possível tratar a amostra do EB, e os resultados obtidos para os testes iniciais encontram-se na Figura 13.

Figura 13 – Análise da eficiência do processo de oxidação anódica para o tratamento do efluente têxtil bruto. Condições experimentais: Eletrodo Gr-Cu, eletrólito NaCl ($0,025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 3 cm de distância entre eletrodos, 27 V, 3 A, $T = 31^\circ\text{C}$ e $p = 1 \text{ atm}$.



Fonte: A autora (2022)

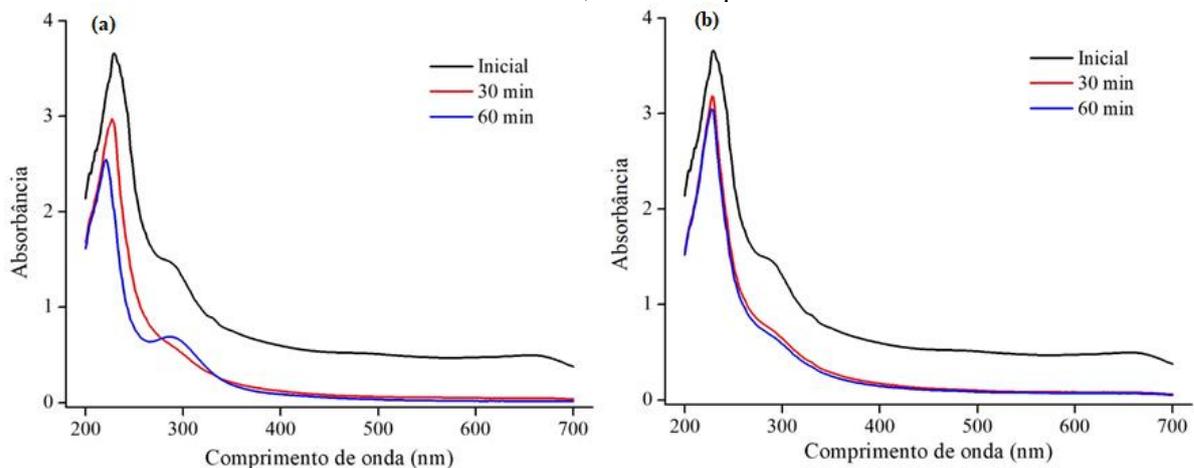
A partir da Figura 13, nota-se que ocorreu degradação quase completa dos grupamentos do corante PD22 na faixa de λ de 400 a 700 nm ao longo do tempo reacional. Esta faixa de λ refere-se a região do visível (RAMIREZ-PEREDA *et al.* 2020), relacionada aos grupos cromóforos, onde foi evidenciada uma degradação de 77% em 476 nm. No entanto, para λ menores que 350 nm, o tratamento foi mais eficiente nos primeiros 30 min. Ao avaliar o espectro do efluente para o tratamento após 60 min, é possível verificar a formação de um pico,

que sugere a geração de intermediários. Sabendo que o processo de oxidação anódica faz uso de NaCl como eletrólito, é provável que o pico formado esteja relacionado a formação de compostos clorados com OCl^- (PARSA; SOLEYMANI, 2009).

Sabendo que a composição do efluente têxtil apresenta por vezes concentrações de íons cloreto, devido a adição de sais no processo de tingimento, necessário para fixar a cor do tecido (DALARI *et al.* 2020). Em visita a indústria têxtil onde foi coletado o efluente em estudo, constatou-se a adição de NaCl ao longo do processo (não houve tempo hábil para realizar análise de cloretos do EB).

Diante do exposto, foram realizados testes sem a adição do eletrólito (NaCl) no meio reacional, visando avaliar a eficiência do processo considerando a presença do sal mencionado no efluente, utilizando as demais condições experimentais (27 V, 3 A, par de eletrodo Gr-Cu, distância entre os eletrodos = 3 cm, volume do EB = 200 mL). Em seguida, foi feito um teste diminuindo a voltagem do sistema (18V) e mantendo os demais parâmetros operacionais. O resultado destes ensaios estão apresentados nas Figuras 14 (a) e (b).

Figura 14 – Tratamento do efluente têxtil bruto via oxidação anódica, sem a adição do eletrólito empregando voltagem de (a) 23 V, (b) 18 V. Demais condições experimentais: Gr-Cu, eletrólito NaCl ($0,025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e 3 cm entre os eletrodos, $T = 31^\circ\text{C}$ e $p = 1 \text{ atm}$.



Fonte: A autora (2022)

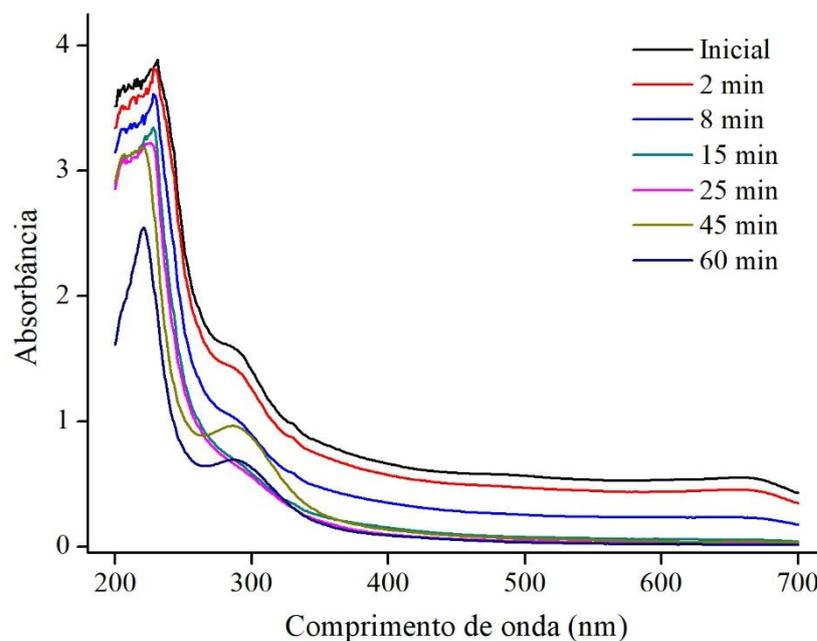
Diante dos resultados apresentados nas Figuras 14 (a) e (b), nota-se que ocorreu uma quase completa degradação dos grupamentos cromóforos observados entre 400 e 700 nm, para ambas as voltagens estudadas, sem que houvesse adição do eletrólito. Isto demonstra que a quantidade de sal presente no efluente é suficiente para promover o transporte de corrente e a transferência de elétrons necessários para o tratamento via OA. Além disso, ao analisar o percentual de degradação do corante PD22 no EB, foram obtidos valores iguais a 92,95% e

82,37% para 27V e 18V, respectivamente. Dessa maneira, foi selecionado para os estudos posteriores a voltagem de 27V e a não adição de eletrólito ao meio. Assim, foi realizado o estudo cinético para acompanhar a degradação via OA do efluente têxtil bruto ao longo do tempo.

4.7.3 Estudo cinético para degradação do efluente têxtil bruto via oxidação anódica

De posse das melhores condições operacionais (Gr-Cu, 3 cm entre eletrodos, 27 V, 3A) obtidas para degradação do EB via OA foi realizado um estudo cinético. Os resultados obtidos através do acompanhamento de varredura espectral de 200 a 700 nm estão expostos na Figura 15.

Figura 15 – Acompanhamento cinético da degradação do efluente têxtil via oxidação anódica



Fonte: A autora (2022)

A partir da Figura 15, nota-se que houve degradação tanto dos grupos cromóforos quanto dos grupamentos aromáticos. Para os grupamentos responsáveis pela coloração, a degradação é rápida e se dá, principalmente, nos primeiros 25 min. Contudo, para os grupos aromáticos (entre 200 e 250 nm) uma degradação mais efetiva só é observada após 60 min de exposição ao tratamento.

Durante o ensaio experimental, foi observado que após os 60 min de reação deu-se início a formação de coágulos, interferindo no processo eletroquímico de oxidação anódica; por este motivo não foi estendido por mais tempo o tratamento. A partir de 45 min de tratamento

também é possível observar a presença de um pico entre 230 e 270 nm, produtos degradados pelo processo avaliado. Resultado semelhante foi observado por Kaur; Kushwaha; Sangal (2018) que utilizaram o processo de oxidação direta para tratamento de efluente têxtil. Os autores observaram a formação de um pico entre 250 e 275 nm, sugerindo a formação de novos compostos degradados durante o processo de oxidação.

Ao final do estudo cinético a degradação do corante PD22 presente no EB apresentou percentual de degradação de 93%. Ademais, foi avaliada a DQO antes e após o tratamento via oxidação anódica, sendo obtidos valores de 731,6 e 191,5 mgO.L⁻¹ para as amostras antes e após o tratamento, respectivamente. Dessa forma, tem-se que a DQO foi reduzida em 73,82%, demonstrando a eficiência do tratamento aplicado. Esta redução foi superior a obtida pelos tratamentos de efluentes convencionais empregados na ETE analisada. No entanto, no que diz respeito ao padrão de lançamento estadual (PERNAMBUCO, 2003) a redução da DQO encontra-se um pouco abaixo do valor necessário. Contudo, observa-se que o tratamento de oxidação anódica pode ser empregado junto ao tratamento convencional minimizando os impactos causados ao meio ambiente. Em seguida, para avaliar o potencial poluidor do efluente antes e após o tratamento, foi realizado teste de toxicidade.

4.7.4 Teste de toxicidade para o efluente têxtil empregando semente de cenoura

O estudo da toxicidade foi realizado a partir da amostra de EB antes e após submissão ao tratamento por oxidação anódica, utilizando as condições operacionais empregadas para o estudo cinético desta matriz (item 4.5.2). Os organismos testes utilizados foram as sementes de agrião (*Nasturtium officinale*), cenoura (*Daucus carota subsp. Sativus*) e tomilho (*Thymus vulgaris*). De modo análogo ao realizado para tratamento da solução aquosa de PD22, foram calculados os valores de ICR e IG. Novamente, não foi verificada germinação e crescimento das sementes para o controle positivo (ácido bórico).

Para este estudo, foi constatado que as sementes de agrião e tomilho não apresentaram germinação para as amostras antes e após o tratamento, sugerindo o alto potencial tóxico do efluente. No entanto, a semente de cenoura apresentou germinação e os resultados estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 – Teste de toxicidade com sementes realizado para o efluente têxtil antes e após tratamento com oxidação anódica

Semente Parâmetros	Cenoura		Tomilho		Agrião	
	IG (%)	ICR	IG (%)	ICR	IG (%)	ICR
Controle negativo	100	1	100	1	100	1
Solução inicial	32,9	0,44	-	-	-	-
Após oxidação anódica	25,2	0,37	-	-	-	-

Diante dos resultados apresentados na Tabela 21, nota-se que a solução inicial apresentou potencial tóxico para a sementes de cenoura, pois os valores de IG e ICR foram menores que o controle negativo. Além disso, para a amostra tratada segundo Young *et al.* (2012), ocorreu inibição da germinação e crescimento para todas as sementes estudadas, visto que apresentaram $ICR < 0,8$. Desse modo, comprova-se a necessidade de avaliar os tratamentos empregados para as diferentes matrizes frente a diferentes organismos; de modo a entender se os seus constituintes quando lançados ao meio ambiente geram algum tipo de toxicidade.

Observando, ainda, os resultados obtidos para o efluente têxtil e seu potencial tóxico mesmo após o tratamento, tem-se que o processo de oxidação anódica aplicado apresentou redução da DQO superior ao efluente tratado empregando os processos da ETE da lavanderia.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste item estão apresentadas as conclusões pertinentes ao trabalho realizado e listadas novas possibilidades de trabalhos.

5.1 CONCLUSÃO

O presente trabalho permitiu concluir que o corante preto direto 22 (PD22) pode ser tratado por processos oxidativos avançados homogêneos e eletroquímicos. Dentre os diferentes tipos de POA avaliados, os maiores percentuais de degradação foram obtidos ao fazer uso do processo foto-Fenton empregando as radiações UV-C e *sunlight* e da oxidação anódica.

Diante dos estudos univariados realizados para o processo foto-Fenton, foi possível verificar que uma baixa $[H_2O_2]$ ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e $[Fe]$ ($1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) conduziram a altas degradações do corante em estudo. Para este POA não foram evidenciadas diferenças significativas entre as duas radiações empregadas (UV-C e *sunlight*).

O uso de oxidação anódica para tratar o corante PD22 foi melhor conduzido ao fazer uso do par de eletrodo (ânodo e cátodo) Grafite/Cobre, eletrólito de NaCl ($0,025 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e a não utilização de agitação no meio. Para este processo, definiu-se ainda que a distância entre eletrodos deve ser de 3 cm, fazendo uso de uma corrente igual a 3 A e voltagem de 27 V. Após estudos sucessivos que definiram as condições operacionais citadas obteve-se uma eficiência de 96%; demonstrando um resultado semelhante ao obtido para o tratamento via foto-Fenton (98%).

Com o intuito de verificar melhoria na eficiência do processo eletroquímico foi adicionado sulfato ferroso ao sistema, obtendo-se o processo denominado eletro-Fenton. No entanto, mesmo com a definição das melhores condições, este tratamento foi menos eficiente que a oxidação anódica.

O acompanhamento cinético da degradação do corante PD22 empregando o processo homogêneo, permitiu verificar que a degradação do contaminante ocorre mais rapidamente nos primeiros 20 min para ambas as radiações empregadas. Ademais, os dados experimentais apresentaram bons ajustes para os modelos cinéticos proposto por Chan; Chu (2003) e He *et al.* (2016). A partir dos parâmetros cinéticos foi possível identificar que o processo foto-Fenton UV-C apresenta taxa de degradação maior àquela que emprega radiação *sunlight*; mas que este possui uma maior taxa de oxidação. Isto explica o porquê de ao término dos dois tratamentos se atingir a mesma eficiência. A cinética reacional do processo de oxidação anódica também se

dá mais rapidamente nos primeiros 20 min, com os dados experimentais se aos dois modelos testados. Dessa forma, fica evidenciado que a cinética dos processos utilizados no trabalho segue um perfil de pseudo primeira ordem.

A partir do estudo cinético também foi possível acompanhar o consumo do agente oxidante ao longo do tempo. Dessa forma, verificou-se que o consumo do H_2O_2 se deu mais rapidamente para o processo foto-Fenton com UV-C do que com radiação *sunlight*. Sendo evidenciado o consumo total do peróxido de hidrogênio ao término do tratamento. Para o processo eletroquímico observou-se que o H_2O_2 foi inicialmente gerado na superfície do cátodo e consumido ao longo do tempo. Contudo, este não foi o único oxidante observado durante este tratamento; uma vez que espécies oxidantes de cloro foram verificadas no meio reacional.

A avaliação da toxicidade para as amostras antes e após os tratamentos foi realizada a partir de biosensores como sementes (agrião, tomilho e cenoura) e bactérias (*E.coli* e *S. enteritidis*). A solução contendo o corante PD22 antes dos tratamentos via POA mostrou potencial tóxico para todos os organismos avaliados. Contudo, ao adicionar o eletrólito (NaCl) a esta solução não foi verificada presença de toxicidade para as sementes e bactérias avaliadas, indicando que o meio salino pode favorecer o crescimento dos organismos. Por outro lado, as soluções tratadas via foto-Fenton e oxidação anódica apresentaram toxicidade para pelo menos dois dos organismos analisados, demonstrando haver produtos que quando gerados durante o tratamento ainda apresentam característica tóxicas.

Após a definição das melhores condições operacionais para os processos homogêneos e eletroquímicos selecionados foi avaliada a eficiência deles no tratamento do efluente têxtil. Verificou-se que a oxidação anódica apresentou os melhores resultados. Através do estudo cinético realizado foi possível degradar 93% do corante PD22 no efluente e promover a redução da DQO em 73,82%. No que diz respeito a avaliação da toxicidade com sementes, constatou-se que o efluente têxtil apresenta potencial tóxico antes e após o tratamento proposto.

5.2 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista o aprimoramento da pesquisa, tem-se as seguintes sugestões:

- Caracterizar os eletrodos a partir de diferentes técnicas como área superficial específica (BET), MEV (microscopia eletrônica de varredura) e difração de raio X (DRX);
- Avaliar o emprego do POA foto-Fenton, utilizando a radiação solar natural, tendo em vista, aplicação nas estações de tratamento de efluentes industriais;

- Verificar a formação de intermediários durante a reação em equipamentos de cromatografia líquida de alta eficiência;
- Aplicar diferentes pares de eletrodos funcionalizados nos tratamentos eletroquímicos;
- Estudar a aplicabilidade dos POA considerando a sazonalidade do efluente têxtil, assim como as diferentes estações do ano;
- Estudar a toxicidade frente a outros organismos como microcrustáceos e moluscos.

REFERÊNCIAS

AHMAD, A.; MOHD-SETAPAR, S. H.; CHUONG, C. S.; KHATOON, A.; WANI, W. A.; KUMAR, R.; RAFATULLAH, M. Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. **RSC Advances**. v.39, p.30801-30818. 2015.

ALCOCER, S.; PICOS, A.; URIBE, A. R.; PÉREZ, T.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. Comparative study for degradation of industrial dyes by electrochemical advanced oxidation processes with BDD anode in a laboratory stirred tank reactor. **Chemosphere**, v. 205, p. 682–689, 2018.

ALDERETE, B. L.; DA SILVA, J.; GODOI, R.; DA SILVA, F. R.; TAFFAREL, S. R.; DA SILVA, L. P.; GARCIA, A. L. H.; MITTEREGGER JÚNIOR, H.; DE AMORIM, H. L. N.; PICADA, J. N. Evaluation of toxicity and mutagenicity of a synthetic effluent containing azo dye after advanced oxidation process treatment. **Chemosphere**. v. 263, p. 128291. 2021.

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. **Revista Ambiente e Água**. v.11, 2016.

ARROYO-GÓMEZ, J. J.; TONCÓN-LEAL, C. F.; SANTOS, A. J.; MORENO, M. S.; SAPAG, K.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Fe/SBA-15: Characterization and its application to a heterogeneous solar photo-Fenton process in order to decolorize and mineralize an azo dye. **Materials Letters: X**. v. 5, 100034, 2019.

ASCÓN, E. A. A. Elimination of chemical oxygen demand from domestic residual water by electrocoagulation with aluminum and iron electrodes. **Revista Ambiente & Água** v. 13, n. 5, 2018.

ASHRAF, G. A.; RASOOL, R. T.; HASSAN, M.; ZHANG, L. Enhanced photo Fenton-like activity by effective and stable Al–Sm M-hexaferrite heterogenous catalyst magnetically detachable for methylene blue degradation. **Journal of alloys and compounds**. v. 821, p. 153410, 2020.

BAGAL, M. V.; GOGATE, P. R. Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: A review. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 21, p. 1-14, 2013.

BECERRIL-ESTRADA, V.; ROBLES, I.; MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, C.; GODÍNEZ, L. A. Study of TiO₂/Ti₄O₇ photo-anodes inserted in an activated carbon packed bed cathode: Towards the development of 3D-type photo-electro-Fenton reactors for water treatment. **Electrochimica Acta**. v. 340, 135972, 2020.

BEG, S.; SWAIN, S.; RAHMAN, M.; HASNAIN, M. S.; IMAM, S. S. Application of design of experiments (DoE) in pharmaceutical product and process optimization. **In Pharmaceutical quality by design**. Academic Press, p. 43-64, 2019.

BEHERA, M.; NAYAK, J.; BANERJEE, S.; CHAKRABORTTY, S.; TRIPATHY, S. K. A review on the treatment of textile industry waste effluents towards the development of efficient mitigation strategy: an integrated system design approach. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 9, p. 105277, 2021.

BELALCÁZAR-SALDARRIAGA, A.; PRATO-GARCIA, D.; VASQUEZ-MEDRANO, R. Photo-Fenton processes in raceway reactors: Technical, economic, and environmental implications during treatment of colored wastewaters. **Journal of Cleaner Production**. v. 182, p. 818-829, 2018.

BELAL, R. M.; ZAYED, M. A.; EL-SHERIF, R. M.; GHANY, N. A. A. Advanced electrochemical degradation of basic yellow 28 textile dye using IrO₂/Ti meshed electrode in different supporting electrolytes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 882, p. 114979. 2021.

BELDJOUDI, S.; KOUACHI, K.; BOUROUINA-BACHA, S.; LAFAYE, G.; SOUALAH, A. Kinetic study of methyl Orange decolorization by the Fenton process based on fractional factorial design. Reaction Kinetics, **Mechanisms and Catalysis**. v. 130, p. 1123-1140, 2020.

BILICI, Z.; SALEH, M.; YABALAK, E.; KHATAEE, A.; DIZGE, N. The effect of different types of AOPs supported by hydrogen peroxide on the decolorization of methylene blue and viscose fibers dyeing wastewater. **Water Science and Technology**. v. 85, n. 1, p. 77-89, 2021.

BOUSALAH, D.; ZAZOUA, H.; BOUDJEMAA, A.; BENMOUNAH, A.; BACHARI, K. Degradation of Indigotine food dye by Fenton and photo-Fenton processes. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**. p. 1-14, 2020.

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

BRILLAS, E. A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies, **Chemosphere**. v. 250, p. 126198, 2020.

BRITO, G. F. S.; OLIVEIRA, R.; GRISOLIA, C. K.; GUIRRA, L. S.; WEBER, I. T.; ALMEIDA, F. V. Evaluation of advanced oxidative processes in biodiesel wastewater treatment. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**. v.375, p.85-90. 2019.

BUSS, M. V.; RIBEIRO, E. F.; SCHNEIDER, I. A. H.; MENEZES, J. C. S. S. Tratamento dos efluentes de uma lavanderia industrial: Avaliação da capacidade de diferentes processos de tratamento. **Revista de Engenharia Civil IMED**. v.2, p.2-10. 2015.

CAVALCANTI, V. O. M.; SANTANA, R. M. R.; NEVES, N. S. C S.; DE LUCENA, A. L. A., DE OLIVEIRA, M. A. S.; DO NASCIMENTO, G. E.; NAPOLEÃO, D. C. Treatment of the drugs atenolol and propranolol by advanced oxidation processes, a kinetic approach, toxicity effects on seeds, and chromatographic analysis. **Chemical Papers**. v. 75, p. 4391–4403, 2021.

CHAN, K. H.; CHU, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. **Chemosphere**. v. 51, n. 4, p. 305-311, 2003.

CHARAMBA, L. V. C.; DA ROCHA SANTANA, R. M.; DO NASCIMENTO, G. E.; CHARAMBA, B. V. C.; DE MOURA, M. C.; COELHO, L. C. B. B.; OLIVEIRA, J. G. C.; DUARTE, M. M. M. B.; NAPOLEÃO, D. C. Application of the advanced oxidative process on the degradation of the green leaf and purple açai food dyes with kinetic monitoring and artificial neural network modelling. **Water Science and Technology**. v. 78, n. 5, p. 1094-1103, 2018.

CAVALCANTI, V. O. M.; SANTANA, R. M. R.; NEVES, N. S. C. S.; LUCENA, A. L. A.; OLIVEIRA, M. A. S.; NASCIMENTO, G. E.; NAPOLEÃO, D. C. Treatment of the drugs atenolol and propranolol by advanced oxidation processes, a kinetic approach, toxicity effects on seeds, and chromatographic analysis. **Chemical Papers**. v. 75, p. 4391-4403. 2021.

CHEN, F.; TANG, D.; WANG, Y.; LI, T.; MA, J. Integration of homogeneous and heterogeneous advanced oxidation processes: Confined iron dancing with cyclodextrin Polymer. **Chemosphere**. 2020.

COSTA, F. M.; CAMPOS, J. C.; FONSECA, F. V.; BILA, D. M. Tratamento de lixiviados de aterros de resíduos sólidos utilizando processos Fenton e foto-Fenton Solar. **Revista Ambiente e Água**. v.10, n.1. 2015.

CORNEJO, O. M., ORTIZ, M., AGUILAR, Z. G., NAVA, J. L. Degradation of Acid Violet 19 textile dye by electro-peroxone in a laboratory flow plant. **Chemosphere**. v. 271, p. 129804. 2021.

DAGHRIR, R.; DROGUI, P.; TSHIBANGU, J.; DELEGAN, N.; EL KHAKANI, M. A. Electrochemical treatment of domestic wastewater using boron-doped diamond and nanostructured amorphous carbon electrodes. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 21, n. 10, p. 6578-6589, 2014.

DALARI, B. L. S. K.; GIROLETTI, C. L.; DALRI-CECATO, L.; DOMINGOS, D. G.; HASSEMER, M. E. N. Application of heterogeneous photo-Fenton process using chitosan beads for textile wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 8, n. 4, p. 103893. 2020.

DARVISHMOTEVALLI, M.; ZAREI, A.; MORADNIA, M.; NOORISEPEHR, M.; MOHAMMADI, H. Optimization of saline wastewater treatment using electrochemical oxidation process: Prediction by RSM method. **MethodsX**, 6. p. 1101-1113, 2019.

DEHGHANI, M.; SHAHSAVANI, S.; JAMSHIDI, F.; SHAMSEDINI, N. (2020). Comparison the efficiency of Fenton and Photo-fenton processes for the removal of Reactive red 198 Dye from the aqueous solution. **Iranian Journal of Health, Safety and Environment**. v. 6 n.4, p. 1336-1342, 2019.

FAJARDO, A. S.; SECA, H. F.; MARTINS, R. C.; CORCEIRO, V. N.; FREITAS, I. F.; QUINTA-FERREIRA, M. E.; QUINTA-FERREIRA, R. M. Electrochemical oxidation of phenolic wastewaters using a batch-stirred reactor with NaCl electrolyte and Ti/RuO₂ anodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.785, p.180–189. 2017.

GANIYU, S. O.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; OTURAN, M. A. Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: Advances on formation and detection of reactive species and mechanisms. **Current Opinion in Electrochemical**. v. 27, p. 100678, 2021.

GANZENKO, O.; HUGUENOT, D.; HULLEBUSCH, E. D. VAN.; ESPOSITO, G.; OTURAN, M. A. Electrochemical advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment: a review of the combined approaches. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 21, p.8493–8524. 2014.

GARCIA-SEGURA, S.; BRILLAS, E. Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry**. v.31, p. 1-35, 2017.

GERBER, M. D.; JUNIOR, A. S. V.; CALDAS, J. S.; CORCINI, C. D.; JUNIOR, T. L.; CORRÊA, L. B.; CORRÊA, E. K. Toxicity evaluation of parboiled rice effluent using sperm quality of zebrafish as bioindicator. **Ecological Indicators**. v.61, p.214-218. 2015.

GILPAVAS, E., DOBROSZ-GOMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M. Á. Optimization of solar-driven photo-electro-Fenton process for the treatment of textile industrial wastewater. **Journal of water process engineering**. v. 24, p. 49-55, 2018.

GISI, S.; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; NOTARNICOLA, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**. v.9, p.10-40. 2016.

GOKKUS, O. Oxidative degradation of basic black 3 by electro-generated Fenton's reagent using carbon fiber cathode. *Clean Technology Policy*. v. 18, p. 1525-1534, 2016.

GOROZABEL-MENDOZA, M. L.; ZAMBRANO-INTRIAGO, L. A.; BAQUERIZO-CRESPO, R. J.; GILER-MOLINA, J. M.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M. Degradation of Blue 1 and Yellow 6 Dyes in Binary Mixture Using Photo-Fenton/Sunlight System: Optimization by Factorial Designs. **Water, Air, & Soil Pollution**. v. 32, n.12, p. 1-10. 2021.

HE, Y.; SUTTON, N. B.; RIJNAARTS, H. H. H.; LANGENHOFF, A. A. M. Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO₂ photocatalysis under simulated solar irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.182, p.132-141, 2016.

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.

JIANG, B.; LIU, X.; XU, X.; ZHANG, Y. X. Double-shell Fe₂O₃ hollow box-like structure for enhanced photo-Fenton degradation of malachite green dye. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v.112, p.209-215. 2017.

KARAÇALI, A.; MUÑOZ-MORALES, M.; KALKAN, S.; KORBAHTI, B. K.; SAEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. A comparison of the electrolysis of soil washing wastes with active and non-active electrodes. **Chemosphere**, v.225, p. 19-26, 2019.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v.6, p.4676-4697. 2018.

KAUR, P.; KUSHWAHA, J. P.; SANGAL, V. K. Electrocatalytic oxidative treatment of real textile wastewater in continuous reactor: degradation pathway and disposability study. **Journal of hazardous materials**. v. 346, p. 242-252. 2018.

KECHAGIAS, J. D.; ASLANI, K. E.; FOUNTAS, N. A.; VAXEVANIDIS, N. M.; MANOLAKOS, D. E. A comparative investigation of Taguchi and full factorial design for machinability prediction in turning of a titanium alloy. **Measurement**. v. 151, p. 107213, 2020.

KHARE, P.; PATEL, R. K.; SHARAN, S.; SHANKAR, R. (2021). Recent trends in advanced oxidation process for treatment of recalcitrant industrial effluents. **In Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants**. Elsevier. p. 137-160, 2021.

KISHOR, R.; PURCHASE, D.; SARATALE, G. D.; SARATALE, R. G.; FERREIRA, L. F. R.; BILAL, M.; CHANDRA, R.; BHARAGAVA, R. N. Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.9, p. 105012, 2021.

KULEYIN, A.; GOK, A.; AKBAL, F. Treatment of textile industry wastewater by electro-Fenton process using graphite electrodes in batch and continuous mode. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 9, p. 104782, 2020.

LAGHRIB, F.; BAKASSE, M.; LAHRICH, S.; EL MHAMMEDI, M. A. Advanced oxidation processes: photo-electro-Fenton remediation process for wastewater contaminated by organic azo dyes. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**. v. 101, n. 15, p. 2947-2962, 2021.

LI, J.; LI, Y.; XIONG, Z.; YAO, G.; LAI, B. The electrochemical advanced oxidation processes coupling of oxidants for organic pollutants degradation: mini-review. **Chinese Chemical Letters**. v.30, n. 12, p. 2139-2146 2019.

LIMA, V. N.; RODRIGUES, C. S.; MADEIRA, L. M. Simultaneous treatment of toluene-containing gas waste and industrial wastewater by the Fenton process. **Science of The Total Environment**. v. 749, p. 141497, 2020.

LU, H.; YU, Y.; ZHOU, Y.; XING, F. A quantitative evaluation method for wastewater toxicity based on a microbial fuel cell. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v.183, 2019.

MADHAV, S.; AHAMAD, A.; SINGH, P.; MISHRA, P. K. A review of textile industry: Wet processing, environmental impacts, and effluent treatment methods. **Environmental Quality Management**. v. 27, n.3, p.31-41, 2018.

MALEKI, A.; HAMESADEGHI, U.; DARAEI, H.; HAYATI, B.; NAJAFI, F.; MCKAY, G.; REZAEI, R. Amine functionalized multi-walled carbon nanotubes: Single and binary systems for high capacity dye removal. **Chemical Engineering Journal**. v.313, p.826–835. 2017.

MARTINEZ-HUITLE, C.A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.87, p. 105-145, 2009.

MATAVOS-ARAMYAN, S.; MOUSSAVI, MOHSEN. Advances in Fenton and Fenton Based Oxidation Processes for Industrial Effluent Contaminants Control-A Review. **International Journal of Environmental Sciences & Natural Resources**. v.2, n.4, p. 1-18, 2017.

MAZIVILA, S. J.; RICARDO, I. A.; LEITÃO, J. M. M.; SILVA, J. C. G. E. A review on advanced oxidation processes: From classical to new perspectives coupled to two- and multi-way calibration strategies to monitor degradation of contaminants in environmental samples. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**. v.24, e00072, 2019.

MENEZES, O.; BRITO, R.; HALLWASS, F.; FLORÊNCIO, L.; KATO, M. T.; GAVAZZA, S. Coupling intermittent micro-aeration to anaerobic digestion improves tetra-azo dye Direct Black 22 treatment in sequencing batch reactors. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 146, p. 369-378, 2019.

MOLLAH, M. Y.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J. A.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D. L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of hazardous materials**. v. 114, p. 199-210, 2004.

MORAES, N. F.; SANTANA, R. M.; GOMES, R. K.; JÚNIOR, S. G. S.; DE LUCENA, A. L.; ZAIDAN, L. E.; NAPOLEÃO, D. C. Performance verification of different advanced oxidation processes in the degradation of the dye acid violet 17: reaction kinetics, toxicity and degradation prediction by artificial neural networks. **Chemical Papers**. v. 75 n. 2, p. 539-552, 2020.

MOREIRA, F. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P.; Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.202, p.217-261. 2017.

MOUSAVI, S. A.; VASSEGHIAN, Y.; BAHADORI, A. Evaluate the performance of Fenton process for the removal of methylene blue from aqueous solution: experimental, neural network modeling and optimization. **Environmental Progress & Sustainable Energy**. v. 39, n. 2, 2020.

NIDHEESH, P. V.; ZHOU, M.; OTURAN, M. A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**. v.197, p.210-227. 2018.

OLIVEIRA, M. A. S.; NEVES, N. S. D. C. S.; SANTANA, R. M. R.; DE LUCENA, A. L. A.; ZAIDAN, L. E. M. C.; CAVALCANTI, V. D. O. M.; SILVA, G. L.; NAPOLEÃO, D. C. Employment of advanced oxidation processes in the degradation of a textile dye mixture: evaluation of reaction parameters, kinetic study, toxicity and modeling by artificial neural networks. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**. v. 25, p. 12, 2021.

ORTIZ, I.; RIVERO, M. J.; MARGALLO, M. Advanced oxidative and catalytic processes. **Sustainable Water and Wastewater**. p. 161-201, 2019.

PAN, Y.; WANG, Y.; ZHOU, A.; WANG, A.; WU, Z.; LV, X. L.; ZHANG, K.; ZHU, T. Removal of azo dye in an up-flow membrane-less bioelectrochemical system integrated with bio-contact oxidation reactor. **Chemical Engineering Journal**. v.326, p.454-461. 2017.

PAPADOPOULOS, K. P.; ARGYRIOU, R.; ECONOMOU, C. N.; CHARALAMPOUS, N. DAILIANIS, S.; TATOULIS, T. I.; TEKERLEKOPOULOU, A. G.; VAYENAS, D. V. Treatment of printing ink wastewater using electrocoagulation. **Journal of Environmental Management**. v.237, p. 442-448. 2019.

PARSA, J. B.; REZAEI, M.; SOLEYMANI, A. R. Electrochemical oxidation of an azo dye in aqueous media investigation of operational parameters and kinetics. **Journal of hazardous materials**. v. 168, p. 997-1003, 2009.

PAVITHRA, K. G.; KUMAR, P. S.; JAIKUMAR, V.; RAJAN, P. S. Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v.75, p.1-19, 2019.

PEREIRA, L. A.; ALMEIDA, D. A. L.; COUTO, A. B.; FERREIRA, N. G. Titanium dioxide/oxidized carbon fiber electrodes electrochemically produced and their influences on Brilliant Green dye degradation. **Materials Research Bulletin**. v. 122, 110642, 2020.

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

PHOON, B. L.; ONG, C. C.; SAHEED, M. S. M.; SHOW, P. L.; CHANG, J. S.; LING, T. C.; LAM, S. S.; JUAN, J. C. Conventional and emerging technologies for removal of antibiotics from wastewater. **Journal of hazardous materials**. v. 400, p. 122961, 2020.

POURAN, S. R.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W. Review on the advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v.21, p. 53-69, 2014.

RAMIREZ-PEREDA, B.; ÁLVAREZ-GALLEGOS, A.; BUSTOS-TERRONES, Y. A.; SILVA-MARTÍNEZ, S.; HERNÁNDEZ-PÉREZ, A. Effective Electro-Fenton Treatment for a Real Textile Effluent: A Case Study. **Journal of Water Process Engineering**. v. 37, p. 101434, 2020.

RAMOS, M. D. N.; SANTANA, C. S.; VELLOSO, C. C. V.; DA SILVA, A. H. M.; MAGALHÃES, F.; AGUIAR, A. A review on the treatment of textile industry effluents through Fenton processes. **Process Safety and Environmental Protection**. v.155, p. 366-386, 2021.

ROSTAMIZADEH, M.; JAFARIZAD, A.; GHARIBIAN, S. High efficient decolorization of Reactive Red 120 azo dye over reusable Fe-ZSM-5 nanocatalyst in Electro-Fenton reaction. **Separation and Purification Technology**. v.192, p.340-347, 2017.

RUEDA-MÁRQUEZ, J. J.; LEVCHUK, I.; MANZANO, M.; SILLANPAA, M. Toxicity reduction of industrial and municipal wastewater by advanced oxidation processes (photo-Fenton, UV-C/H₂O₂, Eletro-Fenton and galvanic Fenton): A review. **Catalysts**. v. 612, n. 10, 2020.

SALAZAR, R.; GALLARDO-ARRIAZA, J.; VIDAL, J.; RIVERA-VERA, C.; TOLEDONEIRA, C.; SANDOVAL, M. A.; CORNEJO-PONCE, L.; THIAM, A. Treatment of industrial textile wastewater by the solar photoelectro-Fenton process: Influence of solar radiation and applied current. **Solar Energy**. v. 190, p. 82-91, 2019.

SANDOVAL, A; HERNÁNDEZ-VENTURA, C; KLIMOVA, T. E. Titanate nanotubes for removal of methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis. **Fuel**. v.198, p.22-30, 2016.

SANGEETHA, T.; MUTHUKUMAR, M. Influence of electrode material and electrode distance on bioelectricity production from sago-processing wastewater using microbial fuel cell. **Environmental Progress & Sustainable Energy**. v. 32, n2, p. 390-395, 2013.

SANTANA, R. M. R.; NAPOLEÃO, D. C.; SANTOS, S. G.; GOMES, R. K. M.; MORAES, N. F. S.; ZAIDAN, L. E. M. C.; ELIHIMAS, D. R. M.; NASCIMENTO, G. E.; DUARTE, M. M. M. B. Photo-Fenton process under sunlight irradiation for textile wastewater degradation: monitoring of residual hydrogen peroxide by spectrophotometric method and modeling artificial neural network models to predict treatment. **Chemical Paper**, v. 75, p. 2305-2316, 2021.

SANTOS, M. M. M.; SILVA, T. D.; LUCENA, A. L. A.; NAPOLEÃO, C. D.; DUARTE, M. M. M. B. 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, p. 35, 2020.

SANTOS, R. F.; RAMLOW, H.; DOLZAN, N.; MACHADO, R. A. F.; DE AGUIAR, C. R. L.; MARANGONI, C. Influence of different textile fibers on characterization of dyeing wastewater and final effluent. **Environmental monitoring and assessment**. v. 190, n.11, p. 1-12, 2018.

SANTOS JÚNIOR, S. G.; SANTANA, R. M. R.; GOMES, R. K. M.; MORAES, N. F. S.; SILVA, P. M.; PAIVA, P. M. G.; LUCENA, A. L. A.; NASCIMENTO, G. E.; NAPOLEÃO, D. C. Treatment of persistent organic pollutants in led reactor using ferrous sulfate and iron waste for Fenton process. **Environmental Engineering & Management Journal**. v. 20, n.6, p. 883-893. 2021.

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

SHANMUGAM, B. K.; VARDHAN, H.; RAJ, M. G.; KAZA, M.; SAH, R.; HANUMANTHAPPA, H. Application of fractional factorial design for evaluating the separation performance of the screening machine. **International Journal of Coal Preparation and Utilization**. p. 1-11, 2021.

SHARMA, J.; SHARMA, S.; SONI, V. Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review. **Regional Studies in Marine Science**. p. 101802, 2021.

SILVA, L. G. M.; MOREIRA, F. C.; CECHINEL, M. A. P.; MAZUR, L. P.; SOUZA, A. A. U.; SOUZA, S. M. A. G. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Integration of Fenton's reaction based processes in textile wastewater treatment as a strategy for water reuse. **Journal of Environmental Management**. v. 272, 111082, 2020.

SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; OTURAN, M.A.; RODRIGO, M.A.; PANIZZA, M. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. **Environmental Science Pollution Research**. v.21, p.8336-8367. 2014.

SOLOMON, D.; KIFLIE, Z.; VAN HULLE, S. Using Box–Behnken experimental design to optimize the degradation of Basic Blue 41 dye by Fenton reaction. **International Journal of Industrial Chemistry**. v. 11, n. 1, p. 43-53, 2020.

SOUZA, K. V., PERALTA-ZAMORA, P., ZAWADZKI, S. F. Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton. **Química Nova**. v. 31, n.5, 2008.

SOUZA, Z. S. B.; SILVA, M. P.; FRAGA, T. J. M.; SOBRINHO, M. A. M. A comparative study of photo-Fenton process assisted by natural *sunlight*, UV-A, or visible LED light irradiation for degradation of real textile wastewater: factorial designs, kinetics, cost assessment, and phytotoxicity studies. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 28, n. 19, p. 23912-23928, 2021.

SPERLING, M, V. **Introdução à qualidade de águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte, MG: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 1995.

SUHAN, M. B. K.; SHUCHI, S. B.; ANIS, A.; HAQUE, Z.; ISLAM, M. S. Comparative degradation study of remazol black B dye using electro-coagulation and electro-Fenton process: Kinetics and cost analysis. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**. v. 14, p. 100335, 2020.

THOR, S. H.; HO, L. N.; ONG, S. A.; ABIDIN, C. Z. A.; HEAH, C. Y.; NORDIN, N.; ONG, Y.; YAP, K. L. Discovering the roles of electrode distance and configuration in dye degradation and electricity generation in photocatalytic fuel cell integrated electro-Fenton process. **Separation and Purification Technology**. v. 278, p. 119652, 2021.

TITCHOU, F. E.; ZAZOU, H.; AFANGA, H.; EL GAAYDA, J.; AKBOUR, R. A.; HAMDANI, M.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton process for the removal of Direct Red 23 using BDD anode in chloride and sulfate media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 897, p. 115560, 2021.

TITCHOU, F. E.; ZAZOU, H.; AFANGA, H.; AKBOUR, R. A.; HAMDANI, M.; OTURAN, M. A. Comparative study of the removal of direct red 23 by anodic oxidation, electro-Fenton, photo-anodic oxidation and photoelectro-Fenton in chloride and sulfate media. **Environmental Research**. v. 204, p. 112353. 2022.

TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIAK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Science of The Total Environment**. v. 717, p. 137222, 2020.

TRELLU, C.; PÉCHAUD, Y.; OTURAN, N.; MOUSSET, E.; HUGUENOT, D.; D.VAN HULLEBUSCH, E.; ESPOSITO, G.; OTURAN, M. A. Comparative study on the removal of humic acids from drinking water by anodic oxidation and electro-Fenton processes: Mineralization efficiency and modelling. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.194, p.32-41, 2016.

TRIGUEROS, D. E. G.; MODENES, A. N.; DE SOUZA, P. S. C.; DE PAULI, A. R.; DE SOUZA, A. R.; ESPINOZA-QUINONES, F. R.; BORBA, F. H. Statistical optimization of the photo-Fenton operational parameters with in situ ferrioxalate induction in the treatment of textile effluent. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 385, p. 112095, 2019.

VASCONCELOS, V. M; SOUZA, F. L; GUARALDO, T. T; MIGLIORINI, F. L; BALDAN, M. R; FERREIRA, N. G; LANZA, M. R. V. Oxidação Eletroquímica Dos Corantes Reativos Preto 5 E Azul 19 Utilizando Um Eletrodo De Diamante Dopado Com Boro Não Comercial. **Química nova**. v.39, p. 1051-1058. 2016.

WANG, N.; ZHENG, T.; ZHANG, G.; WANG, P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 4, p. 762-787, 2015.

YAO, Y.; TENG, G.; YANG, Y.; REN, B.; CUI, L. Electrochemical degradation of neutral red on PbO₂/α-Al₂O₃ composite electrodes: Electrode characterization, by products and degradation mechanism. **Separation and Purification Technology**. v.227, 2019.

YASEEN, D. A.; SCHOLZ, M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. **International journal of environmental science and technology**. v. 16, n. 2, p. 1193-1226, 2019.

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, p. 182-186, 2012.

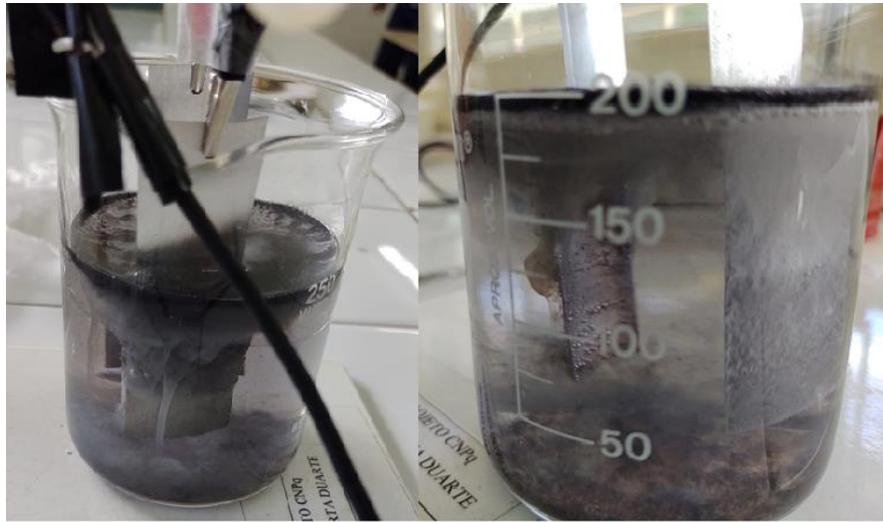
APÊNDICE A

Apêndice A: Eletrodos de alumínio após tratamento



APÊNDICE B

Apêndice B: Eletrocoagulação utilizando o par de eletrodo Al-Al



APÊNDICE C

Apêndice C: Eletrocoagulação utilizando o par de eletrodo Gr-Al

